ИЗДАТЕЛЬСТВО •ХИМИЯ•
МОСКВА 1970

А·П·КРЕШКОВ

ОСНОВЫ

теоретические основы качественный анализ

АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

качественный и количественный анализ

■

издание третье (переработанное)

■

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

УДК 543(075.8)
К 80

Крешков А. П. **Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ.** Инд. 2-5-5.

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

В книге изложены общие теоретические основы аналитической химии, теория, методы и техника качественного анализа неорганических веществ, содержащих наряду с обычными химическими элементами также некоторые редкие и рассеянные элементы.

Особенное внимание в книге уделено описанию техники химического эксперимента, разбору условий проведения реакций, методам разделения и обнаружения катионов и анионов, а также методам идентификации различных природных и технических объектов и обнаружения в них микропримесей.

В книге содержится 472 стр., 32 таблицы и 71 рисунок.

861415

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
УЧЕБНАЯ БИБЛИОТЕКА
ГОСУНИВЕРСИТЕТ

2-5-5
15-70

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к первому изданию 11
Предисловие ко второму изданию 13
Предисловие к третьему изданию 15

Введение 17

§ 1. Анализ и синтез 17
§ 2. Предмет аналитической химии 18
§ 3. Развитие аналитической химии 19
§ 4. Качественный и количественный анализ 21

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава I. **Применение закона действия масс в аналитической химии** 23

А. Равновесия в растворах 23

§ 1. Влияние среды на состояние ионов в растворах 23
§ 2. Обратимые и необратимые аналитические реакции 24
§ 3. Направление аналитических реакций; правила обменного разложения 26
§ 4. Закон действия масс и следствие из него 29
§ 5. Границы применимости закона действия масс 32
§ 6. Сильные и слабые электролиты 32
§ 7. Активность 34
§ 8. Коэффициент активности и ионная сила 36

Б. Равновесия в водных растворах (в гомогенных системах) 38

§ 9. Гомогенные и гетерогенные системы 38
§ 10. Ионное произведение воды 39
§ 11. Ионы гидроксония 40
§ 12. Равновесие H^+- и OH^--ионов в водных растворах; понятие о pH . . . 41
§ 13. Равновесие в водных растворах слабых электролитов 43
§ 14. Влияние сильных кислот или сильных оснований на степень электролитической диссоциации слабых электролитов 46
§ 15. Приближенные формулы для расчета $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных растворах кислот и оснований 46

В. Равновесия в буферных растворах 47

§ 16. Буферные растворы 47
§ 17. Применение буферных растворов в химическом анализе 50

Г. Равновесия в растворах гидролизующихся солей 51

§ 18. Теоретические основы гидролиза 51
§ 19. Механизм гидролитического расщепления 54
§ 20. Подавление и усиление гидролиза солей 57

Д. Равновесия в водных растворах типично амфотерных электролитов 59

§ 21. Поведение амфотерных гидроокисей в водных растворах 59
§ 22. Константы электролитической диссоциации амфотерных гидроокисей . 62

Е. Равновесия в системах: осадок — насыщенный раствор 64

§ 23. Осаждение как один из основных методов химического анализа . . . 64
§ 24. Произведение растворимости 67
§ 25. Произведение активностей 68
§ 26. Вычисление растворимости электролитов в воде по величине произведения растворимости 69
§ 27. Влияние различных факторов на растворимость малорастворимых электролитов 70

Ж. Основы теории образования и разложения комплексных соединений, применяемых в аналитической химии 71

§ 28. Характеристика комплексных соединений, имеющих значение в химическом анализе 71
§ 29. Квантовомеханические представления о строении комплексов 73
§ 30. Равновесия в растворах комплексных соединений 75
§ 31. Константы нестойкости комплексов 76
§ 32. Внутрикомплексные соединения 79
§ 33. Методы разложения и образования комплексов, применяемых в аналитической химии 80
§ 34. Применение метода комплексообразования в химическом анализе . . 81

Глава II. **Теоретические основы окислительно-восстановительных реакций, применяемых в аналитической химии** 84

§ 1. Окисление — восстановление как один из основных методов химического анализа 84
§ 2. Направление реакций окисления — восстановления 91
§ 3. Окислительно-восстановительные потенциалы 94
§ 4. Зависимость между величинами окислительно-восстановительных потенциалов и условиями, в которых протекают реакции окисления — восстановления 99
§ 5. Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов 101
§ 6. Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов с учетом коэффициентов активностей 102

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

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

А. Методы качественного анализа 104

§ 1. Обнаружение отдельных элементов 104
§ 2. Анализ мокрым и сухим путем 108
§ 3. Химические и физические методы качественного анализа 109
§ 4. Макро-, полумикро- и микрометоды 110
§ 5. Капельный анализ 114
§ 6. Микрокристаллоскопический анализ 116
§ 7. Метод растирания порошков 116
§ 8. Методы анализа, основанные на нагревании и сплавлении веществ . . 117
§ 9. Спектральный качественный анализ 118
§ 10. Хроматографический метод анализа 120
§ 11. Кинетические методы анализа 125

Б. Условия выполнения качественных реакций 126

§ 12. Специфичность и чувствительность реакций 126
§ 13. Максимальная чувствительность аналитических реактивов 129
§ 14. Способы повышения чувствительности реакций 130
§ 15. Маскировка мешающих ионов 133
§ 16. Определение pH среды 133
§ 17. Регулирование pH среды в процессе аналитических определений . . . 135

В. Реактивы 136
§ 18. Понятие о химических реактивах 136
§ 19. Концентрация применяемых реактивов 137
§ 20. Техника пользования реактивами 138

Г. Посуда и приборы, применяемые в качественном анализе 140
§ 21. Химическая посуда 140
§ 22. Приборы 142

Д. Аналитические группы 144
§ 23. Дробный и систематический анализ 144
§ 24. Аналитическая классификация катионов 145
§ 25. Сводные таблицы действия реактивов на катионы и анионы 147

Е. Периодический закон Д. И. Менделеева и аналитическая классификация ионов 147
§ 26. Значение периодического закона в аналитической химии 147
§ 27. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева как классификация атомов по их строению 148
§ 28. Зависимость некоторых химических свойств элементов от положения их в периодической системе Д. И. Менделеева 153
§ 29. Растворимость химических соединений в связи с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева 156
§ 30. Открытие новых аналитических реакций 157
§ 31. Аналитические группы и периодическая система элементов Д. И. Менделеева 158

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КАТИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ КАТИОНОВ

Глава IV. **Первая аналитическая группа катионов** 159
§ 1. Характеристика первой аналитической группы катионов 159
§ 2. Общие реакции катионов первой аналитической группы 159

Реакции катионов 1-й подгруппы 166
§ 3. Обнаружение NH_4^+-ионов 166
§ 4. Методы разложения и удаления солей аммония 167
§ 5. Обнаружение K^+-ионов 170
§ 6. Обнаружение Rb^+-ионов 173
§ 7. Обнаружение Cs^+-ионов 174
§ 8. Анализ смеси катионов первой подгруппы (NH_4^+, K^+, Rb^+ и Cs^+) . . . 174

Реакции катионов 2-й подгруппы 174
§ 9. Обнаружение Li^+-ионов 174
§ 10. Обнаружение Na^+-ионов 176
§ 11. Обнаружение Mg^{++}-ионов 177
§ 12. Обзор действия реактивов на катионы первой аналитической группы 182
§ 13. Анализ смеси катионов второй подгруппы (Li^+, Na^+, Mg^{++}) 182
§ 14. Анализ смеси NH_4^+-, Na^+-, K^+-, Mg^{++}-ионов 183
§ 15. Анализ смеси NH_4^+-, K^+-, Rb^+-, Cs^+-, Li^+-, Na^+-, Mg^{++}-ионов 188

Глава V. **Вторая аналитическая группа катионов** 189
§ 1. Характеристика второй аналитической группы катионов 189
§ 2. Общие реакции катионов второй аналитической группы 189
§ 3. Обнаружение Ca^{++}-ионов 194
§ 4. Обнаружение Sr^{++}-ионов 197
§ 5. Обнаружение Ba^{++}-ионов 198
§ 6. Обзор действия реактивов на катионы второй аналитической группы 202
§ 7. Основы теории осаждения катионов второй аналитической группы групповым реактивом — карбонатом аммония 202
§ 8. Систематический ход анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп 208

§ 9. Систематический ход анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп в присутствии SO_4^{--}-ионов 212
§ 10. Теоретические основы перевода сульфатов катионов второй аналитической группы в карбонаты 213

Глава VI. **Третья аналитическая группа катионов** 216

§ 1. Характеристика третьей аналитической группы катионов 216
§ 2. Общие реакции катионов третьей аналитической группы 217
§ 3. Обнаружение Be^{++}-ионов 224
§ 4. Обнаружение Al^{+++}-ионов 224
§ 5. Обнаружение ионов титана (IV) 227
§ 6. Обнаружение Cr^{+++}-ионов 227
§ 7. Обнаружение Mn^{++}-ионов 229
§ 8. Обнаружение Fe^{+++}-ионов 232
§ 9. Обнаружение Fe^{++}-ионов 234
§ 10. Обнаружение Co^{++}-ионов 235
§ 11. Обнаружение Ni^{++}-ионов 236
§ 12. Обнаружение Zn^{++}-ионов 238
§ 13. Обнаружение ионов циркония (IV) 240
§ 14. Обнаружение UO_2^{++}-ионов 241
§ 15. Обзор действия реактивов на катионы третьей аналитической группы 248
§ 16. Использование коллоидных систем в химическом анализе 248
§ 17. Основы теории осаждения катионов третьей аналитической группы групповым реактивом — сульфидом аммония 248
§ 18. Теоретические основы применения органических реактивов в качественном анализе неорганических веществ 255
§ 19. Методы разделения некоторых катионов третьей аналитической группы 261
§ 20. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы 262
§ 21. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп 270
§ 22. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп в присутствии PO_4^{---}-ионов 271

Глава VII. **Четвертая аналитическая группа катионов** 276

§ 1. Характеристика четвертой аналитической группы катионов 276
§ 2. Общие реакции катионов четвертой аналитической группы 278

Реакции катионов первой подгруппы (подгруппы меди) 286

§ 3. Обнаружение Hg^{++}-ионов 286
§ 4. Обнаружение Cu^{++}-ионов 287
§ 5. Обнаружение Cd^{++}-ионов 289
§ 6. Обнаружение Bi^{+++}-ионов 291

Реакции ионов второй подгруппы (подгруппы мышьяка) 292

§ 7. Обнаружение ионов мышьяка (III) 292
§ 8. Обнаружение ионов мышьяка (V) 293
§ 9. Общие реакции обнаружения As^{III} и As^{V} 294
§ 10. Обнаружение ионов сурьмы (III) 296
§ 11. Обнаружение ионов сурьмы (V) 297
§ 12. Общие реакции обнаружения Sb^{III} и Sb^{V} 297
§ 13. Обнаружение ионов олова (II) 298
§ 14. Обнаружение ионов олова (IV) 298
§ 15. Общие реакции обнаружения ионов олова (II) и олова (IV) 299
§ 16. Отделение ионов олова от других ионов четвертой аналитической группы 299
§ 17. Обнаружение ионов германия (IV) 299
§ 18. Отделение ионов германия от других ионов четвертой аналитической группы 300
§ 19. Обзор действия реактивов на катионы четвертой аналитической группы 300
§ 20. Основы теории осаждения сульфидов катионов четвертой аналитической группы групповым реактивом — сероводородом 301
§ 21. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы 310

Глава VIII. **Пятая аналитическая группа катионов (группа серебра)** 321

§ 1. Характеристика пятой аналитической группы катионов 321
§ 2. Общие реакции катионов пятой аналитической группы 321
§ 3. Обнаружение Ag^+-ионов 322
§ 4. Обнаружение $[Hg_2]^{++}$-ионов 324
§ 5. Обнаружение Pb^{++}-ионов 325
§ 6. Обзор действия реактивов на катионы пятой аналитической группы 328
§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы 328

Глава IX. **Анализ смеси ионов всех пяти аналитических групп** 330

§ 1. Сероводородный метод анализа 330
§ 2. Недостатки сероводородного метода анализа 334
§ 3. Ошибки, возникающие при анализе смеси ионов пяти аналитических групп 335
§ 4. Бессероводородные методы анализа 339

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АНИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ АНИОНОВ

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

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

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

§ 1. Характеристика первой группы анионов 345
§ 2. Реакции анионов первой группы 345
§ 3. Обнаружение Cl^--ионов 350
§ 4. Обнаружение Br^--ионов 353
§ 5. Обнаружение I^--ионов 355
§ 6. Обнаружение CN^--ионов 358
§ 7. Обнаружение SCN^--ионов 359
§ 8. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{=\,=}$-ионов 361
§ 9. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{-\,-\,-}$-ионов 362
§ 10. Обнаружение NO_3^--ионов 363
§ 11. Обнаружение NO_2^--ионов 366
§ 12. Обнаружение S^{--}-ионов 369
§ 13. Обнаружение CH_3COO^--ионов 371
§ 14. Обнаружение BrO_3^--ионов 372
§ 15. Обнаружение ClO_3^--ионов 372
§ 16. Обнаружение ClO_4^--ионов 373
§ 17. Обзор действия реактивов на анионы первой группы 376

Методы анализа некоторых смесей анионов 376

§ 18. Анализы смеси Cl^--, Br^-- и I^--ионов 376
§ 19. Анализ смеси Cl^--, Br^--, I^-- и SCN^--ионов 378
§ 20. Анализ смеси Cl^--, ClO_3^-- и ClO_4^--ионов 379
§ 21. Анализ смеси NO_2^-- и NO_3^--ионов 379
§ 22. Анализ смеси анионов первой группы (Cl^-, Br^-, I^-, S^{--}, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-) 380

Глава XII. **Вторая аналитическая группа анионов** 386

§ 1. Характеристика второй группы анионов 386
§ 2. Общие реакции анионов второй группы 386
§ 3. Обнаружение SO_3^{--}-ионов 388
§ 4. Обнаружение $S_2O_3^{--}$-ионов 391
§ 5. Обнаружение $S_2O_3^{--}$-ионов в присутствии SO_3^{--}-ионов 393
§ 6. Обнаружение SO_4^{--}-ионов 394

§ 7. Обнаружение CO_3^{--}-ионов 395
§ 8. Обнаружение CO_3^{--}-ионов в присутствии SO_3^{--}- и $S_2O_3^{--}$-ионов 396
§ 9. Обнаружение PO_4^{---}-ионов 396
§ 10. Обнаружение CrO_4^{--}-ионов 399
§ 11. Обнаружение AsO_3^{---}-ионов 401
§ 12. Обнаружение AsO_4^{---}-ионов 401
§ 13. Обнаружение BO_2^-- и BO_3^{---}-ионов 401
§ 14. Обнаружение SiO_3^{--}-ионов 403
§ 15. Обнаружение F^--ионов 405
§ 16. Обнаружение $C_2O_4^{--}$-ионов 406
§ 17. Обнаружение VO_3^--ионов 407
§ 18. Обнаружение MoO_4^{--}-ионов 409
§ 19. Обнаружение WO_4^{--}-ионов 410
§ 20. Обзор действия реактивов на анионы второй группы 411

Методы анализа некоторых смесей анионов 411

§ 21. Анализ смеси AsO_3^{---}-, AsO_4^{---}-, PO_4^{---}- и BO_3^{---}-ионов 411
§ 22. Анализ смеси SO_3^{--}-, SO_4^{--}-, $S_2O_3^{--}$- и CO_3^{--}-ионов 417
§ 23. Анализ смеси VO_3^--, MoO_4^{--}- и WO_4^{--}-ионов 418
§ 24. Анализ смеси анионов второй группы (SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--}, PO_4^{---}, AsO_3^{---}, AsO_4^{---}, CO_3^{--}, SiO_3^{--}) 419
§ 25. Анализ смеси анионов первой и второй групп 424

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

§ 1. Подготовка вещества к анализу 429
§ 2. Предварительные испытания 429
§ 3. Растворение анализируемого вещества в воде, кислотах и щелочах . . 433
§ 4. Переведение в растворимое состояние веществ, нерастворимых в воде, кислотах и щелочах 437
§ 5. Анализ неизвестного вещества 438
§ 6. Обнаружение свободных элементов 439
§ 7. Идентифицирование солей и других индивидуальных соединений . . . 440
§ 8. Обнаружение микропримесей 445
§ 9. Анализ сплавов 448
§ 10. Анализ силикатов и алюмосиликатов 450
§ 11. Анализ смеси неорганических веществ 453
§ 12. Экспрессный метод анализа смесей катионов и анионов 455
§ 13. Идентифицирование нерастворимых веществ 457

Литература 458
Предметный указатель 459

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящий учебник предназначен для студентов технологических институтов и составлен применительно к программе по аналитической химии для технологических специальностей высших учебных заведений, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования РСФСР. В методическом отношении он отражает многолетний опыт постановки преподавания аналитической химии в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева.

В книге кратко излагаются основы аналитической химии, определяющие минимум знаний, который должен получить студент. Подробные сведения из области аналитической химии, непрерывно развивающейся в связи с прогрессом химической науки и производства, студент получит из лекционного курса, излагаемого на основе опыта и достижений, сложившихся в каждом втузе научных школ и направлений.

Учебник состоит из двух книг. Качественный анализ излагается в первой книге, количественный — во второй. Общие вопросы теории, являющиеся основой аналитической химии как науки, излагаются в первой книге. Теоретические вопросы, относящиеся непосредственно к качественному или к количественному анализу, рассматриваются при изложении соответствующих разделов курса.

В первой книге описываются макро-, микро-, полумикрометоды, а также хроматографические, люминесцентный и некоторые другие методы анализа. Наряду с описанием реакций катионов и анионов, которые обычно рассматриваются в учебниках по качественному анализу, приводится описание реакций и методов разделения наиболее важных редких и рассеянных элементов (лития, рубидия, цезия, бериллия, титана, циркония, тория, урана, германия, ванадия, вольфрама, молибдена и др.), которые изучаются студентами только некоторых специальностей. Однако материал учебника расположен таким образом, что при необходимости описание упомянутых элементов может быть выпущено без особого ущерба для изложения основного курса.

Во второй книге излагаются основы весового и объемного химического анализа, а также дается понятие о физических и физико-химических методах анализа (электромеханических, спектроскопических, хроматографических, радиометрических и др.), нашедших широкое приме-

нение в практике научно-исследовательских и заводских лабораторий. При изучении количественного анализа рассматриваются также основы теории и практики методов титрования в неводных растворах, приобретших большое значение в различных областях науки, промышленности и новой техники.

Особое внимание в учебнике уделено описанию техники химического эксперимента, разбору условий проведения реакций, методикам определения, правилам и способам расчетов.

Практические работы, помещенные в учебнике, являются примерными. Тип и число заданий и последовательность их выполнения можно варьировать в соответствии со специальностями данного втуза.

В конце каждой книги помещены списки использованной авторами и рекомендуемой студентам литературы.

В составлении учебника приняли участие доценты, кандидаты химических наук: С. С. Вильборг, написавшая главу III второй книги «Методы окисления — восстановления», Ю. Я. Михайленко, написавший главу VIII второй книги «Спектральные методы анализа», А. Н. Яровенко, написавшая совместно с автором книги главу V второй книги «Основы весового анализа».

Автор считает приятным долгом поблагодарить своих сотрудников, принявших то или иное участие при подготовке рукописи к печати, и выразить глубокую благодарность коллективу кафедры аналитической химии Ленинградского технологического института им. Ленсовета и профессору, доктору химических наук Н. П. Комарю, сделавшим много ценных замечаний при просмотре рукописи.

А. П. КРЕШКОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

При подготовке второго издания учебника перед автором стояла довольно трудная задача ответить на многочисленные пожелания рецензентов. Основная причина возникавших затруднений обусловливалась резким противоречием между возросшим за последнее время значением аналитической химии в науке, промышленности и технике, вызывающим обоснованные требования рецензентов расширить некоторые из разделов учебника, с одной стороны, и резким снижением в учебных планах времени, отводимого на этот предмет, — с другой стороны.

Стараясь не выходить за рамки учебной программы, автор подверг учебник существенной переработке. Произведены некоторые сокращения за счет исключения наименее важных сведений. Теоретические и практические разделы учебника дополнены новыми литературными данными, отражающими достижения современной химической науки. Впервые в учебнике представлены безбюреточные методы титрования, приведены понятия о кинетических методах анализа, описаны методы разделения, концентрирования, обнаружения и определения ультрамалых количеств примесей в особо чистых веществах и т. п.

Крупным шрифтом набран текст, отвечающий минимуму сведений, требуемых для усвоения курса, предусмотренного программой. Мелким шрифтом напечатан дополнительный материал, гармонически связывающий в методическом отношении все разделы учебника.

В целях развития у студентов навыков самостоятельной работы со справочной литературой из учебника изъяты все справочные таблицы приложения, которые студенты должны научиться находить, пользуясь рекомендуемой справочной литературой.

В составлении 2-го издания учебника приняли участие доцент А. Н. Яровенко, написавшая совместно с автором главу V второй книги, и старший преподаватель Е. К. Крешкова, написавшая совместно с автором главу III второй книги.

В заключении автор считает своим приятным долгом выразить всем коллективам кафедр аналитической химии и всем товарищам, приславшим свои отзывы об учебнике, глубокую благодарность за весьма ценные замечания и пожелания. Особую признательность автор выражает коллективам кафедр аналитической химии Казанского химико-техноло-

гического института, Московского института тонкой химической технологии, Московского технологического института мясо-молочной промышленности, Ярославского технологического института, Харьковского и Горьковского политехнических институтов, Ленинградского, Ростовского, Саратовского и Уральского университетов; академику КазССР М. Т. Козловскому, профессорам А. И. Бусеву, М. Х. Карапетянцу, П. Н. Коваленко, К. Н. Мочалову, И. С. Мустафину, К. М. Ольшановой, В. И. Тихомирову, Ф. И. Тришину и доцентам Ф. К. Баеву, В. Ф. Баркозскому, Д. В. Безуглому, В. В. Васильеву, Н. И. Витальской, З. М. Графовой, С. И. Дракину, И. П. Ефимову, М. Н. Зверевой, Р. Н. Новикову, И. Л. Орестову, А. А. Соболевой, Т. А. Худяковой, А. И. Черкесову.

Автор также выражает глубокую благодарность всем своим ученикам и сотрудникам кафедры аналитической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева, принимавшим то или иное участие в подготовке рукописи к печати.

Все замечания, способствующие дальнейшему совершенствованию учебника, автор примет с благодарностью.

АВТОР

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Аналитическая химия как наука о методах химического анализа является одной из основных общехимических (а в ряде высших учебных заведений и профилирующих) учебных дисциплин, изучаемых студентами химических и химико-технологических вузов и факультетов. Она играет огромную воспитательную роль в процессе подготовки молодых специалистов. Будущий химик или инженер технолог-химик начинает формироваться при изучении аналитической химии, составляющей для него наряду с другими химическими и общенаучными дисциплинами фундамент материалистического мировоззрения и прочное основание для специальных знаний.

С давних пор, по традиции, аналитической химии в учебных планах отводилось место вслед за курсом неорганической химии. Поэтому аналитическая химия являлась как бы естественным продолжением курса неорганической химии. Это обстоятельство накладывало особый отпечаток на программу аналитической химии, представлявшей собой теорию и практику так называемых классических (качественного, весового и объемного) методов анализа неорганических соединений. Все к этому привыкли, и раньше это оправдывалось многими обстоятельствами.

В настоящее время теория и практика аналитической химии претерпели существенное изменение. Современную аналитическую химию нельзя изучать на основе только неорганической химии. В связи с широким применением органических реагентов, используемых для обнаружения и количественного определения многих неорганических и органических веществ, а также применяемых в виде стандартных (титрованных) растворов (например, комплексонов), индикаторов, экстрагентов, соосадителей, ионообменных смол, органических растворителей и т. п., аналитическую химию необходимо изучать не только на базе неорганической, но и органической химии.

С другой стороны, современная аналитическая химия испытывает сильное влияние экспериментальной физики и физической химии. Мощное развитие этих наук, чрезвычайное разнообразие и точность их методов изучения материи все больше изменяет основное направление развития аналитической химии. Для решения задач химического анализа в различных областях промышленности, науки и новой техники весьма

широко используются физические и физико-химические (инструментальные) методы, именно вследствие этого они составляют одну из неотъемлемых частей аналитической химии и изучаются в курсе аналитической химии.

Вот почему подготовлен третий том настоящего учебника. В первой книге излагаются общие теоретические основы аналитической химии и качественный анализ; во второй — количественный анализ (объемный и весовой); в третьей — физико-химические (инструментальные) методы анализа (электрохимические, спектральные, хроматографические, радиометрические и др.), а также методы определения редких элементов и титрование неводных растворов.

При подготовке третьего издания учебника автор столкнулся с рядом трудностей. Наиболее сложно было ответить на просьбы читателей, высказавших пожелания ввести в учебник дополнения. Стремясь не выходить за рамки учебной программы, автор сделал все от него зависящее и подверг учебник существенной переработке. Первая книга «Качественный анализ» сокращена. Вместе с тем в нее наряду с сероводородным методом анализа катионов введен бессероводородный метод, разработанный и апробированный на кафедре аналитической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вторая книга «Количественный анализ» несколько расширена, в нее внесено много новых материалов. Приведено описание некоторых новых методов анализа, расширены вопросы теории; переработан раздел, посвященный анализу силикатов; дано представление об автоматических методах титрования; описаны способы статистической математической обработки результатов анализа; рассмотрены некоторые вопросы теории строения вещества и теории химической связи в химико-аналитическом аспекте; особое внимание уделено уточнению формулировок, определений и отдельных положений.

В составлении 3-го издания учебника приняли участие доцент А. Н. Яровенко и старший преподаватель Е. К. Крешкова, написавшие совместно с автором главу V второй книги; глава III второй книги также написана Е. К. Крешковой совместно с автором книги.

Пользуясь случаем, автор выражает глубокую благодарность за существенную консультативную помощь профессорам Е. М. Александровой, Н. А. Фигуровскому и доценту Н. А. Каверину и всем своим ученикам и сотрудникам за весьма ценные замечания.

АВТОР

КНИГА С ГЛУБОКИМ УВАЖЕНИЕМ ПОСВЯЩАЕТСЯ СВЕТЛОЙ ПАМЯТИ ДОРОГОГО УЧИТЕЛЯ ЗАСЛУЖЕННОГО ДЕЯТЕЛЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ РСФСР, ПРОФЕССОРА, ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК ЯКОВА ИВАНОВИЧА МИХАЙЛЕНКО

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Анализ и синтез

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

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

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

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

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

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

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

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

Очень часто о составе исследуемого вещества можно судить, не прибегая к его разложению. Так, по спектру паров металлов устанавливают состав сплава; процентное содержание H_2SO_4 в технической серной кислоте устанавливают по ее плотности; по электропроводности известковой воды определяют содержание в ней $Ca(OH)_2$; по интенсивности окраски раствора роданида железа, сравниваемой с окраской эталонного раствора, определяют содержание ионов железа (III) в исследуемом растворе и т. д.

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

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

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

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

§ 2. Предмет аналитической химии

Аналитической химией называют науку о методах анализа вещества.

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

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

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

Аналитическая химия теоретически обосновывает методы качественного и количественного анализа, с помощью которых можно судить о качественном составе вещества и устанавливать количественные соотношения элементов и химических соединений данного вещества. В задачи аналитической химии в широком смысле этого слова входит развитие теории всех химических и физико-химических методов анализа и операций, с которыми приходится иметь дело в процессе научного обоснования, разработки, совершенствования и повседневного выполнения разнообразных методов анализа.

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

вещества, а аналитическую химию — как науку об измерении химической формы движения материи*.

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

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

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

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

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

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

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

§ 3. Развитие аналитической химии

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

Первоначально химические методы анализа сводились к качественному анализу рудных и нерудных ископаемых и некоторых веществ, получаемых искусственным путем. Лишь впоследствии начали развиваться методы количественного анализа. Сначала количественный анализ служил целям пробирного искусства, состоявшего в определении

* Н. П. Комарь, Зав. лаб., 29, 1052 (1963).

содержания и степени чистоты (пробы) золота и серебра. По мере совершенствования количественный анализ стал применяться для определения состава солей, кислот, оснований и органических веществ.

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

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

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

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

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

В настоящее время аналитические лаборатории оборудованы новейшей инструментальной техникой, позволяющей быстро и точно, а в ряде случаев автоматически и на расстоянии определять не только главные компоненты анализируемых веществ, но и ничтожные следы примесей. В практику внедрены точнейшие методы разделения, выделения, иден-

тификации и определения разнообразнейших соединений и химических элементов. Широкое применение в химическом анализе получили высокочувствительные органические реактивы, которые впервые применили русские ученые М. А. Ильинский (1856—1941) и Л. А. Чугаев (1873—1922), а также органические растворители, используемые в аналитической практике для анализа разнообразных веществ в неводных растворах. Разработаны новые методы микро- и ультрамикроанализа неорганических веществ, имеющие особо важное значение в производстве полупроводников и элементов и соединений сверхвысокой чистоты (И. П. Алимарин, И. М. Коренман и др.).

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

§ 4. Качественный и количественный анализ

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

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

Качественный химический анализ большей частью основывается на превращении анализируемого вещества в какое-нибудь новое соединение, обладающее характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, кристаллической или аморфной структурой, специфическим запахом и т. п. Химическое превращение, происходящее при этом, называют *качественной аналитической реакцией*, а вещества, вызывающие это превращение, называют *реактивами* (реагентами).

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

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

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

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

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

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

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

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

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

Общие теоретические основы аналитической химии

ГЛАВА I

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

§ 1. Влияние среды на состояние ионов в растворах

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

Ниже приведены примеры влияния среды на состояние некоторых ионов:

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

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

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

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

В водной среде

вместо $H^+ - H^+(H_2O)$ или H_3O^+; вместо $Zn^{++} - Zn(H_2O)_4^{++}$;

вместо $Al^{+++} - Al(H_2O)_6^{+++}$; вместо $Cr^{+++} - Cr(H_2O)_6^{+++}$

В среде аммиака

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

В среде безводной уксусной кислоты

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

В среде безводной серной кислоты

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

В среде хлористоводородной кислоты

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

Однако обычно пользуются более упрощенными формулами.

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

§ 2. Обратимые и необратимые аналитические реакции

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

А. Л. Лавуазье (1743—1794).

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

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

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

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

Подобные реакции называют *обратимыми* и выражают следующим образом:

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

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

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

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

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

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

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

$$NH_4OH + HCl \rightleftarrows NH_4Cl + HOH$$

или

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

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

зарождается и все время противостоит ему обратный процесс гидролиза:

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

или

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

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

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

или

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

гидролиз

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

или

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

нейтрализация

Поэтому указанные реакции пишут со знаком обратимости «⇄»:

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

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

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

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

§ 3. Направление аналитических реакций; правила обменного разложения

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

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

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

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

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

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows \downarrow\mathbf{BaSO_4} + 2HCl$$

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

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

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

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

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

или в ионной форме

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

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

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

С. А. Аррениус (1859—1927).

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

или в ионной форме

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

$$\rightleftarrows \mathbf{CH_3COOH} + OH^-$$

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

в) Если из пришедших в соприкосновение ионов могут образоваться малорастворимые соединения, то реакция идет в

сторону образования этих малорастворимых соединений практически до конца, например:

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

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

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

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

или в ионной форме

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

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

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

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

Здесь направляют реакцию слабо диссоциирующие молекулы $Hg(CN)_2$ (в левую сторону) и комплексы $[Hg(CN)_4]^{--}$ (в правую сторону).

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

В настоящее время правила Бертолле — Михайленко формулируют следующим образом.

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

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

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow \downarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

или в ионной форме

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

б) Реакции, идущие с образованием газов. К числу газообразных веществ, образующихся в процессе аналитических реакций, относятся H_2, H_2S, H_2Te, H_2Se, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, GeH_4, CH_4, SiH_4, SiF_4, NO, CO, CO_2 и некоторые другие.

Я. И. Михайленко (1864—1943).

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

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

или в ионной форме

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

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

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

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

или в ионной форме

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

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

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

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

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

или в ионной форме

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

д) Реакции, идущие в сторону образования комплексных ионов, типа CO_3^{--}, HCO_3^-, SO_4^{--}, HSO_4^-, CrO_4^{--}, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{--}$, SiO_3^{--}, PO_4^{---}, HPO_4^{--}, $H_2PO_4^-$, AsO_4^{---}, $HAsO_4^{--}$, $H_2AsO_4^-$, NO_2^-, NO_3^-, OH^- и др. В настоящее время по ряду соображений сложные ионы типа NO_3^-, SO_4^{--}, PO_4^{---} и т. п. рассматриваются как комплексные ионы. Например:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Образование ионов аммония в водном растворе можно представить уравнением:

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

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

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

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

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

§ 4. Закон действия масс и следствие из него

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

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

* Е. К. Астахова, К. В. Астахов, ЖФХ, **36**, 2570 (1962).

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

Истинную скорость (v) реакции в данный момент рассматривают как производную от концентрации по времени:

$$v = \frac{dC}{dt}$$

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

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

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

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

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

Химическое равновесие. Для обратимой реакции

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

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

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

где K_1 — коэффициент пропорциональности (константа скорости), зависящий от природы реагирующих веществ, температуры и давления;
[A] и [B] — молярные концентрации веществ A и B.

Н. Н. Бекетов (1827—1911).

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

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

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

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

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

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

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

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

откуда

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[D] [E]}{[A] [B]} = K$$

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

Константа равновесия реакции представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакций

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

и меняется с изменением температуры и давления.

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

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

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

Например, если константа равновесия реакции, выражаемой уравнением

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

равна 10^{-6}, т. е. согласно закону действия масс

$$\frac{[D] [E]}{[A] [B]} = 10^{-6}$$

то это означает, что произведение равновесных концентраций продуктов реакции в 1 000 000 раз меньше произведения концентраций

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

исходных продуктов реакции. Следовательно, равновесие сдвинуто в левую сторону, т. е. указанная выше реакция протекает справа налево.

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

Для реакции:

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

уравнение, выражающее константу равновесия, представляют следующим образом:

$$\frac{[D]^d\,[E]^e}{[A]^a\,[B]^b} = K \qquad (1)$$

т. е. коэффициенты молекулярных соотношений стехиометрического уравнения становятся показателями степени величин концентраций.

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

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

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

§ 5. Границы применимости закона действия масс

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

В большинстве случаев реальные растворы дают отклонения от законов для идеальных растворов, так же как это наблюдается и в отношении идеальных и реальных газов. Поэтому при использовании закона действия масс получаются лишь приближенные результаты, но для практических целей в ряде случаев такая точность достаточна.

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

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

§ 6. Сильные и слабые электролиты

Различают *сильные* и *слабые электролиты*. Сильные электролиты в растворах практически диссоциированы полностью. К этой группе электролитов относится большинство солей, щелочей и сильных кислот. К слабым электролитам принадлежат слабые кислоты и слабые основания и некоторые соли: хлорид ртути (II), цианид ртути (II), роданид железа (III), иодид кадмия. Растворы сильных электролитов при больших концентрациях обладают значительной электропроводностью, при-

чем она с разбавлением растворов возрастает незначительно. Растворы слабых электролитов при больших концентрациях отличаются незначительной электропроводностью, сильно увеличивающейся при разбавлении растворов.

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

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

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

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

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

Межионные силы. Под действием межионных сил вокруг каждого свободно движущегося иона группируются, располагаясь симметрично, другие ионы, заряженные обратным знаком, образуя так называемую ионную атмосферу, или ионное облако, замедляющее движение иона в растворе.

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

Ионы, подвижность которых ослаблена силами межионного притяжения, проявляют в растворах пониженную химическую активность. Это вызывает отклонения в поведении сильных электролитов от классической формы закона действия масс.

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

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

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

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

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

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

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

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

Подобно тому как свойства реального газа при низких давлениях приближаются к свойствам газа идеального, так и свойства растворов сильных электролитов при большом разбавлении приближаются к свойствам идеальных растворов.

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

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

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

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

§ 7. Активность

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

Эта величина введена для учета взаимного притяжения ионов, взаимодействия растворенного вещества с растворителем и других явлений,

изменяющих подвижность ионов и не учитываемых теорией электролитической диссоциации.

Активность для бесконечно разбавленных растворов равна концентрации:

$$a = C$$

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

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

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

$$a = Cf$$

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

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

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

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

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

$$\frac{a_D a_E}{a_A a_B} = K \qquad (2)$$

или, если подставить значения $a = Cf$:

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

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

$$K_{Kt_2An_3} = \frac{a^2_{Kt^{+++}} a^3_{An^{--}}}{a_{Kt_2An_3}}$$

При этом константы электролитической диссоциации, определяемые с помощью активностей, называют *истинными* или *термодинамическими константами электролитической диссоциации*.

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

Значения коэффициентов активности некоторых ионов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Приближенные значения средних коэффициентов активности f при разной ионной силе μ раствора

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

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

§ 8. Коэффициент активности и ионная сила

Коэффициент активности ионов зависит не только от концентрации данного электролита в растворе, но и от концентрации посторонних ионов, присутствующих в этом растворе. Мерой электрического взаимодействия между всеми ионами в растворе является так называемая *ионная сила*, величина которой зависит от концентрации и зарядов всех ионов, присутствующих в растворе.

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

$$\mu = \frac{1}{2}\left([\mathrm{Kt}]\, z_{\mathrm{Kt}}^2 + [\mathrm{An}]\, z_{\mathrm{An}}^2 + \ldots\right) \qquad (3)$$

где [Kt], [An] — концентрации ионов Kt, An, *г-ион/л*;
z_{Kt}, z_{An} — заряды ионов.

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

$$\frac{1}{2}\Sigma C_i z_i^2$$

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

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

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

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

С увеличением ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается. Однако, достигнув определенного минимального значения,

коэффициент активности при дальнейшем увеличении ионной силы возрастает.

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

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

где z — заряд иона.

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

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

$$[Kt^+] = [An^-] = C_{мол}$$

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

$$\mu = \frac{1}{2}\cdot 2C_{мол} = C \tag{5}$$

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

Для электролитов указанного типа

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\mu = \frac{aCl^2 + bCm^2}{2} \tag{12а}$$

C — молярная концентрация раствора электролита.

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

$$\mu = \frac{2C3^2 + 3C2^2}{2} = 15C$$

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

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

Решение. На основании формулы (3) вычисляем величину μ:

$$\mu = \frac{1}{2}\left([Ca^{++}]\cdot 2^2 + [Cl^-]\cdot 1^2 + [Na^+]\cdot 1^2 + [SO_4^{--}]\cdot 2^2\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\left(0{,}01\cdot 2^2 + 2\cdot 0{,}01\cdot 1^2 + 2\cdot 0{,}1\cdot 1^2 + 0{,}1\cdot 2^2\right) = 0{,}33$$

Пользуясь формулой (7), получаем тот же результат

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

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

Решение. На основании формулы (3) вычисляем величину ионной силы раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}\left([NH_4^+] \cdot 1^2 + [Fe^{+++}] \cdot 3^2 + [SO_4^{--}] \cdot 2^2\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\left[0{,}001\,(2 \cdot 1^2 + 2 \cdot 3^2 + 4 \cdot 2^2)\right] = \frac{1}{2}\,(0{,}001 \cdot 36) = 0{,}018 \approx 0{,}02$$

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

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

Следовательно

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

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

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

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

Решение. На основании формулы (3) вычисляем величину ионной силы раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}\left([Fe^{+++}] \cdot 3^2 + [SO_4^{--}] \cdot 2^2\right) = \frac{1}{2}\left[0{,}001\,(2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 2^2)\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\,(0{,}001 \cdot 30) = 0{,}015$$

На основании формулы (4) вычисляем коэффициенты активности:

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

$$f_{Fe^{+++}} \approx 28$$

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

$$f_{SO_4^{--}} \approx 0{,}57$$

Следовательно

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

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

Б. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ (В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ)

§ 9. Гомогенные и гетерогенные системы

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

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

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

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

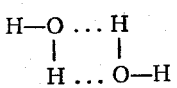
§ 10. Ионное произведение воды

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

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

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

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



Молекулы H_2O подвергаются электролитической диссоциации:

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

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

Применив закон действия масс, получим

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \qquad (13)$$

где K_{H_2O} — константа электролитической диссоциации воды.

Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды равна:

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

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

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

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

здесь C_{H_2O} — величина постоянная.

Вычислив, сколько молей воды * в 1 *л* (~1000 *г*) ее:

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

* 18,015 — молекулярный вес воды.

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

$$C_{H_2O} = 55{,}5 \text{ моль/л}$$

Подставив это значение в выражение закона действия масс, получим:

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

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

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

Ионное произведение воды остается постоянным в водных растворах кислот, щелочей, солей или других соединений. При повышении температуры эта величина сильно возрастает.

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

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

$$\frac{55{,}5 \cdot 10^7 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 55{,}5 \cdot 10^7$$

молекул H_2O электролитически диссоциирует только одна молекула.

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

§ 11. Ионы гидроксония

Как уже говорилось ранее (см. § 1), растворение вещества сопровождается образованием сольватов.

Ион водорода H^+ в силу присущих ему свойств связывается в растворах с молекулами растворителей и образует положительные комплексные ионы. В водных растворах он образует ион $H_2O \cdot H^+$, т. е. H_3O^+ — ион гидроксония; в среде жидкого аммиака — ион $NH_3 \cdot H^+$, т. е. NH_4^+ — ион аммония; в среде пиридина —$C_5H_5N \cdot H^+$ — ион пиридиния, в среде безводной уксусной кислоты —$CH_3COOH_2^+$— ион ацетония и т. д. Поэтому диссоциация воды протекает согласно уравнениям:

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

или

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

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

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

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

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

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

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

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}\ \textit{г-ион/л}$$

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

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

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ \textit{г-ион/л}$$

Для кислых растворов справедливо условие:

$$[H^+] > [OH^-];\quad [H^+] > 10^{-7}\ \textit{г-ион/л};\qquad [OH^-] < 10^{-7}\ \textit{г-ион/л}$$

а для щелочных растворов:

$$[H^+] < [OH^-];\quad [H^+] < 10^{-7}\ \textit{г-ион/л};\qquad [OH^-] > 10^{-7}\ \textit{г-ион/л}$$

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

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}\ \textit{г-ион/л}$$

Следует иметь в виду, что в водных растворах различных веществ независимо от их природы и характера всегда сосуществуют два взаимоотрицающие друг друга начала: носители кислых свойств — ионы водорода и носители основных свойств — ионы гидроксила. Например, H^+-ионы существуют не только в водных растворах кислот, но и в водных растворах оснований; OH^--ионы имеются не только в водных растворах оснований, но и в водных растворах кислот. В процессе самых разнообразных реакций (нейтрализации — гидролиза, окисления — восстановления, осаждения — растворения и др.) $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных растворах могут меняться в широких пределах вследствие либо нейтрализации H^+- или OH^-- ионов, либо их образования, но всегда и неизменно при 20—25° С произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксила составляет величину, равную ионному произведению воды, т. е. 10^{-14}.

Так, реакция $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$ сопровождается понижением концентрации OH^--ионов, а реакция $Cu^{++} + H_2S \rightarrow \downarrow CuS + 2H^+$ — повышением концентрации H^+-ионов.

Концентрация ионов водорода нередко обусловливает направление и оптимальные условия протекания химических реакций, поэтому

контроль за состоянием среды в процессе химико-аналитических превращений имеет огромное значение в аналитической химии.

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

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

$$pH = -\lg [H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]} \tag{15}$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \tag{16}$$

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

Соответственно

$$pOH = -\lg [OH^-] = \lg \frac{1}{[OH^-]} = -\lg 10^{-7} = 7 \tag{17}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \tag{18}$$

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

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

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

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

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

$$pH + pOH = 14 \tag{19}$$

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

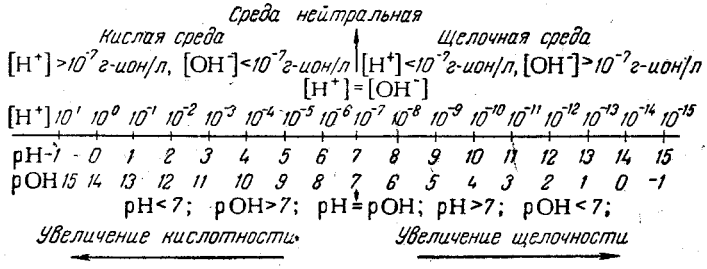


Рис. 1. Зависимость среды раствора от величины $[H^+]$ и pH.

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

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

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

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

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

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

Решение. Исходя из выражения

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

получим:

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

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

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

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

В водных растворах, в которых равновесные концентрации ионов водорода или гидроксила могут составлять большие величины (например, в водных растворах кислот и оснований), ионное произведение воды должно выражаться формулой:

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K'_W \tag{20}$$

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

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

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

$$[H^+][OH^-] = \frac{K'_W}{f_{H^+} f_{OH^-}} = \frac{K'_W}{f_1^2}$$

Следовательно,

$$K_W = \frac{K'_W}{f_{H^+} f_{OH^-}} = \frac{K'_W}{f_1^2} \tag{21}$$

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

f_1 — среднее значение коэффициента активности.

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

Уравнение (21) показывает, что в водных растворах электролитов значение K_W может изменяться в зависимости от величины ионной силы раствора.

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

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

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

§ 13. Равновесие в водных растворах слабых электролитов

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

Например, константа электролитической диссоциации:

а) для одноосновной кислоты

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

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

б) для двухосновной кислоты

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\alpha = \frac{C_{дис}}{C_{общ}} \qquad (22)$$

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

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

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

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

На основании закона действия масс можно написать:

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn} \qquad (23)$$

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

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

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

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

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

Подставив эти значения в уравнение (23), получим:

$$\frac{\alpha C_{общ} \alpha C_{общ}}{C_{общ} - \alpha C_{общ}} = K_{HAn}; \qquad \frac{\alpha^2 C_{общ}}{1-\alpha} = K_{HAn} \qquad (24)$$

Уравнение (24) представляет собой выражение *закона разбавления*, который устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией.

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

Если константа электролитической диссоциации известна, то, решая уравнение (24), можно вычислить α в растворе данного электролита:

$$\alpha = \frac{-K_{HAn} \pm \sqrt{K_{HAn}^2 + 4K_{HAn}C_{общ}}}{2C_{общ}} \qquad (25)$$

Уравнение (24) сильно упрощается для не сильно разбавленных слабых электролитов, для которых степень электролитической диссоциации α очень мала. Чем слабее электролит, тем меньше величина $1 - \alpha$ отличается от единицы. Для такого случая на основании уравнения (24) можно написать

$$\alpha^2 C_{общ} \approx K_{HAn}; \qquad \alpha^2 \approx K_{HAn} \frac{1}{C_{общ}}$$

$$\alpha \approx \sqrt{K_{HAn} \frac{1}{C_{общ}}} \qquad (26)$$

или

$$\alpha \approx \sqrt{K_{HAn} D} \qquad (27)$$

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

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

$$\alpha = \sqrt{K_{HAn} \frac{V}{m}} \qquad (28)$$

Из выведенного уравнения следует:

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

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

Выведенные формулы пригодны только для бинарных электролитов.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 15. Приближенные формулы для расчета $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных растворах кислот и оснований

Для вычисления $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных растворах кислот и оснований можно пользоваться формулами, приведенными в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Приближенные формулы для вычисления $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных растворах кислот и оснований

Электролит	$[H^+]$	$[OH^-]$
Вода	$[H^+] = \sqrt{K_W}$	$[OH^-] = \sqrt{K_W}$
Сильная кислота	$[H^+] \approx C_{HAn}$	$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{K_W}{C_{HAn}}$
Сильное основание	$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{K_W}{C_{KtOH}}$	$[OH^-] \approx C_{KtOH}$
Слабая кислота	$[H^+] = \sqrt{K_{HAn} C_{HAn}}$	$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{K_W}{\sqrt{K_{HAn} C_{HAn}}}$
Слабое основание	$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{K_W}{\sqrt{K_{KtOH} C_{KtOH}}}$	$[OH^-] = \sqrt{K_{KtOH} C_{KtOH}}$

В. РАВНОВЕСИЯ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

§ 16. Буферные растворы

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

$$[H^+] = \frac{2 \cdot 10^{-1} + 10^{-3}}{2} \approx 10^{-1} \text{ г-ион/л}$$

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

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

В смесях водных растворов слабых кислот и их солей, а также в смесях слабых оснований и их солей концентрации ионов водорода и гидроксила зависят не от абсолютных количеств, а от соотношений кислоты или основания и их солей. Это значит, что величина $[H^+]$ в таких смесях не зависит от разбавления смеси. В самом деле, если подобную смесь разбавить в 10 раз, то в 10 раз уменьшится концентрация компонентов смеси, а соотношение кислоты или основания и их солей не изменится и величина $[H^+]$ останется постоянной. Свойство некоторых растворов сохранять неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении, а также, что будет показано ниже, при добавлении к ним больших количеств сильных кислот или щелочей, известно под названием буферного действия (см. книга 2, гл. II, § 5 и сл.).

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

Такими буферными растворами являются следующие смеси: $CH_3COOH + CH_3COONa$, $NH_4OH + NH_4Cl$, $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ и др.

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

Буферные растворы, представляющие собой смеси слабых оснований и их солей, как правило, имеют щелочную реакцию ($pH > 7$). Например, буферная смесь 0,1 *М* раствора NH_4OH + 0,1 *М* раствора NH_4Cl имеет $pH \approx 9,2$.

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

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

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

в растворе битартрата калия:

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

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

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

Вместо израсходованных ионов водорода, вследствие последующей диссоциации кислоты HAn, появляются новые ионы водорода. В результате прежняя концентрация H^+-ионов в буферном растворе восстановится до ее первоначального значения.

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

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

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

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

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

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

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

1) смешаны эквивалентные количества CH_3COONa и HCl:

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

2) кислоты взято больше требуемого эквивалентного количества:

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

Сущность буферного действия

Буферная смесь	Добавляемое вещество	Процессы, происходящие в буферной смеси
$CH_3COOH + CH_3COONa$ (pH 4,7)	H_2O	Соотношение концентраций кислоты и соли $\left(\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}\right)$ не изменяется, следовательно, $[H^+]$ остается постоянной
	HCl	$H^+ + Cl^- + CH_3COO^- \longrightarrow CH_3COOH + Cl^-$, т. е. происходит нейтрализация добавленной кислоты ацетатом натрия, поэтому pH буферного раствора остается постоянным
	KOH	$CH_3COOH + K^+ + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + K^+ + H_2O$, т. е. происходит нейтрализация добавленной щелочи уксусной кислотой, благодаря чему pH буферного раствора не изменяется
$NH_4OH + NH_4Cl$ (pH 9,2)	H_2O	Соотношение концентраций основания и соли при разбавлении буферного раствора не изменяется, pH раствора остается постоянным
	HCl	Происходит нейтрализация добавленной кислоты аммиаком, pH буферного раствора не изменяется
	KOH	Происходит взаимодействие добавленной щелочи с аммонием, сопровождающееся образованием свободного аммиака, благодаря чему pH буферного раствора остается постоянным

3) кислоты взято меньше эквивалентного количества:

$$(1+n)\,CH_3COONa + HCl \longrightarrow \underset{\text{избыток}}{CH_3COOH} + NaCl + nCH_3COONa$$

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

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

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

$$\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}} = 1$$

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

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

(См. книга 2, гл. II, § 5 и сл.).

§ 17. Применение буферных растворов в химическом анализе

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

Приведем некоторые случаи использования их в целях анализа.

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

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

или в ионной форме

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

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

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

Например, Ba^{++}-ионы образуют с хромат-ионами в уксуснокислой среде в присутствии Sr^{++}- и Ca^{++}-ионов осадок $BaCrO_4$, при этом Sr^{++} и Ca^{++} остаются в растворе. Для достижения полноты осаждения $BaCrO_4$ добавляют к исследуемому раствору ацетатную буферную смесь, оказывающую буферное действие в отношении сильных кислот и сильных оснований (см. гл. V, § 5).

Разделение ионов, осаждаемых в виде гидроокисей и оксиацетатов (Ti^{IV}, Zr^{IV}, Th^{IV}, Fe^{III}, Cr^{III}, Al^{III}), от ионов, не осаждаемых в виде указанных соединений, также ведут в ацетатно-буферной среде (см. гл. VI, § 2).

Ацетатно-буферную смесь применяют и для селективного окисления — восстановления I^- в присутствии Br^- и Cl^- (см. гл. XI, § 18).

Аммиачно-аммонийный буферный раствор ($NH_4OH + NH_4Cl$; $pH \approx 9$) применяют при осаждении карбонатов бария, стронция, кальция и отделения их от ионов магния (см. гл. V, § 2); при осаждении сульфидов никеля, кобальта, цинка, марганца, железа (см. гл. VI, § 17), а также при выделении гидроокисей алюминия, хрома, бериллия, титана, циркония, железа (см. гл. VI, § 2) и т. п.

Формиатный буферный раствор ($HCOOH + HCOONa$; $pH \approx 2$) применяют при отделении ионов цинка, осаждаемых в виде ZnS в присутствии ионов кобальта, никеля, марганца, железа, алюминия и хрома (см. гл. VI, § 12).

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

Для успешного применения буферных смесей в целях анализа необходимо помнить о том, что не всякая смесь пригодна для данного анализа. Буферную смесь выбирают в зависимости от ее назначения. Она должна удовлетворять определенному качественному составу, а ее компоненты должны присутствовать в растворе в определенных количествах, так как действие буферных смесей зависит от соотношения концентраций их компонентов.

Г. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ СОЛЕЙ

§ 18. Теоретические основы гидролиза

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

Рассмотрим это явление применительно к водным растворам.

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

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

или

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

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

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

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

или

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

обусловливаемую образованием свободных ионов водорода.

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

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

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

Следует иметь в виду, что явление гидролиза наблюдается и у некоторых других соединений, реагирующих с ионами воды подобно солям (см. ниже).

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

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

$$\alpha_{гидр} = \frac{C_{гидр}}{C_{общ}} \qquad (29)$$

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

Константа гидролиза определяет состояние динамического равновесия, устанавливающегося в растворе данной гидролизующейся соли (см. книга 2, гл. II, § 12 и сл.).

Взаимодействие водородсодержащих соединений с ионами воды. а) Соединения элементов первых групп периодической системы, содержащие водород, взаимодействуют по схеме:

$$KtH + HOH \xrightarrow{nH_2O} \underset{\text{раствор щелочной}}{[Kt(H_2O)_n]^+ + OH^- + H_2\uparrow}$$

Например:

$$NaH + HOH \rightleftarrows Na^+ + H_2\uparrow + OH^-$$
$$Na^+ + nH_2O \rightleftarrows [Na(H_2O)_n]^+$$
$$NaH + HOH + nH_2O \longrightarrow \underset{\text{раствор щелочной}}{[Na(H_2O)_n]^+ + H_2\uparrow + OH^-}$$

б) Соединения элементов последних групп периодической системы взаимодействуют по схеме:

$$HAn + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{раствор кислый}}{H_3O^+ + An^-}$$

Например:

$$HI \rightleftarrows H^+ + I^-$$
$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$
$$HI + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + I^-$$

в) Соединения элементов промежуточных групп периодической системы:

$$RH_4 + 4HOH \longrightarrow \underset{\text{раствор нейтральный}}{R(OH)_4 + 4H_2\uparrow}$$

Например:

$$SiH_4 + 4HOH \longrightarrow Si(OH)_4 \text{ (или } H_4SiO_4) + 4H_2\uparrow$$

Взаимодействие оксисоединений с ионами воды. а) Соединения элементов первых групп периодической системы:

$$Kt_2O + HOH \xrightleftarrows{2nH_2O} \underset{\text{раствор щелочной}}{2[Kt(H_2O)_n]^+ + 2OH^-\uparrow}$$

Например:

$$Na_2O + HOH \xrightleftarrows{2nH_2O} 2[Na(H_2O)_n]^+ + 2OH^-$$

б) Соединения элементов последних групп периодической системы:

$$RO_3 + H_2O \xrightleftharpoons{2H_2O} RO_4^{--} + 2H_3O^+$$

раствор кислый

Например:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$$
$$2H^+ + 2H_2O \rightleftarrows 2H_3O^+$$
$$SO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{--}$$

раствор кислый

в) Кислородные соединения элементов промежуточных групп и IV группы периодической системы, как правило, нерастворимы в воде.

Из изложенного следует, что гидроокиси-, водородсодержащие и оксисоединения элементов первых групп периодической системы проявляют себя в водных растворах как основания, последних — как кислоты, промежуточных — как амфотерные, или нейтральные соединения, обусловливающие соответствующую среду водных растворов — щелочную, кислую или нейтральную в зависимости от превалирования ионов гидроксония или гидроксила.

Взаимодействие с ионами воды галогенангидридов, тиоангидридов, цианидов и т. п. а) Галогенангидриды:

$$SiCl_4 + 4HOH \longrightarrow Si(OH)_4 + 4H^+ + 4Cl^-$$
$$4H^+ + 4H_2O \rightleftarrows 4H_3O^+$$
$$Si(OH)_4 \xrightarrow{-H_2O} H_2SiO_3$$
$$SiCl_4 + 7HOH \longrightarrow H_2SiO_3 + 4H_3O^+ + 4Cl^-$$

раствор кислый

б) Тиоангидриды:

$$P_2S_5 + 8H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 + 5H_2S$$
$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{--}$$
$$HPO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{---}$$
$$6H^+ + 6H_2O \rightleftarrows 6H_3O^+$$
$$P_2S_5 + 14H_2O \longrightarrow 2PO_4^{---} + 6H_3O^+ + 5H_2S$$

раствор кислый

в) Цианиды:

$$Bi(CN)_3 \rightleftarrows Bi^{+++} + 3CN^-$$
$$Bi^{+++} + xH_2O \rightleftarrows [Bi(H_2O)_x]^{+++}$$
$$[Bi(H_2O)_x]^{+++} + 3HOH \rightleftarrows [Bi(H_2O)_x](OH)_3 + 3H^+$$
$$3H^+ + 3CN^- \rightleftarrows 3HCN$$
$$Bi(CN)_3 + 3HOH + xH_2O \longrightarrow [Bi(H_2O)_x](OH)_3 + 3HCN$$

раствор нейтральный

В соответствии с этим соединения бора, алюминия, кремния, углерода, фосфора, висмута и т. п. могут обусловливать различную реакцию водных растворов.

Например:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Поясним это на некоторых примерах.

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

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

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

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

§ 19. Механизм гидролитического расщепления

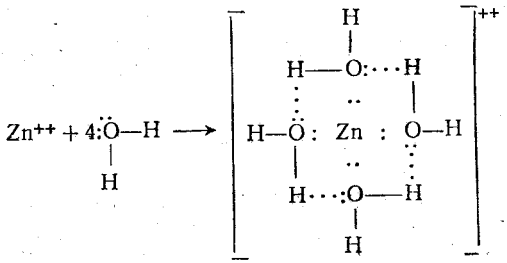
Как видно из приведенных выше примеров, тип и степень гидролиза зависят от различных факторов и прежде всего от химической природы катионов и анионов, образующих соли, и их поляризующего действия, зависящего от заряда и радиуса ионов.

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

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

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

Например:



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

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

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

или точнее

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

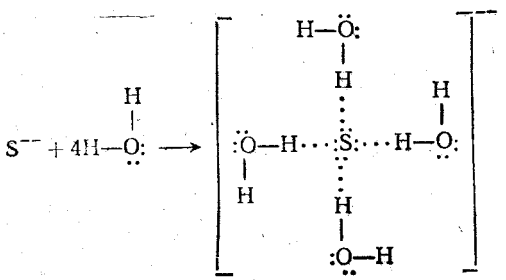
Что же касается высокозарядных положительных ионов, отличающихся сильным поляризующим действием (Si^{IV}, P^V, S^{VI} и пр.), то они реагируют с ионами воды с образованием нерастворимых в воде соединений (H_4SiO_4, H_2SiO_3 и др.) и комплексных ионов типа PO_4^{---}, SO_4^{--} и т. д.:

$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5H^+ + 5Cl^-$$
$$5H^+ + 5H_2O \rightleftarrows 5H_3O^+$$
$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{--}$$

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

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

Например:



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Именно обратимым разложением молекул воды с образованием свободных ионов гидроксония и гидроксила объясняются процессы

гидролитического расщепления рассмотренных выше разнообразных типов ионизирующих соединений.

Значение гидролиза в химическом анализе. Явление гидролиза широко используется в химическом анализе для различных целей.

1. Для обнаружения некоторых ионов, соли которых образуют при гидролизе нерастворимые соединения. Например, хлориды бериллия, висмута и сурьмы легко гидролизуются при разбавлении водой их солянокислых растворов:

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

2. Для разделения ионов. Например, для отделения ионов хрома (III) от ионов алюминия к анализируемому раствору прибавляют избыток щелочи, при этом образуются алюминат (AlO_2^- или AlO_3^{---}) и хромит (CrO_2^- или CrO_3^{---}). При кипячении полученной смеси хромит гидролизуется с образованием осадка $Cr(OH)_3$:

$$CrO_3^{---} + 3HOH \rightleftarrows \underset{[Cr(OH)_3]}{\downarrow \mathbf{H_3CrO_3}} + 3OH^-$$

алюминат-ионы остаются в растворе.

3. Для усиления или ослабления кислотности или щелочности водного раствора. Например, для повышения щелочности (или снижения кислотности) водных растворов к ним добавляют ацетат или карбонат натрия, гидролизующиеся с образованием свободных ионов гидроксила, которые повышают значение pH анализируемого раствора. Так поступают при осаждении ионов бария в виде хромата, действуя бихроматом в присутствии ацетата натрия, гидролизующегося с образованием свободных ионов гидроксила, которые связывают ионы водорода в молекулы воды:

$$2Ba^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows \downarrow \mathbf{2BaCrO_4} + 2H^+$$
$$2CH_3COO^- + 2Na^+ + 2HOH \rightleftarrows 2CH_3COOH + 2Na^+ + 2OH^-$$
$$2H^+ + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O$$
$$\overline{2Ba^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O + 2CH_3COONa \longrightarrow \downarrow \mathbf{2BaCrO_4} + 2CH_3COOH + 2Na^+}$$

Для повышения кислотности (или снижения щелочности) водных растворов к ним добавляют соли аммония сильных кислот (обычно NH_4Cl), гидролизующиеся с образованием свободных ионов водорода, которые понижают значение pH анализируемых растворов. Например, для снижения щелочности раствора алюмината, гидролизующегося с образованием свободных ионов гидроксила, к нему добавляют хлорид аммония, связывающий ионы гидроксила (которые препятствуют полному гидролизу алюмината):

$$AlO_3^{---} + 3HOH \rightleftarrows \downarrow \mathbf{Al(OH)_3} + 3OH^-$$
$$3NH_4^+ + 3OH^- \rightleftarrows 3NH_3\uparrow + 3HOH$$
$$\overline{AlO_3^{---} + 3NH_4^+ \longrightarrow \downarrow \mathbf{Al(OH)_3} + 3NH_3\uparrow}$$

§ 20. Подавление и усиление гидролиза солей

В некоторых случаях явление гидролиза мешает проведению анализа, поэтому необходимо знать способы усиления и подавления гидролиза.

Усилить или подавить гидролиз можно тремя способами:

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

2) изменением концентрации раствора соли;

3) повышением или понижением температуры раствора соли.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

При кипячении растворов Na_3AlO_3 и Na_3CrO_3 алюминат остается в растворе, а хромит гидролизуется с образованием $Cr(OH)_3$.

Подобно гидролизу, наблюдающемуся в водных растворах, соли также подвергаются сольволизу в неводных растворах. Сольволизом в неводных растворах назы-

ТАБЛИЦА 4

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

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

вают взаимодействие ионов растворенного вещества с ионами растворителя. Например, в среде безводного этилового спирта NH_4^+ и CH_3COO^- реагируют согласно уравнениям:

$$2C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$$

$$NH_4^+ + C_2H_5O^- \rightleftarrows NH_3 + C_2H_5OH$$

$$CH_3COO^- + C_2H_5OH_2^+ \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH$$

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

$$K_{B/S} = \frac{K_S}{K_A}, \qquad (30)$$

где K_S — ионное произведение (константа автопротолиза) данного растворителя;
K_A — константа диссоциации кислоты в данном растворителе.
Соответственно, константа сольволиза катиона кислоты ($K_{A/S}$) равна:

$$K_{A/S} = \frac{K_S}{K_B} \qquad (31)$$

где K_B — константа диссоциации основания в данном растворителе.

Д. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТИПИЧНО АМФОТЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 21. Поведение амфотерных гидроокисей в водных растворах

Как было показано ранее, некоторые гидрооксисоединения, например $Zn(OH)_2$, в водных растворах проявляют типично амфотерные свойства, т. е. реагируют и как кислоты, и как основания. Такое поведение

некоторых электролитов основано на том, что в водном растворе сосуществуют вместе два взаимно отрицающие друг друга начала: носители кислых свойств — ионы водорода и носители основных свойств — ионы гидроксила. Их произведение концентраций в чистой воде и в водных растворах любых электролитов составляет при 20—25° С около 10^{-14}.

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

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

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

Это — гидроокиси, диссоциирующие одновременно и по типу кислот, и по типу оснований. Например:

$$Sb(OH)_3 \text{ — осадок}$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$3H^+ + SbO_3^{---} \rightleftarrows Sb(OH)_3 \rightleftarrows Sb^{+++} + 3OH^-$$

диссоциация по типу кислот — раствор — диссоциация по типу оснований

Таким образом, амфотерные соединения одновременно являются донорами протонов (кислотами), подобно хлористому водороду в водном растворе, и акцепторами протонов (основаниями), подобно аммиаку; или проявляют электроно-акцепторные (кислотные), или электроно-донорные (основные) функции по отношению к свободной (неподеленной) паре электронов, как это имеет место при взаимодействии аммиака с фторидом бора, при котором между азотом и бором образуется связь за счет ранее неподеленной пары электронов, принадлежавших атому азота в молекуле аммиака:

$$H_3N: + BF_3 \longrightarrow H_3N{:}BF_3$$

С кислотами амфотерные соединения реагируют как основания (а), с основаниями — как кислоты (б):

а) Реакции с кислотами

$$Sb(OH)_3 + H^+ \rightleftarrows [Sb(OH)_2]^+ + H_2O$$

$$(\text{или } SbO^+ + H_2O)$$

$$[Sb(OH)_2]^+ + H^+ \rightleftarrows [Sb(OH)]^{++} + H_2O$$

$$[Sb(OH)]^{++} + H^+ \rightleftarrows Sb^{+++} + H_2O$$

$$Sb(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Sb^{+++} + 3H_2O$$

б) Реакции с основаниями

$$Sb(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Sb(OH)_4]^-$$
$$[Sb(OH)_4]^- + OH^- \rightleftarrows [Sb(OH)_5]^{--}$$
$$[Sb(OH)_5]^{--} + OH^- \rightleftarrows [Sb(OH)_6]^{---}$$
$$(\text{или } 3H_2O + SbO_3^{---})$$

$$H_3SbO_3 + 3OH^- \rightleftarrows 3H_2O + SbO_3^{---}$$
$$[Sb(OH)_3] \qquad\qquad [Sb(OH)_6]^{---}$$

При осаждении малорастворимых амфотерных гидроокисей действием сильных оснований на соли следует иметь в виду, что прибавление избытка осаждающего реактива мешает полноте выделения осаждаемой гидроокиси. Следовательно, отделение катионов друг от друга в виде гидроокисей следует проводить при строго определенном значении pH раствора. Это означает, что при оптимальных значениях pH в водной среде можно высадить амфотерные гидроокиси действием многих реактивов, способных создать требуемое значение pH [NaOH, KOH, NH_4OH, Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$, KCN и др.].

При понижении pH сильно щелочных растворов антимонитов, цинкатов, алюминатов, хромитов и т. п. сначала появляется осадок гидроокиси, который при дальнейшем приливании кислоты вновь растворяется:

$$[Sb(OH)_6]^{---} + 3H^+ \rightleftarrows \downarrow Sb(OH)_3 + 3H_2O$$

или

$$SbO_3^{---} + 3H^+ \rightleftarrows \downarrow Sb(OH)_3$$
$$Sb(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Sb^{+++} + 3H_2O$$

Тип диссоциации соединения ROH зависит от заряда и радиуса иона. *Чем больше заряд и меньше радиус иона, тем более гидроксисоединение склонно диссоциировать по типу кислот, и наоборот, чем меньше заряд и больше радиус иона, тем более гидроксисоединение склонно диссоциировать по типу оснований.* У амфотерных соединений соотношение заряда и радиуса ионов таково, что они примерно в одинаковой степени проявляют склонность диссоциировать как по типу кислот, так и по типу оснований.

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

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

§ 22. Константы электролитической диссоциации амфотерных гидроокисей

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

$$Be(OH)_2 - \text{осадок}$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$2H^+ + BeO_2^{--} \rightleftarrows Be(OH)_2 \rightleftarrows Be^{++} + 2OH^-$$

диссоциация по типу кислоты — раствор — диссоциация по типу основания

Оба типа диссоциации выражают посредством соответствующих констант диссоциации:

а) для $Be(OH)_2$ как основания

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

б) для $Be(OH)_2$ как кислоты

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

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

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

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

или

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

Применив закон действия масс к приведенным уравнениям, получим:

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

откуда

$$[BeO_2^{--}] = K_1\,[Be^{++}]\,[OH^-]^4$$

$$[Be^{++}] = K_2\,[BeO_2^{--}]\,[H^+]^4$$

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

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

$$\underset{\text{осадок}}{Be(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Be(OH)_3}$$

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

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

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

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

Таким образом, амфотерные гидроокиси характеризуются несколькими константами диссоциации.

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

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

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

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

Таким образом ионы железа можно отделить от ионов алюминия.

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

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

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

Это свойство амфотерных гидроокисей также используют при анализе. Например, если дана смесь катионов: Fe^{+++}, Al^{+++}, Be^{++} и Mn^{++}, то при действии смеси $NH_4OH + NH_4Cl$ получается:

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

при кипячении осадка 1 с $NaHCO_3$ получается:

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

при обработке осадка 2 едким натром образуется:

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

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

Е. РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ: ОСАДОК—НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР

§ 23. Осаждение как один из основных методов химического анализа

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

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

С этой целью применяют:

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

2. Методы электрохимического разделения, основанные на выделении металлов или некоторых малорастворимых соединений ($AgCl$, PbO_2

и др.) постоянным электрическим током, играющим роль своеобразного осадителя.

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

4. Методы отгонки, основанные на образовании летучих соединений.

5. Методы хроматографического разделения и др.

Подробнее эти методы рассматриваются в количественном анализе.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Например, Fe^{+++}, Ba^{++}, Cl^- и AsO_4^{---} можно обнаружить по образованию соответствующих характерных осадков: темно-синего осадка берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, белого кристаллического осадка сульфата бария $BaSO_4$ или желтого кристаллического осадка хромата

бария $BaCrO_4$, белого аморфного осадка хлорида серебра AgCl, шоколадно-коричневого осадка арсената серебра Ag_3AsO_4.

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

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

4. Количественно определяют отдельные компоненты анализируемых смесей путем взвешивания на чувствительных аналитических весах выделившихся осадков после соответствующей их обработки (см. книга 2, раздел «Весовой анализ») или путем измерения объема раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию осаждения данного, количественно определяемого вещества (см. книга 2, раздел «Объемный анализ»).

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

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

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

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

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

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

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

§ 24. Произведение растворимости

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

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

Когда раствор какого-либо вещества ненасыщен, то процесс растворения новых количеств этого вещества преобладает над процессом осаждения (выделения) его из раствора. В пересыщенном растворе наблюдается обратное явление — преобладает процесс выделения растворенного вещества из раствора. В насыщенном растворе, находящемся над осадком растворенного вещества, устанавливается состояние динамического равновесия. В этом случае скорость растворения равна скорости осаждения.

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

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

$$\frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl]} = K_{AgCl}$$

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

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

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

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

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = ПР_{AgCl}$$

или в общем виде для малорастворимого бинарного электролита

$$[Kt]\,[An] = ПР_{KtAn} = \text{const} \qquad (32)$$

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

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

Значения величин произведения растворимости можно найти в справочниках.

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

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

$$ПР_{Kt_aAn_b} = [Kt]^a [An]^b = const \quad (33)$$

где [Kt] и [An] — равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при электролитической диссоциации электролита Kt_aAn_b;

a, b — коэффициенты, показывающие число соответствующих ионов, образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы электролита.

Например:

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

В ненасыщенном растворе ионное произведение представляет меньшую величину, чем произведение растворимости; поэтому осадок (если он имеется) будет переходить в раствор до тех пор, пока величина ионного произведения не достигнет величины произведения растворимости.

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

В аналитической практике применение правила произведения растворимости дает возможность учитывать изменение концентрации одних ионов малорастворимого электролита в зависимости от изменения концентрации других.

§ 25. Произведение активностей

Правило произведения растворимости неоднократно подвергалось изучению и уточнению. Стали известны значительные отклонения опытных данных от теоретических. Обозначились границы применения этого правила. Оказалось, что в ряде случаев нельзя применять правило произведения растворимости в его первоначальном виде.

В настоящее время применение правила произведения растворимости в его первоначальном виде можно считать допустимым лишь тогда, когда активность (a), проявляющая себя в химических процессах в качестве действующей массы, равна концентрации (C) находящегося в растворе вещества. Практически в сильно разбавленных растворах электролитов величины активностей (эффективных концентраций) приближаются к численным значениям равновесных концентраций. Тем не менее правило произведения растворимости не имеет общего характера и справедливо лишь в отдельных случаях.

Наблюдающиеся отклонения обусловлены непостоянством произведения равновесных концентраций; отклонения тем больше, чем выше заряд ионов. Физический смысл явления заключается в том, что частицы, переходящие в раствор с поверхности твердого вещества, способны не только к обратному осаждению на поверхность твердой фазы (устанавливается динамическое равновесие между осадком и жидкой фазой), но и склонны к ассоциации в более сложные комплексы и к взаимодействию с растворителем, т. е. к образованию сольватов (в водных растворах — гидратов). Поэтому не все молекулы и ионы, находящиеся в жидкой фазе, ведут себя одинаково. Это приводит к отклонению от постоянства произведения обычных концентраций и вызывает необходимость введения понятия *произведения активностей* (ПА).

Для электролита KtAn можно написать:

$$a_{Kt^+}a_{An^-} = ПА_{KtAn}$$

где $ПА_{KtAn}$ — произведение активностей.

Для этого же электролита KtAn произведение растворимости

$$ПР_{KtAn} = [Kt^+][An^-]$$

может быть представлено в следующем виде:

$$ПР_{KtAn} = [Kt^+][An^-] = \frac{a_{Kt^+}a_{An^-}}{f_{Kt^+}f_{An^-}} = \frac{ПА_{KtAn}}{f_{Kt^+}f_{An^-}} = \frac{ПА_{KtAn}}{f_1^2} \qquad (34)$$

где f_1 обозначает f_{Kt^+} и f_{An^-} — коэффициенты активностей однозарядных ионов Kt^+ и An^-.

Если коэффициенты активностей равны единице, то

$$ПР_{KtAn} = ПА_{KtAn} \qquad (35)$$

В предельно разбавленных растворах электролитов концентрации равны активностям ионов. В тех случаях, когда осадок относится к числу очень малорастворимых, т. е. концентрация его очень мала, и в растворе нет посторонних электролитов, то тогда правило произведения растворимости остается справедливым.

Произведение активностей ионов при данной температуре есть величина постоянная для насыщенных водных растворов малорастворимых электролитов.

Таким образом, правило произведения растворимости в прежней классической формулировке ограничивается применением только к электролитам, обладающим весьма малой растворимостью.

Подавляющее большинство осадков, образующихся при аналитических реакциях и в ходе систематического анализа, характеризуется очень малой растворимостью, поэтому можно считать, что *произведение растворимости таких соединений равно произведению активностей ионов этих соединений.*

В общем виде для малорастворимого электролита Kt_aAn_b произведение активностей выражают уравнением:

$$ПА_{Kt_aAn_b} = a_{Kt}^a a_{An}^b = \text{const} \qquad (36)$$

где Kt — катион с зарядом b;
An — анион с зарядом a.
Например, для Bi_2S_3

$$ПА_{Bi_2S_3} = a_{Bi^{+++}}^2 a_{S^{--}}^3$$

Таким образом, в насыщенном растворе очень малорастворимых электролитов $f = 1$; ПА = ПР.

§ 26. Вычисление растворимости электролитов в воде по величине произведения растворимости

Обычно значение величины произведения растворимости вычисляют по данным растворимости (Р), найденным экспериментальным путем. И, наоборот, зная величину ПР, можно вычислить растворимость соединения, пользуясь соответствующими формулами (см. книга 2, гл. IV, § 3 и сл.).

Для бинарного электролита, например $BaSO_4$:

$$Р_{BaSO_4} = \sqrt{ПР_{BaSO_4}}$$

Пример 1. Вычислить произведение растворимости карбоната кальция $ПР_{CaCO_3}$, если растворимость его при данной температуре равна 0,013 *г/л*.

Решение. В насыщенном водном растворе карбоната кальция устанавливается динамическое равновесие:

$$\underset{\text{осадок}}{CaCO_3} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Ca^{++} + CO_3^{--}}$$

Согласно этому уравнению, каждому иону кальция соответствует один CO_3^{--}-ион, следовательно,

$$[Ca^{++}] = [CO_3^{--}] = C_{CaCO_3}$$

где C_{CaCO_3} — молярная концентрация раствора.

Зная молекулярный вес $CaCO_3$ (100,1), можно вычислить молярную концентрацию C_{CaCO_3} в насыщенном растворе:

$$C_{CaCO_3} = \frac{0{,}013}{100{,}1} = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \ моль/л$$

отсюда

$$ПР_{CaCO_3} = [Ca^{++}][CO_3^{--}] = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4} = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$$

Для вычисления растворимости малорастворимого электролита по его произведению растворимости пользуются приведенными ниже формулами.

Для электролитов типа AgCl, $BaSO_4$ и т. п.:

$$P_{KtAn} = [Kt] = [An] = \sqrt{ПР_{KtAn}}$$

Для электролитов типа Ag_2CrO_4:

$$P_{Kt_2An} = \frac{[Kt]}{2} = [An] = \sqrt[3]{\frac{ПР_{KtAn}}{4}}$$

Для электролитов типа HgI_2:

$$P_{KtAn_2} = [Kt] = \frac{[An]}{2} = \sqrt[3]{\frac{ПР_{KtAn}}{4}}$$

и т. д.

В общем виде

$$P_{Kt_aAn_b} = \sqrt[a+b]{\frac{ПР_{Kt_aAn_b}}{a^a b^b}} \qquad (37)$$

Например:

$$P_{BaSO_4} = \sqrt{ПР_{BaSO_4}}; \quad P_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{ПР_{Ag_2CrO_4}}{4}}; \quad P_{CaF_2} = \sqrt[3]{\frac{ПР_{CaF_2}}{4}}$$

Пример 2. Вычислить растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ при 20—25° С.

Решение. В водном растворе $Ca_3(PO_4)_2$ диссоциирует по уравнению

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ca^{++} + 2PO_4^{---}$$

Следовательно, трем катионам Ca^{++} соответствуют два аниона PO_4^{---}:

$$ПР_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{++}]^3[PO_4^{---}]^2 \approx 3{,}0 \cdot 10^{-33}$$

Пользуясь уравнением (37), можно написать:

$$P_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[3+2]{\frac{ПР_{Ca_3(PO_4)_2}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{3{,}0 \cdot 10^{-33}}{108}} \approx 1{,}2 \cdot 10^{-7} \ моль/л$$

§ 27. Влияние различных факторов на растворимость малорастворимых электролитов

На растворимость малорастворимых электролитов влияют различные факторы:

1. Растворимость зависит от температуры раствора и величины произведения растворимости, меняющейся в зависимости от избранного растворителя.

2. Растворимость осадка при добавлении избытка осадителя уменьшается.

3. Растворимость малорастворимых электролитов зависит от присутствия других растворимых электролитов, не имеющих с ними общих ионов, и часто в присутствии их увеличивается (солевой эффект).

4. На растворимость осадков сильное влияние оказывает присутствие кислот, оснований, комплексующих реагентов и т. п. (см. книга 2, гл. IV).

Ж. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 28. Характеристика комплексных соединений, имеющих значение в химическом анализе

При добавлении к раствору какой-либо соли кобальта (II) 1—2 капель раствора цианида калия наблюдается выделение красно-бурого осадка цианида кобальта:

$$CoCl_2 + 2KCN \longrightarrow \downarrow \mathbf{Co(CN)_2} + 2KCl$$

При введении избытка осадителя $Co(CN)_2$ растворяется с образованием гексацианокобальтата (II) калия бурого цвета:

$$4KCN + Co(CN_2) \longrightarrow \mathbf{K_4[Co(CN)_6]}$$

По своему строению $K_4[Co(CN)_6]$ аналогичен $K_4[Fe(CN)_6]$.

Гексацианокобальтат (II) калия легко окисляется хлором, бромом, кислородом и другими окислителями с образованием гексацианокобальтата (III) калия желтого цвета, в котором кобальт трехвалентен:

$$4K_4[Co(CN)_6] + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4K_3[Co(CN)_6] + 4KOH$$

$K_3[Co(CN)_6]$ аналогичен по своему строению $K_3[Fe(CN)_6]$.

Посредством обычных реактивов в растворе $K_4[Co(CN)_6]$, $K_3[Co(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ или $K_3[Fe(CN)_6]$ нельзя обнаружить Co^{++}, Co^{+++}, Fe^{++} или Fe^{+++}. В растворах указанных соединений находятся (кроме K^+-ионов) $[Co(CN)_6]^{====}$-, $[Co(CN)_6]^{---}$-, $[Fe(CN)_6]^{====}$- и $[Fe(CN)_6]^{---}$-ионы, отличающиеся рядом характерных свойств, совершенно отличных от свойств простых ионов кобальта и железа.

Простые ионы кобальта и железа могут присоединять не только ионы противоположного заряда, но и нейтральные молекулы, например H_2O, NH_3 и др. При присоединении простыми ионами ионов противоположного заряда происходит изменение первоначальной зарядности простых ионов. При присоединении нейтральных молекул не наблюдается никакого изменения зарядности, например, ионы кобальта (III) с молекулами NH_3 образуют $[Co(NH_3)_6]^{+++}$-ионы темно-красного цвета:

$$Co^{+++} + 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{+++}$$

Ионы типа $[Co(CN)_6]^{====}$, $[Co(CN)_6]^{---}$, $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ и т. п. в отличие от простых ионов называются *комплексными ионами*, а образуемые ими соединения — *комплексными соединениями*.

При написании формул комплексные ионы заключают в квадратные скобки.

Комплексными соединениями называют определенные молекулярные соединения, при сочетании компонентов которых образуются положительно или отрицательно заряженные сложные ионы, способные существовать как в кристалле, так и в растворе (А. А. Гринберг). Теория

комплексных соединений разрабатывалась А. Вернером. Основателем русской химической школы, всесторонне изучающей комплексные соединения, является Л. А. Чугаев.

В комплексном соединении $K_4[Fe(CN)_6]$, являющемся молекулярным соединением четырех молекул KCN и одной молекулы $Fe(CN)_2$

$$4KCN + Fe(CN)_2 \longrightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$

отрицательно заряженный ион $[Fe(CN)_6]^{----}$ участвует в построении кристаллов $K_4[Fe(CN)_6]$ и существует в растворах этого вещества.

В водных растворах комплексные соли в процессе первичной электролитической диссоциации ведут себя как сильные электролиты, а сами комплексные ионы диссоциируют слабо. Например, комплексное соединение $K_3[Fe(CN)_6]$ диссоциирует в водном растворе, главным образом, по уравнению:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{---}$$

Это объясняется тем, что между составными частями комплексных соединений, относящихся к классу электролитов, существует ионная связь, в комплексных ионах указанного типа между центральным атомом и его лигандами (аддендами) существуют связи не ионного типа (ковалентные, электровалентные, координационные, водородные).

Таким образом, комплексные соединения резко отличаются по своему типу связи от простых солей.

В случае $K_3[Fe(CN)_6]$ ионы железа (III) входят в состав аниона $[Fe(CN)_6]^{---}$ и не могут быть обнаружены, например, при действии роданида аммония. $[Fe(CN)_6]^{---}$ представляет собой комплексный анион, почти не диссоциирующий в растворе. Точно так же CN^--ионы, являясь составной частью комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{---}$, не могут быть обнаружены по образованию цианида серебра.

Комплексные ионы во многих случаях дают новые, совершенно другие характерные реакции. Примером может служить образование турнбулевой сини при взаимодействии ионов $[Fe(CN)_6]^{---}$ с Fe^{++}:

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} \longrightarrow \underset{\text{осадок синего цвета}}{\downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$$

Однако иногда составные части комплексных ионов все же можно обнаружить с помощью некоторых реактивов. Например, $[Ag(CN)_2]^-$, не разрушающийся при действии NaCl, NaBr и NaI, реагирует с сероводородом, при этом выпадает в осадок сульфид серебра:

$$2[Ag(CN)_2]^- + H_2S + 2H^+ \longrightarrow \downarrow Ag_2S + 4HCN$$

А. Вернер (1866—1919).

Комплексные соединения делят на три основные группы:

1) образованные по типу присоединения, например:

$$2HCl + PtCl_4 \rightleftarrows H_2[PtCl_6]$$

2) образованные по типу внедрения, например:

$$ZnCl_2 + 6NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_6]Cl_2$$

3) внутрикомплексные (хелатные) соли (см. § 32).

К первой группе относятся галогено-, циано-, родано-, нитро-, кислородсодержащие и другие комплексные соединения.

Общим методом получения комплексов типа присоединения, или, как их еще называют, ацидокомплексов, является действие избытка комплексообразующего реагента на соли связываемого в комплекс иона:

$$Hg^{++} + 2I^- \longrightarrow \downarrow HgI_2$$
$$2KI + HgI_2 \longrightarrow K_2[HgI_4]$$

Ко второй группе относятся аммиакаты и аквакомплексы (гидраты).

Во всех случаях образования комплексов комплексообразователем является катион. К числу подобных ионов относятся преимущественно катионы Co^{++}, Co^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Hg^{++}, Cu^{+}, Cu^{++}, Cd^{++}, Ag^{+}, Au^{+}, Au^{+++}, Pt^{IV} и др. Общим методом получения комплексов, образующихся по типу внедрения, является действие аммиака или воды на соли связываемого в комплекс иона.

При образовании комплекса центральный ион (комплексообразователь) может присоединить различное число атомов, ионов, или молекул (лигандов, или аддендов). Например, в комплексе $[Co(NH_3)_6]^{+++}$: центральный ион Co^{+++} — комплексообразователь, NH_3 — лиганд. Число лигандов, присоединяемых к центральному иону, зависит от индивидуальных свойств комплексообразователя и самих лигандов. Наивысшее число атомов, ионов или молекул, которое комплексообразователь может связать в комплекс, называют *максимальным координационным числом* этого комплексообразователя. Большинство комплексных ионов, с которыми приходится сталкиваться в аналитической химии, имеет координационное число, равное 4, 6 и 2. У одного и того же иона в разных соединениях могут быть различные координационные числа.

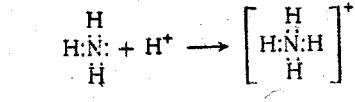
Лиганды, группирующиеся вокруг комплексообразователя, располагаются симметрично. Занимая плоскостное или пространственное положение, они образуют геометрические фигуры (треугольники, квадраты, тетраэдры, октаэдры и т. п.), по углам которых располагаются лиганды, а в центре — комплексообразователь.

Заряд комплексного иона выражается алгебраической суммой положительных и отрицательных зарядов центрального иона и координирующихся вокруг него ионов (лигандов).

§ 29. Квантовомеханические представления о строении комплексов

Теоретические объяснения природы химической связи в комплексах даются с позиций самых разнообразных современных теорий, изучаемых в соответствующих курсах. Образование комплексных соединений, широко применяемых в аналитической химии, наиболее просто и вместе с тем достаточно обоснованно объясняется теорией валентных связей.

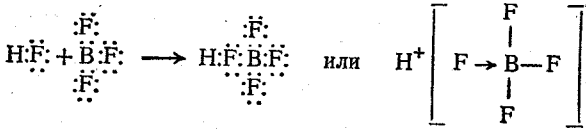
Присоединение, например, молекул аммиака ко многим ионам, сопровождающееся образованием комплексных ионов — аммиакатов, можно рассматривать как образование комплексных ионов аммония за счет неподеленной пары электронов атомов азота в молекуле аммиака:



В общем случае донорно-акцепторные гибридные связи образуются за счет неподеленных пар электронов лигандов. Координационные связи возникают при перекрывании вакантных орбиталей центрального атома заполненными орбиталями лигандов.

В простейшем случае образования комплексного соединения HBF_4 из молекул HF и BF_3 положительно поляризованный атом бора в BF_3 проявляет акцепторные свойства

в отношении неподеленной пары электронов отрицательно поляризованного атома фтора в HF. Атом фтора в HF выступает в роли донора пары электронов:



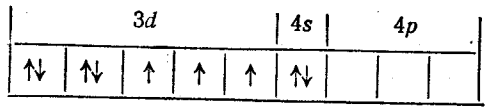
При этом образуется комплексный ион $[BF_4]^-$ с sp^3-гибридизацией и тетраэдрической конфигурацией. Аналогично можно представить образование комплексных ионов $[SiF_6]^{--}$, $[SnCl_6]^{--}$, $[PtCl_6]^{--}$, отличающихся d^2sp^3-гибридизацией и октаэдрической структурой.

Пара неподеленных электронов лигандов дает координационную связь с центральным атомом, т. е. простую сигма (σ)-связь.

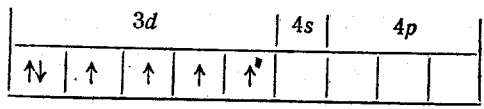
Следует отметить, что ковалентная, или σ-связь, может быть образована электронами как чистых, так и гибридных смешанных состояний, например в молекуле этилена из двух связей, образуемых соседними атомами углерода, одна является σ-, а другая, действующая в направлении, перпендикулярном к осям p-электронных облаков, — π-связью.

При возникновении донорно-акцепторных связей в такого рода комплексах принимают участие s-, p- и d-орбитали.

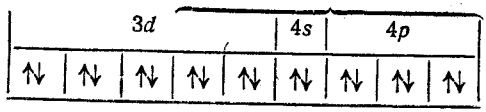
Рассмотрим пример образования комплексного иона кобальтом. Ниже приведены электронные конфигурации атома кобальта:



Co^{+++}-иона:

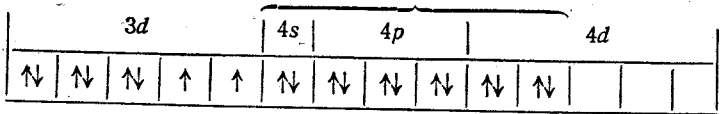


и комплексного иона $[Co(NH_3)_6]^{+++}$:



Здесь орбитали гибридизованы по типу d^2sp^3. Орбитали образовавшегося комплексного иона полностью заполнены электронами (диамагнитен).

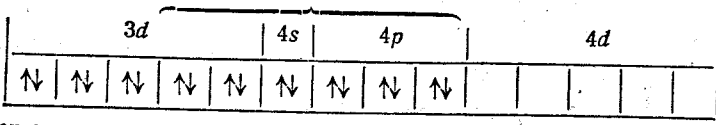
Соответствующий комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ имеет строение:



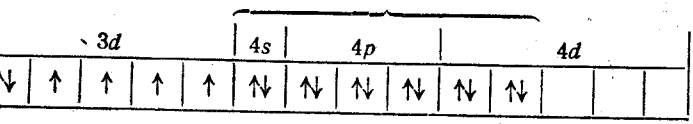
Для него характерна sp^3d^2-гибридизация (октаэдрическое строение). Образовавшийся комплекс содержит два неспаренных электрона (парамагнитен).

Гибридизация при образовании этих комплексов совершается за счет участия внешних d-орбиталей ($4d$) для $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ и внутренних d-орбиталей ($3d$) для $[Co(NH_3)_6]^{+++}$. Один и тот же ион металла может давать с различными лигандами парамагнитные и диамагнитные комплексы:

$[Fe(CN)_6]^{---}$ —



d^2sp^3-гибридизация за счет внутренних d-орбиталей; неспаренных электронов нет — комплекс диамагнитен



sp^3d^2-гибридизация за счет внешних d-орбиталей; 4 неспаренных электрона — комплекс парамагнитен

Пользуясь методом валентных связей, можно предвидеть возможность обмена лигандов комплекса на другие ионы или молекулы, т. е. управлять процессами разложения и образования комплексных соединений, применяемых в аналитической химии.

Как показывает опыт, из однотипных комплексов наименее устойчивы те, которые характеризуются наличием у комплексообразователя свободных внутренних d-орбиталей и неспаренных электронов и возникают за счет внешней гибридизации.

Такого рода комплексы проявляют более отчетливую тенденцию к обмену лигандов, присоединению других ионов или молекул и к реакциям окисления — восстановления в процессе разнообразных химических превращений, происходящих в растворах.

Наиболее прочные комплексы возникают за счет d^2sp^3-гибридизации и внутренних d-орбиталей; они не имеют свободных внутренних d-орбиталей и неспаренных электронов.

Следовательно, тип гибридизации и строение комплексных соединений определяются в основном электронной конфигурацией центрального атома (иона), а также природой лигандов. Участие в образовании координационных соединений внутренних или внешних d-орбиталей центрального атома обусловливает относительную устойчивость, цветность и другие свойства комплексов.

§ 30. Равновесия в растворах комплексных соединений

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя.

Растворам комплексных соединений, относящихся к электролитам, свойственны динамические ионные равновесия, характерные для электролитов. Иначе говоря, комплексные соединения в растворах подвержены в значительной степени первичной электролитической диссоциации. Не изменяющиеся в концентрированном растворе комплексные соли при разбавлении ведут себя так же, как и простые соли, т. е. распадаются на ионы. Это подтверждается изменением электропроводности растворов комплексных соединений.

Например, в водном растворе $K_2[PtCl_4]$ подвергается первичной электролитической диссоциации согласно следующему уравнению:

$$K_2[PtCl_4] \rightleftarrows 2K^+ + [PtCl_4]^{--}$$

Для комплексных ионов характерно наличие в растворах сольватационных равновесий следующего типа:

$$[PtCl_4]^{--} + H_2O \rightleftarrows [PtCl_3(H_2O)]^- + Cl^-$$
$$[PtCl_3(H_2O)]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_2(H_2O)_2] + Cl^-$$

и т. д.

В результате подобных сольватационных процессов, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя, возникают гидратированные ионы соответствующих элементов и в растворе появляются «вымытые» из комплекса ионы или молекулы.

В неводных растворителях роль молекул воды играют молекулы соответствующего растворителя.

Сольватационное равновесие комплекса вызывает в ряде случаев равновесие кислотно-основного типа. Например:

$$[PtCl_3(H_2O)]^- \rightleftarrows [PtCl_3OH]^{--} + H^+$$
$$[PtCl_2(H_2O)_2] \rightleftarrows [PtCl_2(H_2O)OH]^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$[PtCl_2(OH)_2]^{--} + H^+$$

и т. д.

Подобно ступенчатой диссоциации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия более резко выражены, чем последующие.

В противоположность ионным и кислотно-основным равновесиям, устанавливающимся практически моментально, сольватационные равновесия устанавливаются со временем.

Комплексные ионы в растворах подвергаются также, но в меньшей степени, вторичной электролитической диссоциации. Вторичную электролитическую диссоциацию комплексов обычно, ради простоты, рассматривают вне связи с сольватационными процессами и изображают в виде общепринятых простых уравнений электролитической диссоциации. Например, $[PtCl_4]^{--}$ ионы способны диссоциировать с образованием простых ионов:

$$[PtCl_4]^{--} \rightleftarrows Pt^{++} + 4Cl^-$$

Таким образом, вторичная электролитическая диссоциация комплексных ионов рассматривается как обратимый процесс.

§ 31. Константы нестойкости комплексов

Зная концентрацию комплексного иона, например $[Ag(CN)_2]^-$, и определив концентрацию свободных ионов металла $[Ag^+]$ и «вымытых» из комплекса координированных групп $[CN^-]$, можно найти числовую величину константы динамического равновесия, отвечающего вторичной электролитической диссоциации комплекса. Такого рода константы называют *константами нестойкости,* обратные им величины называют *константами устойчивости.* Применив закон действия масс к равновесной системе:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

получим

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = K_{[Ag(CN)_2]^-}$$

где $K_{[Ag(CN)_2]^-}$ — константа нестойкости.

С учетом активностей это уравнение можно представить следующим образом:

$$\frac{a_{Ag^+} a^2_{CN^-}}{a_{[Ag(CN)_2^-]}} = K_{[Ag(CN)_2]^-}$$

Чем меньше величина константы нестойкости, тем устойчивей комплекс.

Зная величину константы нестойкости данного комплексного иона, можно вычислить концентрацию комплексообразователя и лиганда.

Числовые значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приводятся в справочниках.

Пример 1. Вычислить концентрацию комплексообразователя и лиганда в 1 *М* растворах $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ и сравнить полученные результаты.

Решение: а) Для $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Если обозначим $[Ag^+]$ через x, то согласно уравнению:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

можем написать:

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 1 - x; \quad [Ag^+] = x; \quad [NH_3] = 2x$$

Подставим в выражение константы нестойкости значения концентраций комплексообразователя $[Ag^+]$ и лиганда $[NH_3]$:

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{x(2x)^2}{1-x} = K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5{,}89 \cdot 10^{-8}$$

В силу того, что $[Ag^+]$ в растворе слабого электролита очень мала по сравнению с концентрацией комплексного иона, можно значение $1-x$ приравнять к 1. Тогда получим:

$$4x^3 = 5{,}89 \cdot 10^{-8}$$

откуда

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{5{,}89 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л$$

$$[NH_3] = 2x = 4{,}8 \cdot 10^{-3}\ моль/л$$

б) Для $[Cu(NH_3)_4]^{++}$

$$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + 4NH_3$$

$$\left[Cu(NH_3)_4^{++}\right] = 1 - x; \quad [Cu^{++}] = x; \quad [NH_3] = 4x$$

$$\frac{[Cu^{++}]\,[NH_3]^4}{\left[Cu(NH_3)_4^{++}\right]} = \frac{x\,(4x)^4}{1-x} = K_{[Cu(NH_3)_4]^{++}} = 9{,}33 \cdot 10^{-13}$$

$$256x^5 = 9{,}33 \cdot 10^{-13}$$

откуда

$$x = [Cu^{++}] = \sqrt[5]{\frac{9{,}33 \cdot 10^{-13}}{256}} \approx 8{,}5 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л$$

$$[NH_3] = 4x = 4 \cdot 8{,}5 \cdot 10^{-3} = 3{,}4 \cdot 10^{-2}\ моль/л$$

Сопоставляя результаты, полученные для $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, можно отметить, что концентрация комплексообразователей в обоих растворах приблизительно одинакова:

$$[Ag^+] = 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л$$

$$[Cu^{++}] = 8{,}5 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л$$

Концентрация лиганда в растворе медно-аммиачного комплекса превышает таковую в серебряно-аммиачном комплексе приблизительно в 100 раз.

Ниже приводятся величины констант нестойкости роданидных комплексов железа, имеющих большое значение в аналитической химии.

Для первой ступени

$$Fe(SCN)_3 \rightleftarrows [Fe(SCN)_2]^+ + SCN^-$$

$$K_{Fe(SCN)_3} = \frac{\left[Fe(SCN)_2^+\right][SCN^-]}{[Fe(SCN)_3]} = 4 \cdot 10^{-2}$$

Для второй ступени

$$[Fe(SCN)_2]^+ \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{++} + SCN^-$$

$$K_{[Fe(SCN_2)]^+} = \frac{[Fe(SCN)^{++}]\,[SCN^-]}{\left[Fe(SCN)_2^+\right]} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Для третьей ступени

$$[Fe(SCN)]^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + SCN^-$$

$$K_{[Fe(SCN)]^{++}} = \frac{[Fe^{+++}]\,[SCN^-]}{[Fe(SCN)^{++}]} = 5 \cdot 10^{-3}$$

На основании констант нестойкости можно сделать заключение, что прочность различных комплексов не одинакова.

Электролитическая диссоциация $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Ag(CN)_2]^-$ протекает по уравнению:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3; \quad [Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

Применив закон действия масс к этим равновесным системам, получим:

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]} = 5{,}89 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{[Ag(CN)_2]^-} = \frac{[Ag^+]\,[CN^-]^2}{\left[Ag(CN)_2^-\right]} = 1 \cdot 10^{-21}$$

Это показывает, что более устойчивым является $[Ag(CN)_2]^-$, константа нестойкости которого во много раз меньше константы нестойкости $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Различной прочностью комплексных соединений объясняются многие известные факты поведения комплексных соединений при качественном анализе. Например, действуя хлоридом калия на $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Ag(CN)_2]^-$, нельзя выделить ион серебра в виде AgCl, в то время как действуя иодидом калия, можно выделить AgI из $[Ag(NH_3)_2]^+$, но не из $[Ag(CN)_2]^-$.

Действуя сероводородом, выделяют осадок Ag_2S из обоих растворов, содержащих эти комплексы.

Такое действие рассматриваемых реагентов (KCl, KI и H_2S) находится в прямой зависимости от растворимости образующихся соединений и констант нестойкости комплексных ионов. Например:

$$P_{AgCl} = 1{,}3 \cdot 10^{-5} > P_{AgI} = 9{,}2 \cdot 10^{-9} > P_{Ag_2S} = 2{,}4 \cdot 10^{-17}\ моль/л$$

Благодаря этому возможно осуществлять взаимные переходы одних соединений в другие по схеме:

$$Ag^+ \xrightarrow{KCl} AgCl \xrightarrow{NH_3} [Ag(NH_3)_2]^+ \xrightarrow{KI} AgI \xrightarrow{KCN} [Ag(CN)_2]^- \xrightarrow{H_2S} Ag_2S$$

Указанные взаимные переходы идут в сторону образования наименее растворимого соединения и наиболее стойкого комплекса.

На основании приведенной выше схемы можно сделать вывод о том, что $[Ag(CN)_2]^-$ является более стойким комплексным соединением, чем $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Из уравнений констант нестойкости комплексов можно сделать следующие практические выводы:

1. Электролитическая диссоциация комплексного иона уменьшается при добавлении избытка комплексующего агента, связывающего данный ион в комплексное соединение.

Так, электролитическая диссоциация $[Ag(NH_3)_2]^+$ затрудняется при увеличении концентрации аммиака в растворе.

2. Усиления электролитической диссоциации комплекса можно достигнуть при уменьшении концентрации реагента, связывающего ион в комплексное соединение.

В рассматриваемом случае при уменьшении в растворе концентрации аммиака облегчается электролитическая диссоциация аммиачного комплекса.

Аммиачный комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$ может быть получен путем приливания избытка аммиака к какой-либо растворимой в воде соли серебра или к некоторым нерастворимым в воде соединениям серебра (AgCl, AgBr, Ag_2CO_3, Ag_3PO_4, Ag_2O).

Чем больше растворимость подвергающихся комплексообразованию соединений серебра, тем легче пройдет комплексообразование. В случае малорастворимых солей, например AgI, аммиачные комплексы не образуются. Наоборот, как мы видели выше, комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$ разру-

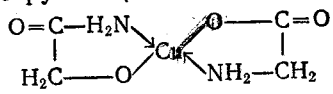
шается при действии KI. Это объясняется тем, что растворимость AgCl больше растворимости AgI. Но AgI, взаимодействуя с KCN, образует растворимое комплексное соединение $K[Ag(CN)_2]$. Это происходит потому, что константа нестойкости комплекса $[Ag(CN)_2]^-$, равная $1 \cdot 10^{-21}$, меньше константы нестойкости комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$, равной $5{,}89 \cdot 10^{-8}$.

§ 32. Внутрикомплексные соединения

При взаимодействии некоторых органических соединений с катионами комплексообразователя (никеля, кобальта, железа, меди, ртути, свинца, кадмия, золота и др.) получаются своеобразные комплексные соединения, называемые *внутрикомплексными соединениями*. Центральный атом (комплексообразователь) внутрикомплексного соединения связан с органическим лигандом силами как главной, так и побочной валентности.

Типичным внутрикомплексным соединением является диметилглиоксимат никеля — известное соединение Ni^{++} с диметилглиоксимом (реактивом Л. А. Чугаева), отличающееся характерной яркой розово-красной окраской. Во внутрикомплексной соли диметилглиоксимата никеля центральный атом (комплексообразователь) связан с органическим лигандом двумя главными и двумя побочными валентностями.

Силы главной валентности во внутрикомплексных соединениях отмечают сплошной чертой, побочные — стрелкой, направленной к центральному атому комплексообразователя. Например, в гликоколяте меди (соли аминоуксусной кислоты H_2NCH_2COOH) центральный атом меди связан двумя главными валентностями с кислородом через карбоксильные остатки $(O=\underset{|}{C}-O-)$ и двумя побочными валентностями (координационно) с азотом аминогруппы $(-NH_2)$:



Атом комплексообразователя в таких соединениях оказывается внутри молекулы. Поэтому подобные соединения называют «внутрикомплексными».

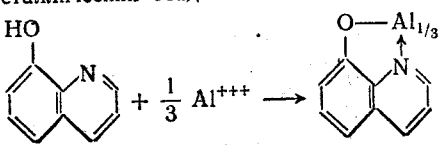
Для образования внутрикомплексных соединений требуется участие органических соединений, которые одновременно содержат функциональные группы, водород которых способен вытесняться ионами комплексообразователя, а также функциональные группы, способные координационно связываться с центральным ионом.

К числу функциональных групп, содержащих ионы водорода, способные вытесняться ионами комплексообразователя, относятся: карбоксильная (—COOH), гидроксильная (—OH), оксимная (=NOH), сульфоновая ($-SO_3H$), первичная аминогруппа ($-NH_2$), вторичная аминогруппа (=NH), гидросульфидная (—SH).

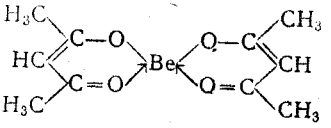
К числу функциональных групп, с которыми атомы комплексообразователя способны связываться координационно, относятся:

$$\diagdown\!\!\diagup N,\ =NH,\ -NH_2,\ -OH,\ =C=O,\ -S-,\ =NOH,\ -N=N-$$

Например, *о*-оксихинолин (оксин) C_9H_6NOH с ионами алюминия образует зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята алюминия $(C_9H_6NO)_3Al$:



Здесь водород ОН-группы вытесняется одним эквивалентом Al^{+++}, соединяющегося координационно с ≡N. Ацетилацетон $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ с ионами бериллия, алюминия, хрома, железа, меди, кобальта и других образует соответствующие ацетилацетонаты, например:



Здесь водород гидроксильной группы ацетилацетона, реагирующего в енольной форме $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=\overset{\overset{OH}{|}}{C}-CH_3$, вытесняется ионами комплексообразователя (Be^{++}), которые также координационно соединяются с кислородными атомами карбонильной группы (=C=O). Таким образом, Be^{++} двукратно связан с каждым остатком ацетилацетона.

Как видно из приведенных структурных формул, внутрикомплексные соединения характеризуются наличием циклических группировок, представляющих преимущественно пяти- и шестичленные циклы. Центральные атомы металла-комплексообразователя в них зажаты лигандами как бы «в клещи». Поэтому внутрикомплексные соединения представляют собой частный случай так называемых «клешневидных» (хелатных) соединений, охватывающих разнообразные циклические соединения подобного рода.

Внутрикомплексные соединения обладают рядом характерных свойств, из которых самыми важными являются: высокая устойчивость, характерная окраска, малая растворимость в воде, слабая электролитическая диссоциация, хорошая растворимость в некоторых органических растворителях.

Благодаря этим свойствам внутрикомплексные соединения представляют особый интерес для аналитической химии. В количественном химическом анализе нашли наиболее широкое применение те комплексные соединения, которые можно избирательно извлекать (экстрагировать) органическими растворителями из водных сред (см. книга 2).

§ 33. Методы разложения и образования комплексов, применяемых в аналитической химии

Наряду с непрочными комплексными соединениями типа $H[PbCl_3]$, разлагающимися при разбавлении их растворов водой, встречаются очень прочные комплексные ионы, как, например, $[Co(NH_3)_6]^{+++}$, разложение которых требует применения особых методов.

Прочность комплексов, выражаемая числовыми значениями констант нестойкости комплексных соединений, зависит от многих причин. Аналитику очень важно знать принципиальные основы методов разрушения и образования комплексных ионов. Это необходимо для того, чтобы уметь препятствовать или способствовать комплексообразованию, а там, где комплексы уже образованы, знать, как их разрушить, если это требуется в процессе выполнения анализа.

Прочность комплексов находится в прямой связи с их диссоциацией, поэтому и методы разрушения и образования комплексных соединений основываются на выводах, получаемых из рассмотрения уравнений диссоциации комплексов.

Чтобы разрушить комплексный ион, нужно либо ослабить, либо свести к минимуму способность центрального иона к комплексообразованию, либо усилить диссоциацию комплекса.

Ослабления или сведения к минимуму комплексообразующей способности центрального иона, как правило, достигают путем уменьшения

его положительной или отрицательной степени окисления, восстановлением его подходящим восстановителем или окислением соответствующим окислителем.

Усилить диссоциацию комплексного соединения можно уменьшением концентрации ионов или молекул, окружающих центральный ион. Этого достигают различными приемами в зависимости от характера ионов и их свойств. Так, для уменьшения концентрации ионов раствор комплексного соединения можно разбавить (разложение $H[PbCl_3]$), нагреть (разрушение аммиакатов), подкислить (разрушение тиосульфатов), подщелочить (разложение кислых комплексов), окислить (разрушение окисляемых комплексов), восстановить (разложение восстанавливаемых комплексов) и т. д. Естественно, выбор пути должен сообразоваться с удобствами и легкостью его осуществления.

Например, комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ удобнее и легче разрушить путем уменьшения концентрации аммиака, приливая к раствору комплексного соединения какую-либо кислоту, например HCl; при этом образуется новый, более устойчивый комплексный ион — $[NH_4]^+$

$$[Cu(NH_3)_4]^{++} + 4H^+ \longrightarrow Cu^{++} + 4NH_4^+$$

Разложения комплекса можно достигнуть и в том случае, когда при действии какого-либо реагента в качестве продуктов реакции образуются слабо растворимые или плохо диссоциирующие соединения.

При количественном осаждении какого-либо иона нужно иметь в виду, что при действии избытка реактива образуются комплексы. Поэтому, чтобы избежать комплексообразования, не следует прибавлять слишком большой избыток осаждающего реактива.

§ 34. Применение метода комплексообразования в химическом анализе

Использование комплексных соединений для осаждения малорастворимых осадков. Ряд комплексных солей, образованных катионами тяжелых металлов и анионами комплексных кислот, малорастворимы в воде. Например, многие катионы тяжелых металлов образуют с гексацианокобальтатом (III) ярко окрашенные, малорастворимые соли, например: $Ni_3[Co(CN)_6]_2$ — зеленый, $Co_3[Ce(CN_6]_2$ — розовато-красный и др.

Многие комплексные ионы отличаются высокой устойчивостью. Кроме того, большое число комплексных соединений имеет характерную окраску. Эти свойства комплексных соединений широко используют в качественном и количественном анализе. Например, ряд катионов обнаруживают путем образования комплексных соединений. Так, открывают ионы: $K^+(K_3[Co(NO_2)_6]$ — желтый осадок), Fe^{+++} ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — синий), $Fe^{++}(Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ — синий), $Cu^{++}([Cu(NH_3)_4](OH)_2$ — синий и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ — красный) и др.

Использование комплексообразования для маскировки ионов. Во многих случаях метод комплексообразования применяют для маскировки мешающих ходу анализа ионов. Например, если по ходу анализа ионы железа (III) мешают обнаружению других ионов, то Fe^{+++} маскируют добавлением в анализируемый раствор фосфорной кислоты, фторида аммония, оксалата или тартрата натрия, с которыми Fe^{+++} образует бесцветные прочные комплексные ионы: $[Fe(PO_4)_2]^{---}$, $[FeF_6]^{---}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{---}$, $[Fe(C_4H_4O_6)_3]^{---}$. При этом образуются настолько прочные комплексные анионы, что даже чувствительные реактивы на Fe^{+++} (как, например, роданид аммония) не оказывают на них заметного действия.

Особое значение в качестве комплексующих (маскирующих) агентов приобрели так называемые *комплексоны* (см. книга 2, «Количественный анализ»).

Использование комплексообразования для растворения нерастворимых веществ. Очень часто комплексообразование используется в химическом анализе для растворения осадков, нерастворимых в воде, кислотах и щелочах. Например, используя комплексообразование, можно разделить нерастворимые галогениды серебра. Если на осадок, содержащий AgCl, AgBr и AgI, подействовать смесью растворов $(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$, то в раствор переходит AgCl в виде комплексного соединения $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Если на смесь AgBr и AgI подействовать аммиаком, то AgBr растворяется с образованием комплексного соединения $[Ag(NH_3)_2]Br$; при этом в осадке остается AgI, нерастворимый в аммиаке. Если на AgI подействовать раствором KCN, то в раствор переходит и AgI в виде комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$. Таким образом, используя комплексообразование, удается разделить весьма сложную смесь нерастворимых в воде и кислотах соединений.

Даже металлические серебро и золото при доступе кислорода воздуха растворяются в цианидах щелочных металлов с образованием комплексных ионов:

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Образование комплексных соединений при действии CN^- широко используется на практике для растворения многих нерастворимых соединений: CuS, NiO, ZnO, CdO, HgO, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ и др. Например:

$$2CuS + 9CN^- \longrightarrow 2[Cu(CN)_4]^{---} + SCN^- + S^{--} \quad (а)$$

$$HgO + 2CN^- + HOH \longrightarrow Hg(CN)_2 + 2OH^- \quad (б)$$

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

Интересно отметить, что из растворов, содержащих комплексные ионы $[Cu(CN)_4]^{---}$, Cu^+ не осаждается многими реактивами, в том числе и сероводородом. Это объясняется относительно небольшой константой нестойкости комплекса $K_{[Cu(CN)_4]^{---}} = 5 \cdot 10^{-28}$.

Электронная конфигурация атомов меди (№ 29) может быть представлена следующим образом: $3d^{10}4s4p^0$, а Cu^+-ионов — $3d^{10}4s^04p^0$, поэтому образование комплекса $[Cu(CN)_4]^{---}$ происходит за счет sp^3-гибридизации (тетраэдрическое строение).

Аналогичная картина наблюдается при образовании простых и комплексных цианидов ртути (II), для которых характерны sp- и sp^3-гибридизации.

Использование комплексообразования с целью изменения кислотно-основных свойств соединений. Метод комплексообразования применяется и в тех случаях, когда имеется в виду оказать влияние на кислотно-основные свойства данного соединения. Например, для усиления кислотных функций слабой борной кислоты к ее раствору приливают глицерин или маннит. Усиление кислотных свойств борной кислоты в этом случае объясняется связыванием аниона борной кислоты в комплекс (глицерин- или маннитборной кислоты), что сопровождается ослаблением его связи с ионами водорода. Благодаря этому слабая кислота становится более сильной.

Для усиления основных функций гидроокиси алюминия к $Al(OH)_3$ прибавляют фторид. При этом Al^{+++} образует прочный комплекс $[AlF_6]^{---}$, а OH^- освобождается:

$$Al(OH)_3 + 6F^- \longrightarrow [AlF_6]^{---} + 3OH^-$$

вследствие чего щелочность раствора увеличивается.

Использование комплексообразования с целью изменения окислительно-восстановительных свойств соединений. Метод комплексообразования широко используется и для усиления или подавления окислительно-восстановительных функций окислителей и восстановителей.

В тех случаях, когда концентрация окислителя или восстановителя уменьшается вследствие комплексообразования, наблюдается соответственное уменьшение их окислительного или восстановительного действия.

Например, реакция

$$2Fe^{+++} + 2I^- \rightleftarrows 2Fe^{++} + I_2$$

протекает слева направо в отсутствие комплексующего агента. При добавлении в раствор PO_4^{---}, $C_2O_4^{--}$, F^- и других лигандов Fe^{+++} теряет способность окислять I^- вследствие образования комплексных ионов железа $[Fe(PO_4)_2]^{---}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{---}$, $[FeF_6]^{---}$. Поэтому равновесие указанной реакции сдвигается справа налево.

В ряде случаев вновь образуемое комплексное соединение отличается большей окислительной способностью, чем исходный окислитель. Например, известно, что гетерополикислоты молибдена отличаются большей окислительной активностью по сравнению с молибденовой кислотой. Бензидин $H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$ не окисляется H_2MoO_4, но комплексная фосфорномолибденовая кислота $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ легко окисляет бензидин.

Наглядной иллюстрацией активирования окислительных свойств молибдатов, вольфраматов и ванадатов является обработка их перекисью водорода, сопровождающаяся образованием комплексных ионов, которые можно рассматривать как продукты замещения в анионах металлокислот H_2MoO_4; H_2WO_4; HVO_3 атомов кислорода на перекисные цепочки (—O—O—) $H_2[MoO_3(O_2)]$; $H_2[MoO_2(O_2)_2]$ и т. д.

Получаемые при этом соединения отличаются исключительно высокой окислительной активностью. Например, соли таллия (I) в аммиачном растворе не окисляются ни молибдатами, ни перекисью водорода. Но при прибавлении одновременно молибдата и перекиси водорода получаемое комплексное молибденовое соединение мгновенно окисляет таллий (I) в таллий (III), который в аммиачном растворе образует бурый осадок $Tl(OH)_3$.

Помехи, вызываемые присутствием комплексных соединений. Необходимо учитывать, что комплексные соединения в процессе анализа очень часто мешают проведению многих реакций. Так, многие катионы, осаждаемые OH^- и другими осадителями в виде соответствующих соединений в присутствии некоторых органических веществ (винной, яблочной и лимонной кислот, глицерина и т. п.), характеризующихся наличием оксигрупп $=CH(OH)$ и называемых оксисоединениями, не осаждаются OH^- и другими реактивами. Например, Al^{+++} с OH^- дает белый осадок $Al(OH)_3$. В присутствии тартратов (солей винной кислоты) Al^{+++} не образует с OH^- осадка. Это объясняется образованием прочного комплексного иона алюминия с тартратом, не разлагаемого щелочью.

Вещества, препятствующие осаждению некоторых катионов в виде гидроокисей и других нерастворимых соединений, должны быть перед анализом удалены из растворов.

Действие, вызываемое оксисоединениями, естественно, может быть использовано для маскирования тех катионов, которые образуют с ними внутрикомплексные соли.

ГЛАВА II

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

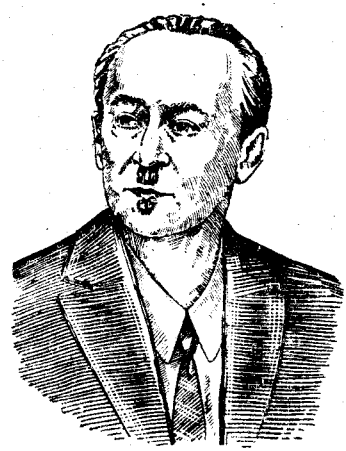
§ 1. Окисление—восстановление как один из основных методов химического анализа

Понятие о реакциях окисления — восстановления. Окисление — восстановление является одним из основных методов химического анализа и широко применяется в аналитической практике. Поэтому знание теории окислительно-восстановительных процессов для аналитика имеет большое значение. В этом параграфе, опуская подробности, мы лишь напомним некоторые основные понятия о реакциях окисления—восстановления, поскольку они подробно излагаются в курсе общей и неорганической химии. Основоположниками ионно-электронной теории реакций окисления—восстановления в СССР являются Я. И. Михайленко и Л. В. Писаржевский.

Окислением называют реакцию, связанную с потерей частицей (атомом, ионом или молекулой) электронов, а *восстановлением* — приобретение электронов.

Вещество, получающее электроны от окисляющегося вещества, называют *окислителем*, а отдающее электроны другому веществу, — *восстановителем*.

Реакции окисления и восстановления взаимно обусловлены, неразрывно связаны между собой и не могут рассматриваться изолированно друг от друга. Именно поэтому их называют реакциями *окисления — восстановления* (ред-окс-реакциями).



Л. В. Писаржевский (1874—1938).

Реакции окисления — восстановления всегда связаны с переходом (отдачей или присоединением) электронов и сопровождаются изменением (увеличением или уменьшением) степени окисления элементов:

$$\text{Окисл}_1 + ne \longrightarrow \text{Восст}_1; \qquad \text{Восст}_2 - ne \longrightarrow \text{Окисл}_2$$

$$\text{Окисл}_1 + \text{Восст}_2 \rightleftarrows \text{Восст}_1 + \text{Окисл}_2$$

Окислители. В качестве окислителей в аналитических лабораториях чаще всего применяют: хлорную и бромную воду, H_2O_2, Na_2O_2, $KClO_3$, $Na_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, HNO_3, $NaClO$, MnO_2, $NaBiO_3$, Pb_3O_4, PbO_2, Na_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, KIO_3, $NaBrO_3$, царскую водку. Кроме того, следует иметь

в виду, что окислителями также являются ионы Ag^+, Hg^{++}, Fe^{+++}, Cu^{++} и некоторые другие.

Мерой окислительной способности данного окислителя (атома или иона) является *сродство к электрону*, представляющее собой энергию (работу, выражаемую в электрон-вольтах), которая высвобождается при присоединении к нему электрона (см. гл. III, § 27).

Восстановители. В качестве восстановителей применяют: металлические цинк, железо и алюминий, H_2O_2, $SnCl_2$, H_2S, H_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, HI и т. п., восстановителями являются также ионы Fe^{++}, Ti^{+++}, Cr^{++} и др.

Мерой восстановительной способности данного восстановителя (атома или иона) является *ионизационный потенциал* (потенциал ионизации), численно равный энергии (работе, выражаемой в электрон-вольтах), которую нужно затратить для того, чтобы удалить от него электрон на бесконечно далекое расстояние (см. гл. III, § 27).

Реакции диспропорционирования (самоокисление — самовосстановление). Одно и то же вещество в зависимости от условий реакции может быть и окислителем, и восстановителем (H_2O_2, H_2SO_3, HNO_2, S и др.). Например:

$$2HNO_2 + 2HI \longrightarrow 2H_2O + 2NO + I_2 \qquad (а)$$

$$2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O \qquad (б)$$

В реакции (а) азотистая кислота является окислителем, в реакции (б) — восстановителем.

Вещества, проявляющие и окислительные, и восстановительные свойства, способны к реакциям самоокисления — самовосстановления. Такие реакции называют реакциями *диспропорционирования*. К реакциям диспропорционирования способны многие соединения.

Рассмотрим подробно окислительно-восстановительные свойства перекиси водорода, широко применяемой в аналитической практике.

Перекись водорода в силу специфического характера строения ее молекул H—O—O—H ($H_2^+[O_2]^{--}$) проявляет себя и как окислитель, и как восстановитель:

$$\underset{\text{окислитель}}{H_2^+[O_2]^{--}} + 2e + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O$$

$$\underset{\text{восстановитель}}{H_2^+[O_2]^{--}} - 2e \longrightarrow 2H^+ + O_2$$

В реакциях с восстановителями она играет роль окислителя:

а) в кислой среде

$$\underset{\text{окислитель}}{H_2O_2} + \underset{\text{восстановитель}}{2I^-} + 2H^+ \longrightarrow \downarrow I_2 + 2H_2O$$

$$2I^- - 2e \longrightarrow I_2 \quad | \ 1$$

$$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O \quad | \ 1$$

Под действием сильных окислителей она проявляет восстановительные свойства:

б) *в кислой среде*

$$\underset{\text{восстановитель}}{H_2O_2} + \underset{\text{окислитель}}{PbO_2} + 2CH_3COOH \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow + Pb^{++} + 2CH_3COO^-$$

$$H_2O_2 - 2e \longrightarrow 2H^+ + O_2 \quad | \ 1$$

$$PbO_2 + 2e + 4H^+ \longrightarrow Pb^{++} + 2H_2O \quad | \ 1$$

Перекись водорода может проявлять восстановительные свойства не только в кислой (см. выше), но и в нейтральной, и в щелочной средах:

$$\underset{\text{восстановитель}}{H_2O_2} + \underset{\text{окислитель}}{Ag_2O} \longrightarrow H_2O + O_2\uparrow + \downarrow 2Ag$$

$$\begin{aligned} H_2O_2 - 2e &\longrightarrow 2H^+ + O_2 \quad | \ 1 \\ Ag_2O + 2e + HOH &\longrightarrow 2Ag + 2OH^- \quad | \ 1 \end{aligned}$$

Известны также реакции, протекающие как в кислой, так щелочной и нейтральной средах, в которых перекись водорода является окислителем. Например:

а) *в кислой среде*:

$$\underset{\text{восстановитель}}{NiS} + \underset{\text{окислитель}}{H_2O_2} + 2CH_3COOH \longrightarrow Ni^{++} + 2CH_3COO^- + \downarrow S + 2H_2O$$

$$\begin{aligned} NiS - 2e &\longrightarrow Ni^{++} + S \quad | \ 1 \\ H_2O_2 + 2e + 2H^+ &\longrightarrow 2H_2O \quad | \ 1 \end{aligned}$$

б) *в нейтральной среде*

$$\underset{\text{восстановитель}}{PbS} + \underset{\text{окислитель}}{4H_2O_2} \longrightarrow \downarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

$$\begin{aligned} PbS - 8e + 4H_2O &\longrightarrow PbSO_4 + 8H^+ \quad | \ 1 \\ H_2O_2 + 2e &\longrightarrow 2OH^- \quad | \ 4 \end{aligned}$$

в) *в щелочной среде*

$$\underset{\text{восстановитель}}{2Cr(OH)_3} + \underset{\text{окислитель}}{3H_2O_2} + 4OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{--} + 8H_2O$$

$$\begin{aligned} Cr(OH)_3 - 3e + 5OH^- &\longrightarrow CrO_4^{--} + 4H_2O \quad | \ 2 \\ H_2O_2 + 2e &\longrightarrow 2OH^- \quad | \ 3 \end{aligned}$$

Но, кроме того, известны такие реакции, в которых перекись водорода при сравнительно незначительном изменении pH среды играет роль то окислителя, например:

при pH = 1 (кислая среда)

$$\overset{10e}{\underset{\text{восстановитель}}{I_2}} + \underset{\text{окислитель}}{5H_2O_2} \longrightarrow 2IO_3^- + 4H_2O + 2H^+$$

то восстановителя, например:

при pH = 2 (кислая среда)

$$\overset{10e}{\underset{\text{восстановитель}}{5H_2O_2}} + 2H^+ + \underset{\text{окислитель}}{2IO_3^-} \longrightarrow \downarrow I_2 + 5O_2\uparrow + 6H_2O$$

Вследствие двойственности окислительно-восстановительного характера перекиси водорода, она склонна вступать в реакции диспропорционирования:

$$\overset{2e}{H_2O_2 + H_2O_2} \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

Окислительно-восстановительные свойства металлов, неметаллов и образуемых ими ионов. *Металлы* являются восстановителями. Теряя свои электроны, атомы металлов превращаются в электроположительные ионы. Например:

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{++}$$

Ионы металлов проявляют либо окислительные, либо восстановительные свойства. Приобретая электроны, ионы металлов переходят либо в ионы низшей зарядности (а), либо в нейтральное состояние (б):

$$Fe^{+++} + e \longrightarrow Fe^{++} \quad (а)$$

$$Ag^{+} + e \longrightarrow Ag \quad (б)$$

Теряя электроны, ионы металлов превращаются либо в ионы высшей зарядности (а), либо в сложные ионы (б):

$$Ce^{III} - e \longrightarrow Ce^{IV} \quad (а)$$

$$Mn^{++} - 5e + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^{-} + 8H^{+} \quad (б)$$

Неметаллы также могут проявлять и восстановительные, и окислительные свойства. Теряя электроны, атомы неметаллов превращаются в электроположительные ионы, образующие в водной среде окислы или сложные кислородсодержащие ионы. Например:

$$S - 6e + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 8H^{+}$$

Приобретая электроны, атомы неметаллов превращаются в электроотрицательные ионы. Например:

$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^{-}$$

Отрицательные ионы неметаллов являются восстановителями. Теряя электроны, отрицательные ионы неметаллов переходят либо в нейтральное состояние (а), либо в сложные ионы (б):

$$S^{--} - 2e \longrightarrow S \quad (а)$$

$$S^{--} - 8e + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 8H^{+} \quad (б)$$

Подавляющее большинство *сложных кислородсодержащих ионов* несет отрицательные заряды, например SnO_3^{--}, SiO_3^{--}, VO_3^{-}, WO_4^{--}; некоторые ионы заряжены положительно: H_3O^{+}, BiO^{+}, UO_2^{++}, SbO^{+}, SbO_2^{+}, VO^{+++}, VO_2^{+}.

Сложные кислородсодержащие ионы, в состав которых входят электроположительные элементы, теряя свои электроны, превращаются в другие сложные ионы, содержащие те же элементы, но более электроположительной степени окисления. Например:

$$SO_3^{--} - 2e + 2OH^{-} \longrightarrow SO_4^{--} + H_2O$$

Приобретая электроны, сложные ионы превращаются в другие сложные ионы, в состав которых входят ионы элементов низшей валентности (а), в нейтральные молекулы (б) или в отрицательно заряженные ионы неметаллов (в):

$$MnO_4^{-} + e \longrightarrow MnO_4^{--} \quad (а)$$

$$2IO_3^{-} + 10e + 12H^{+} \longrightarrow I_2 + 6H_2O \quad (б)$$

$$IO_3^{-} + 6e + 6H^{+} \longrightarrow I^{-} + 3H_2O \quad (в)$$

Химическая связь. Химические реакции сопровождаются, как правило, изменением электронного строения атомов реагирующих элементов за счет полного перехода электронов (ионная связь), уменьшения или увеличения электронной плотности (поляризация), а также за счет обобществления пар электронов (ковалентная связь).

Деление веществ в зависимости от характера химической связи на ковалентные и ионные в известном смысле условно и основывается на преимущественном проявлении того или иного типа химической связи. Например, ионная и неполярно-ковалентная связи являются лишь крайними границами полярно-ковалентной связи, которую можно рассматривать как отклонение от чисто ионной и ковалентной.

Подробное изложение теории химической связи не входит в нашу задачу, поскольку эти вопросы излагаются в курсах строения вещества, общей, неорганической и органической химии. Однако мы должны обратить внимание на то, что реакции окисления — восстановления можно рассматривать как реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов, молекул и ионов к другим.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. При составлении уравнений реакций окисления — восстановления не имеет особого значения — происходит ли образование идеальной ионной связи. Это тем более несущественно, что даже ионное превращение элементов, связанное с переходом электронов от одних атомов к другим, не сопровождается, как известно, образованием идеальной ионной связи.

Существуют различные способы составления уравнений реакций окисления — восстановления. Ниже рассматривается ионно-электронный метод, основанный на составлении двух полуреакций: 1) полуреакции окисления и 2) полуреакции восстановления, и предусматривающий пользование студентами прилагаемыми в конце книги номограммами для определения направления реакции окисления — восстановления. С помощью этих номограмм можно без особого труда раздельно написать ионно-электронные уравнения полуреакций и затем суммировать их в общее ионное уравнение реакции окисления — восстановления.

Балансирование полуреакций проводят с таким расчетом, чтобы общее число электронов, перешедших к окислителю, равнялось числу электронов, потерянных восстановителем.

Если представить себе все вещества, написанные в левой части 1-й полуреакции и 2-й полуреакции подсобного уравнения, как израсходованные на реакцию («расход»), а написанные в правой части, как полученные в результате реакции («приход»), то составление уравнения реакции в окончательном виде не составляет никаких трудностей. Для этого нужно лишь подвести итог (составить баланс).

Перед составлением уравнения, пользуясь указанными номограммами (см. Приложение) или таблицей окислительно-восстановительных потенциалов (см. табл. 5, стр. 96), нужно решить основной вопрос, пойдет ли данная реакция или не пойдет.

Это необходимо делать потому, что многие реакции, уравнения которых можно сбалансировать, т. е. написать на бумаге, на самом деле при данных условиях практически не идут.

Например, не идет реакция

$$2Fe^{++} + I_2 \longrightarrow 2Fe^{+++} + 2I^-$$

но идет обратная реакция

$$2I^- + 2Fe^{+++} \longrightarrow 2Fe^{++} + I_2$$

Идут реакции:

$$2BrO_3^- + 10I^- + 12H^+ \longrightarrow Br_2 + 5I_2 + 6H_2O$$

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{++} + 5I_2 + 8H_2O$$

$$6MnO_4^- + 5I^- + 18H^+ \longrightarrow 6Mn^{++} + 5IO_3^- + 9H_2O$$

а обратные им реакции в тех же условиях практически не протекают.

Рассмотрим следующую реакцию окисления — восстановления:

$$SnS + 2MnO_4^- + 5H^+ \longrightarrow \downarrow H_2SnO_3 + HSO_4^- + 2Mn^{++} + H_2O$$

Подсобное уравнение

1-я полуреакция $SnS - 10e + 7H_2O \longrightarrow H_2SnO_3 + HSO_4^- + 11H^+$ | 1

2-я полуреакция $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O$ | 2

Нетрудно заметить, что уравнение реакции окисления — восстановления в полной форме является результатом суммирования двух полуреакций.

В этом примере ионы высшей степени окисления (Sn^{IV} и S^{VI}) с освобождающимися ионами кислорода (O^{--}) образуют в кислой среде соответственно нерастворимую в воде метаоловянную кислоту H_2SnO_3 и бисульфат-ион HSO_4^-, а ионы водорода с ионами кислорода в кислой среде образуют молекулы воды.

В молекулярной форме приведенная выше реакция может быть представлена так:

$$SnS + 2KMnO_4 + 5HNO_3 \longrightarrow \downarrow H_2SnO_3 + KHSO_4 + KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2 + H_2O$$

В общем виде при составлении правой части ионно-электронного уравнения реакции окисления — восстановления необходимо руководствоваться следующими правилами

В отношении ионов водорода

1) с освобождающимися (а) или образующимися (б) ионами кислорода или ионами гидроксила (в) ионы водорода образуют нейтральные молекулы воды:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O \quad (а)$$

$$O_2 + 4e + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O \quad (б)$$

$$Ni(OH)_3 + e + 3H^+ \longrightarrow Ni^{++} + 3H_2O \quad (в)$$

2) с ионами фтора, серы, селена, теллура, азота и других элементов, находящихся в состоянии низших степеней окисления, ионы водорода образуют соответствующие слабые электролиты:

$$H_2F_2, \quad H_2S, \quad H_2Se, \quad H_2Te, \quad NH_4^+ \quad \text{и т. д.;}$$

3) с нейтральными молекулами воды и аммиака ионы водорода образуют ионы гидроксония и аммония.

В отношении ионов гидроксила

1) в процессе окисления соединений элементов низших степеней окисления в высшие степени окисления в присутствии ионов гидроксила образуются кислородные соединения элементов высших степеней окисления и вода:

$$AsO_2^- - 2e + 4OH^- \longrightarrow AsO_4^{---} + 2H_2O$$

2) с элементами, склонными к образованию нерастворимых в воде гидроокисей, ионы гидроксила образуют осадки гидроокисей:

$$Ni - 2e + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ni(OH)_2 \quad (а)$$

$$Ni(OH)_2 - e + OH^- \longrightarrow \downarrow Ni(OH)_3 \quad (б)$$

3) при окислении элементов, склонных к комплексообразованию, ионы гидроксила образуют с ними гидроксокомплексные ионы:

$$Al - 3e + 6OH^- \longrightarrow [Al(OH)_6]^{---}$$

4) с ионами водорода и ионами аммония ионы гидроксила соответственно образуют молекулы воды (а) и аммиака (б):

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \quad (а)$$

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + NH_3 \quad (б)$$

В отношении молекул воды

1) с освобождающимися (а) или образующимися (б) ионами кислорода молекулы воды образуют гидроксильные ионы:

$$BrO_3^- + 6e + 3HOH \longrightarrow Br^- + 6OH^- \quad (а)$$

$$O_2 + 4e + 2HOH \longrightarrow 4OH^- \quad (б)$$

2) в процессе окисления ионов элементов низших степеней окисления в высшие молекулы воды образуют комплексные кислородсодержащие ионы (а) и нерастворимые в воде соединения (б), а также ионы водорода:

$$2Cr^{+++} - 6e + 7H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{--} + 14H^+ \quad (а)$$

$$Zr - 4e + 2H_2O \longrightarrow \downarrow ZrO_2 + 4H^+ \quad (б)$$

3) в процессе восстановления соединений элементов высшей степени окисления в низшие степени окисления в присутствии воды образуются соединения элементов

низших степеней окисления (а), нерастворимые в воде соединения (б) и ионы гидроксила:

$$NO_3^- + 8e + 6H_2O \longrightarrow NH_3 + 9OH^- \quad (а)$$

$$MnO_4^{--} + 2e + 2H_2O \longrightarrow \downarrow MnO_2 + 4OH^- \quad (б)$$

В отношении остальных ионов

1) одно-, двух- и трехзарядные ионы металлов, склонные давать нерастворимые соединения, в нейтральной или кислой среде образуют с кислотными остатками нерастворимые соли, например:

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

2) все ионы металлов, образующие нерастворимые в воде гидроокиси, дают в щелочной среде гидроокиси, например $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и др.;

3) двух-, трех- и четырехзарядные ионы металлов, склонные давать амфотерные гидроокиси, образуют в сильнощелочной среде сложные кислородсодержащие ионы типа ZnO_2^{--}, AlO_2^-, AlO_3^{---}, CrO_3^{---}, SnO_3^{--}, PbO_2^{--} и т. п.;

4) ионы неметаллов положительной степени окисления и ионы металлов высокой степени окисления образуют с кислородом нейтральные молекулы окислов: NO, CO, CO_2, SO_2, SiO_2, SnO_2, TiO_2, MnO_2; сложные кислородсодержащие ионы: NO_3^-, SO_4^{--}, PO_4^{---}, CrO_4^{--}, MnO_4^-, HSO_4^-, HPO_4^{--}, $H_2PO_4^-$; слабые кислоты: H_2SiO_3, H_2SnO_3, H_3BO_3, H_3AlO_3, $HSbO_3$ и др.

Следует иметь в виду, что свободные (или гидратированные) катионы, несущие свыше трех положительных зарядов, как правило, в водных растворах не существуют. Высокозарядные ионы в процессе разнообразных реакций окисления — восстановления, реагируя с водой, моментально соединяются с ионами кислорода воды, образуя сложные кислородсодержащие ионы типа VO_3^-, CrO_4^{--}, MnO_4^-:

$$V^V + 3H_2O \longrightarrow VO_3^- + 6H^+$$

$$S^{VI} + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 8H^+$$

$$Mn^{VII} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+$$

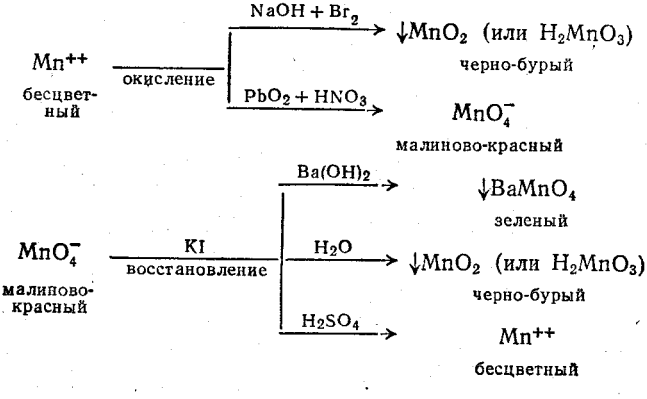
Применение реакций окисления — восстановления в аналитической химии. Реакции окисления — восстановления широко применяются в химическом анализе.

1. Для перевода ионов и соединений элементов низших форм окисления в высшие (а) и высших форм в низшие (б) с целью предотвращения их вредного влияния в процессе проведения анализа:

а) для предварительного окисления Fe^{++} до Fe^{+++} в тех случаях, когда ионы железа (II) мешают ходу анализа;

б) для восстановления As^V в As^{+++} в процессе осаждения в хлористоводородном растворе сероводородом As_2S_3.

2. Для обнаружения ионов, дающих характерные реакции с окислителями или восстановителями, например:



3. Для разделения ионов, окисляющихся или восстанавливающихся с образованием малорастворимых соединений, например:

$$Mn^{++} \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} \downarrow MnO_2 \text{ (или } H_2MnO_3)$$

4. Для количественного определения многих неорганических и органических соединений весовым или объемным методом (см. книга 2).

§ 2. Направление реакций окисления—восстановления

Большинство окислительно-восстановительных реакций, применяемых в аналитической химии, протекает в растворах.

Различные окислители и восстановители действуют по-разному. Качественным признаком окислительно-восстановительной реакции и количественной мерой ее интенсивности является разность окислительно-восстановительных потенциалов двух систем реагирующих веществ, выраженная в вольтах.

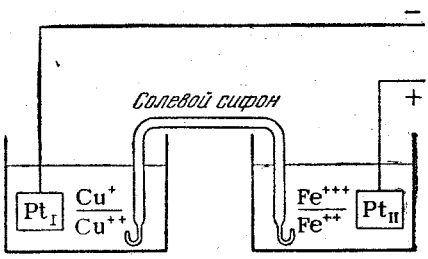


Рис. 2. Схема окислительно-восстановительной цепи (гальванического элемента).

Окислительно - восстановительная цепь. Для определения направления и интенсивности реакции создают так называемую *электрическую окислительно-восстановительную цепь.*

На рис. 2 изображена типичная окислительно-восстановительная цепь (гальванический элемент, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую). Такая цепь представляет собой соприкасающиеся при помощи солевого сифона растворы солей меди (I) и железа (III). Солевой сифон (или электролитический мостик), наполненный насыщенным раствором хлорида калия, обеспечивает электрическую проводимость между электродными растворами, но препятствует их взаимной диффузии. Звенья этой цепи соединены инертными платиновыми электродами Pt_I и Pt_{II} и металлической проволокой. Ионы Fe^{+++} приобретают по одному электрону у электрода, опущенного в раствор соли железа (III), и восстанавливаются в Fe^{++}-ионы; а Cu^+-ионы отдают по одному электрону у электрода, опущенного в раствор соли меди (I), и окисляются в Cu^{++}-ионы. Платиновый электрод Pt_I заряжен отрицательно, платиновый электрод Pt_{II} — положительно. В растворе через сифон будут двигаться отрицательно заряженные анионы в направлении, обратном движению электронов: от электрода Pt_{II} к электроду Pt_I, т. е. от раствора соли железа (III) к раствору соли меди (I). Другими словами, на электроде Pt_I (аноде) происходит реакция окисления Cu^+ в Cu^{++}, а на электроде Pt_{II} (катоде) реакция восстановления Fe^{+++} в Fe^{++}. Таким образом, взаимообусловленность процессов окисления и восстановления заключается не только в том, что им постоянно сопутствует одновременное протекание реакций в двух взаимнопротивоположных направлениях, составляющее диалектическую сущность этих явлений, но и в том, что им постоянно сопутствуют противоположно направленные процессы другого рода: появление у катода избытка высвобождающихся анионов (вследствие реакции восстановления: $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$), противостоящее убыли эквивалентного количества Fe^{+++}-ионов, и образование у анода недостатка анионов вследствие появления эквивалентного количества окисляющихся катионов $Cu^+ \rightarrow Cu^{++}$.

Измеренная при этом *разность потенциалов между полюсами цепи показывает разность окислительно-восстановительных потенциалов элементов, образующих систему, т. е. электродвижущую силу (э. д. с.) гальванического элемента.*

Таким образом, движение электронов по проволоке, соединяющей звенья цепи, есть результат химической реакции, состоящей в переходе электронов от одних атомов или ионов к другим атомам или ионам; уравнения реакций окисления — восстановления схематически выражают динамику этих процессов.

Влияние различных сил на состояние равновесия, устанавливающегося при погружении металла в раствор его соли.

Если пластинку из какого-нибудь металла, например цинка, погрузить в раствор его соли, например $ZnSO_4$, то она начинает растворяться. Одновременно происходит обратный процесс — ионы цинка выделяются из раствора на пластинку. В результате этих процессов устанавливается динамическое равновесие. Процесс растворения цинковой пластинки можно выразить схемой:

$$Zn \rightleftarrows Zn^{++} + 2e$$

Состояние равновесия будет зависеть от сил:

1) стремящихся перевести металл в раствор;

2) стремящихся перевести ионы металла в элементарное состояние (осмотическое давление ионов металла в растворе);

3) притяжения и отталкивания между заряженной пластинкой и ионами металла.

Если силы, стремящиеся перевести металл в раствор, больше сил осмотического давления (как это имеет место у цинка), то металл частично растворится. В раствор перейдут положительно заряженные ионы, а свободные электроны останутся на поверхности металла. Вследствие этого между металлической пластинкой и раствором возникает разность потенциалов, причем потенциал металла будет отрицательным.

Если силы осмотического давления больше сил, стремящихся перевести металл в раствор, то происходит обратный процесс. Так при погружении медной пластинки в раствор $CuSO_4$, ионы меди, принимая от пластинки электроны, переходят в нейтральное состояние и на пластинке осаждается металлическая медь:

$$Cu^{++} + 2e \rightleftarrows Cu$$

Медная пластинка заряжается положительно.

В первом случае будет происходить растворение металла, во втором — выделение.

Если эти силы равны, то разность потенциалов между металлической пластинкой и раствором не возникает.

Определение направления окислительно-восстановительной реакции. Соберем гальваническую цепь, в которой одним электродом служит пластинка металлического цинка, опущенная в раствор $ZnSO_4$, а другим — пластинка металлической меди, опущенная в раствор $CuSO_4$. Оба электролита, находящиеся в разных сосудах, соединим солевым сифоном. При этом от атома цинка отделяются по два электрона, которые остаются на цинковой пластинке, а цинк переходит в раствор в виде Zn^{++}. Цинковая пластинка заряжается отрицательно, а раствор вследствие избытка ионов цинка — положительно.

Ионы меди в растворе $CuSO_4$ получают электроны от медной пластинки и переходят в нейтральное состояние. Медь осаждается на медной пластинке. Медная пластинка заряжается положительно, а раствор $CuSO_4$ — отрицательно. Если разомкнуть гальваническую цепь, то оба процесса останавливаются. При замыкании цепи с помощью металлической проволоки электроны с цинковой пластинки (заряженной отрицательно) устремятся по проволоке к медной пластинке (заряженной положительно). Пластинка цинка будет растворяться, а на медной пластинке будет происходить осаждение эквивалентного количества меди. На конечных звеньях цепи (цинк и медь) устанавливается разность потенциалов.

Происходящий при этом процесс можно изобразить следующей схемой *:

$$-\,Zn\,|\,Zn^{++} + SO_4^{--}\,\|\,Cu^{++} + SO_4^{--}\,|\,Cu\,+$$

Ионы SO_4^{--} не принимают участия в реакции и природа их практически не оказывает влияния на электродвижущую силу и на течение процесса, поэтому схему можно изобразить так:

$$Zn\,|\,Zn^{++}\,\|\,Cu^{++}\,|\,Cu \qquad (2e \rightarrow)$$

или

$$Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu \qquad (2e)$$

А это и есть не что иное, как схема реакции окисления — восстановления.

Построение гальванических цепей можно проводить как с простыми, так и со сложными веществами.

Реакции окисления — восстановления идут в сторону образования более слабых окислителей и более слабых восстановителей, что нетрудно заметить, изучая табл. 5 или номограммы (см. Приложение).

Например, восстановление соединений элементов высших степеней окисления, обладающих высокими окислительными свойствами, сопровождается образованием соединений тех же элементов низших степеней окисления, характеризующихся более слабыми окислительными свойствами:

$$\underset{\text{сильный окислитель}}{MnO_2} + 2e + 4H^+ \longrightarrow \underset{\text{слабый окислитель}}{Mn^{++}} + 2H_2O \qquad (а)$$

$$\underset{\text{сильный окислитель}}{MnO_4^-} + 5e + 8H^+ \longrightarrow \underset{\text{слабый окислитель}}{Mn^{++}} + 4H_2O \qquad (б)$$

$$\underset{\text{сильный окислитель}}{Cr_2O_7^{--}} + 6e + 14H^+ \longrightarrow \underset{\text{слабый окислитель}}{2Cr^{+++}} + 7H_2O \qquad (в)$$

Окисление соединений элементов низших степеней окисления, обладающих высокими восстановительными свойствами, сопровождается образованием соединений тех же элементов более высоких степеней окисления, характеризующихся слабыми восстановительными свойствами:

$$\underset{\text{сильный восстановитель}}{2I^-} - 2e \longrightarrow \underset{\text{слабый восстановитель}}{I_2} \qquad (а)$$

$$\underset{\text{сильный восстановитель}}{Cr^{++}} - e \longrightarrow \underset{\text{слабый восстановитель}}{Cr^{+++}} \qquad (б)$$

$$\underset{\text{сильный восстановитель}}{S^{--}} - 2e \longrightarrow \underset{\text{слабый восстановитель}}{S} \qquad (в)$$

* Подобные схематические обозначения пишутся в следующем порядке. Сначала пишут символ первого электрода, который заряжен отрицательно, затем указывают состав ионов раствора, в который погружен первый электрод, и состав ионов раствора, в который погружен второй электрод, заряженный положительно. Наконец, пишут символ второго электрода. Границы раздела отдельных фаз (твердых электродов и жидких растворов) отмечают вертикальными линиями. Границу раздела между первым электродом с его раствором и вторым электродом с его раствором (т. е. границу раздела полуэлементов) обозначают двумя вертикальными линиями.

§ 3. Окислительно-восстановительные потенциалы

Нормальный водородный электрод. Для сравнения окислительно-восстановительной способности различных атомов и ионов составляют гальваническую цепь из испытуемой пары (например, Zn^{++}/Zn) и нормального водородного электрода ($2H^+/H_2$).

Нормальный водородный электрод состоит из платиновой пластинки (выполняющей роль инертного проводника электричества), на которую электролитически наносят слой платиновой черни. Платиновая чернь, представляющая собой платину в тонкодисперсном состоянии, обладает способностью адсорбировать газообразный водород. Пластинку опускают в раствор хлористоводородной или серной кислоты с активной концентрацией ионов водорода a_{H^+}, равной 1 (используется 1,25 *М* раствор хлористоводородной кислоты).

Во время работы очищенный газообразный водород непрерывно пропускают под давлением 1 *атм* через хлористоводородную или серную кислоту. При этом протекает обратимая реакция:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

аналогичная реакциям, протекающим на поверхности металлических электродов.

Величина потенциала нормального водородного электрода условно приравнивается к нулю.

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы. Схема гальванической цепи хлорида железа в паре с нормальным водородным электродом может быть представлена следующим образом:

$$-(Pt_I)\,H_2\,|\,2H^+\,\|\,Fe^{++}\,|\,Fe^{+++}\,(Pt_{II})+$$

(2e — электроны переходят от H_2 к Fe^{+++})

а химическую реакцию, происходящую в этой цепи, можно выразить уравнением:

$$H_2 + 2Fe^{+++} \longrightarrow 2H^+ + 2Fe^{++}$$

(2e — электроны переходят от H_2 к Fe^{+++})

При концентрации (активности) ионов, равной 1, давлении водорода 1 *атм* и температуре +25° С разность потенциалов на концах гальванической цепи (платиновых полюсах) равна +0,771 *в*.

Потенциалы, измеренные в паре с нормальным водородным электродом при концентрации (активности) ионов, равной 1, и температуре 25° С, называются нормальными (E^0).

Знак плюс у электрода означает, что электроны движутся от нейтральных молекул водорода к Fe^{+++}-ионам, т. е. водород окисляется, а Fe^{+++} восстанавливается. Пара Fe^{+++}/Fe^{++} является положительным полюсом. Если сделать такие определения для разных пар, то получим данные, которые могут служить для сравнения окислительно-восстановительной способности различных соединений.

В гальванической цепи

$$-(Pt_I)H_2\,|\,2H^+\,\|\,Sn^{++}\,|\,Sn^{++++}(Pt_{II})+$$

(2e — электроны переходят от H_2 к Sn^{++++})

разность потенциалов составляет +0,15 *в*. Это означает, что Sn^{++++} окисляет H_2.

$FeCl_3$ более сильный окислитель, чем $SnCl_4$, и Fe^{+++} будет окислять Sn^{++} до Sn^{IV}. В гальванической цепи

$$-(Pt_I)Sn^{++} \mid Sn^{++++} \parallel Fe^{++} \mid Fe^{+++}(Pt_{II}) +$$

(2e)

разность потенциалов равна $0{,}771 - (+0{,}15) = +0{,}621$ *в*, что подтверждает возможность окисления Sn^{++} при помощи Fe^{+++}-ионов.

Если составить цепь из металлического магния, его соли и водородного электрода, то поток электронов будет двигаться от магния к ионам водорода:

$$-(Pt_I)Mg \mid Mg^{++} \parallel H_2 \mid 2H^+(Pt_{II}) +$$

(2e)

Это означает, что ионы водорода в данном случае являются окислителем. Измеренная разность потенциалов равна —2,34 *в*. Следовательно, металлический магний по отношению к паре $2H^+/H_2$ является восстановителем. Число —2,34 *в* есть мера восстановительной способности магния.

Таблица нормальных окислительно-восстановительных потенциалов. В табл. 5 приведены численные значения некоторых нормальных окислительно-восстановительных потенциалов. Если атомы, молекулы или ионы, находящиеся в правой колонке табл. 5, вступают в реакции с атомами, молекулами или ионами, находящимися в левой колонке и притом расположенными ниже, то первые теряют электроны (окисляются), т. е. являются восстановителями, а вторые принимают электроны (восстанавливаются), т. е. являются окислителями.

Для нахождения электродвижущей силы (э. д. с.) реакции нужно из величины потенциала окислителя вычесть величину потенциала восстановителя:

$$\text{э. д. с. } (E) = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}}$$

Нормальная (стандартная) э. д. с. равна разности нормальных потенциалов (при $a = 1$). Например:

(2e)

$$Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu$$

для $Zn - 2e \longrightarrow Zn^{++}$ $\quad E^0 = -0{,}7620$ *в*

для $Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$ $\quad E^0 = +0{,}3448$ *в* (а)

э. д. с. $= 0{,}3448 - (-0{,}7620) = 1{,}1068$ *в*

(2e)

$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{++} + H_2$$

для $Fe - 2e \longrightarrow Fe^{++}$ $\quad E^0 = -0{,}440$ *в*

для $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ $\quad E^0 = 0{,}000$ *в* (б)

э. д. с. $= 0{,}000 - (-0{,}440) = 0{,}440$ *в*

(2e)

$$Sn^{++} + Hg^{++} \longrightarrow Sn^{IV} + Hg$$

для $Sn^{++} - 2e \longrightarrow Sn^{IV}$ $\quad E^0 = +0{,}15$ *в*

для $Hg^{++} + 2e \longrightarrow Hg$ $\quad E^0 = +0{,}854$ *в* (в)

э. д. с. $= 0{,}854 - 0{,}15 = 0{,}704$ *в*

ТАБЛИЦА 5

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0) по отношению к нормальному водородному электроду ($E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}000$)

Окислитель	$+ne$	Восстановитель	E^0 вольты
K^+	$+e$	K	−2,922
Ca^{++}	$+2e$	Ca	−2,87
H_2	$+2e$	$2H^-$	−2,33
$[AlF_6]^{---}$	$+3e$	$Al + 6F^-$	−2,13
Al^{+++}	$+3e$	Al	−1,67
Cr^{++}	$+2e$	Cr	−0,86
Zn^{++}	$+2e$	Zn	−0,7620
Cr^{+++}	$+3e$	Cr	−0,71
S	$+2e$	S^{--}	−0,508
Fe^{++}	$+2e$	Fe	−0,440
Cr^{+++}	$+e$	Cr^{++}	−0,41
$[Ag(CN)_2]^-$	$+e$	$Ag + 2CN^-$	−0,29
Sn^{++}	$+2e$	Sn	−0,136
Fe^{+++}	$+3e$	Fe	−0,036
$2H^+$	$+2e$	H_2	0,000
Sn^{IV}	$+4e$	Sn	+0,01
$[Co(NH_3)_6]^{+++}$	$+e$	$[Co(NH_3)_6]^{++}$	+0,1
$S + 2H^+$	$+2e$	H_2S	+0,141
Sn^{IV}	$+2e$	Sn^{++}	+0,15
$S_4O_6^{--}$	$+2e$	$2S_2O_3^{--}$	+0,15
$SO_4^{--} + 4H^+$	$+2e$	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,20
$IO_3^- + 3H_2O$	$+6e$	$I^- + 6OH^-$	+0,26
Hg_2Cl_2	$+2e$	$2Hg + 2Cl^-$	+0,2675
Cu^{++}	$+2e$	Cu	+0,3448
$[Fe(CN)_6]^{---}$	$+e$	$[Fe(CN)_6]^{--}$	+0,36
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$+e$	$Ag + 2NH_3$	+0,37
$[FeF_6]^{---}$	$+e$	$Fe^{++} + 6F^-$	+0,4
I_2	$+2e$	$2I^-$	+0,5345
$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+2e$	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,559
$MnO_4^- + 2H_2O$	$+3e$	$MnO_2 + 4OH^-$	+0,57
$BrO_3^- + 3H_2O$	$+6e$	$Br^- + 6OH^-$	+0,60
$2HgCl_2$	$+2e$	$Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$	+0,62
$ClO_3^- + 3H_2O$	$+6e$	$Cl^- + 6OH^-$	+0,62
$O_2 + 2H^+$	$+2e$	H_2O_2	+0,682
Fe^{+++}	$+e$	Fe^{++}	+0,771
Ag^+	$+e$	Ag	+0,7995
$NO_3^- + 2H^+$	$+e$	$NO_2 + H_2O$	+0,81
Hg^{++}	$+2e$	Hg	+0,854
$NO_3^- + 10H^+$	$+8e$	$NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
$ClO^- + H_2O$	$+2e$	$Cl^- + 2OH^-$	+0,94
$NO_3^- + 3H^+$	$+2e$	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
$NO_3^- + 4H^+$	$+3e$	$NO + 2H_2O$	+0,96
$HNO_2 + H^+$	$+e$	$NO + H_2O$	+0,99
Br_2	$+2e$	$2Br^-$	+1,0652
$IO_3^- + 6H^+$	$+6e$	$I^- + 3H_2O$	+1,085
$2IO_3^- + 12H^+$	$+10e$	$I_2 + 6H_2O$	+1,195
Cl_2	$+2e$	$2Cl^-$	+1,3583

Продолжение табл. 5

Окислитель	$+ne$	Восстановитель	E^0 вольты
$Cr_2O_7^{--} + 14H^+$	$+6e$	$2Cr^{+++} + 7H_2O$	+1,36
$BrO_3^- + 6H^+$	$+6e$	$Br^- + 3H_2O$	+1,44
$ClO_3^- + 6H^+$	$+6e$	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$PbO_2 + 4H^+$	$+2e$	$Pb^{++} + 2H_2O$	+1,456
$MnO_4^- + 8H^+$	$+5e$	$Mn^{++} + 4H_2O$	+1,52
$2HClO + 2H^+$	$+2e$	$Cl_2 + 2H_2O$	+1,63
Au^+	$+e$	Au	+1,68
$H_2O_2 + 2H^+$	$+2e$	$2H_2O$	+1,77
Co^{+++}	$+e$	Co^{++}	+1,842
$S_2O_8^{--}$	$+2e$	$2SO_4^{--}$	+2,05
F_2	$+2e$	$2F^-$	+2,85
$F_2 + 2H^+$	$+2e$	$2HF$	+3,03

Следует отметить, что приведенные вычисления относятся лишь к частным случаям, когда концентрации (активности) реагирующих между собой веществ равны единице.

На основании таблицы окислительно-восстановительных потенциалов можно сделать следующие выводы:

1. Металлы, обладающие нормальными окислительно-восстановительными потенциалами меньшими, чем потенциал водорода ($E = 0{,}000$), при взаимодействии с кислотами вытесняют из них водород, и наоборот, металлы, имеющие нормальные потенциалы больше $E^0_{2H^+/H_2}$, не вытесняют водород из кислоты.

2. Все металлы, имеющие нормальный потенциал меньше потенциала какого-либо другого металла, вытесняют последний из его солей или восстанавливают его ионы до низшей степени окисления.

3. Наиболее сильными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, наиболее слабыми — благородные металлы и галогены.

4. Наиболее сильными окислителями являются галогены (самым сильным F_2), ионы металлов и неметаллов высшей валентности, ионы благородных металлов.

5. Окислительно-восстановительный потенциал металлов и ионов, способных окисляться или восстанавливаться, зависит от того, сколько электронов теряет окисляющийся атом или ион.

Пользуясь таблицей нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, можно:

1) быстро найти величину нормального окислительно-восстановительного потенциала системы, состоящей из данной электродной пары (окислителя и восстановителя);

2) сравнить величины нормальных окислительно-восстановительных потенциалов разных систем, образуемых одним и тем же химическим элементом;

3) определить характер возможного взаимодействия, т. е. установить, окислителем или восстановителем будут атомы, молекулы или ионы данного вещества;

4) проследить, как изменяется величина нормального окислительно-восстановительного потенциала данного вещества в зависимости от состояния среды;

5) установить, какое из соединений, образуемых данным элементом, является наиболее сильным окислителем или восстановителем;

6) представить, каким образом влияет комплексообразование на окислительно-восстановительные свойства отдельных ионов и т. д.

Например, пользуясь табл. 5, можно сказать, что:

1. BrO_3^- является сильным окислителем, но величина его нормального окислительно-восстановительного потенциала меняется в зависимости от условий проведения реакции. В кислой среде $E^0_{BrO_3^-+6H^+/Br^-+3H_2O} = +1{,}44$ *в*, тогда как в нейтральной или щелочной среде $E^0_{BrO_3^-+3H_2O/Br^-+6OH^-} = +0{,}60$ *в*; это значит, что BrO_3^- является более сильным окислителем в кислой среде.

2. Самым сильным окислителем из соединений серы, представленных в табл. 5, является персульфат, который по силе окислительного действия можно сравнивать с такими сильными окислителями, как фтор, соединения кобальта (III), свинца (IV), марганца (VII) и т. п. Самым сильным восстановителем среди соединений серы являются сульфид-ионы, которые по силе восстановительного действия можно сравнивать с такими сильными восстановителями, как неблагородные металлы, ионы хрома (II) и т. п.

3. Из всех соединений кобальта самыми сильными окислителями являются соединения кобальта (III), восстанавливающиеся в соединения кобальта (II) $\left(E^0_{Co^{+++}/Co^{++}} = +1{,}842\ в\right)$. По своим окислительным свойствам Co^{+++}-ионы превосходят такие сильные окислители, как газообразный хлор, перекись водорода, перманганат. Окислительное действие Co^{+++} сильно уменьшается при образовании комплекса $[Co(NH_3)_6]^{+++}$. То же самое можно сказать и в отношении многих других окислителей и восстановителей, окислительно-восстановительные свойства которых сильно уменьшаются в связи с комплексообразованием.

Для того чтобы предвидеть направление данной окислительно-восстановительной реакции, можно также пользоваться номограммами (см. Приложение), составленными по типу Sargent Chemical Predictor.

Кроме того, таблица окислительно-восстановительных потенциалов дает возможность:

1) установить, какое число электронов теряют восстановители или приобретают окислители, вступая в реакции с другими окислителями или восстановителями;

2) предсказать, возможна ли данная реакция, в каком направлении она будет протекать, какие вещества будут реагировать в первую очередь и какие продукты реакции образуются в результате предполагаемого взаимодействия;

3) подсчитать коэффициенты участвующих в реакции веществ, исходя из правила, что общее число теряемых восстановителем электронов равно общему числу электронов, приобретаемых окислителем;

4) быстро и точно составить уравнение окислительно-восстановительной реакции;

5) вычислить электродвижущую силу реакции и т. д.

Студент должен уметь пользоваться таблицей нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

Пользование таблицей окислительно-восстановительных потенциалов покажем на примерах.

Пример 1. Пользуясь таблицей нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, установить, протекает ли реакция окисления — восстановления между хлористоводородной кислотой и металлическим оловом и медью.

Решение. По данным табл. 5 находим:

$$E^0_{Sn^{++}/Sn} = -0{,}136\ в; \quad E^0_{Sn^{IV}/Sn} = +0{,}01\ в$$

$$E^0_{Cu^{++}/Cu} = +0{,}3448\ в$$

Ионы водорода способны окислять все металлы, стоящие в табл. 5 в правой колонке и расположенные выше строки, в которой помещен нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары водорода $\left(E_{2H^+/H_2} = 0{,}000\ в\right)$, т. е. в нашем случае таким металлом является олово. Медь, расположенная в табл. 5 ниже указанной строки, не окисляется ионами водорода. Поэтому хлористоводородная кислота в отсутствие окислителей не действует на металлическую медь.

Так как $E^0_{Sn^{IV}/Sn} = +0{,}01\ в$, а $E^0_{Sn^{++}/Sn} = -0{,}136\ в$, то, очевидно, ионы водорода будут окислять металлическое олово до двухвалентного состояния, а не до четырехвалентного. Реакция будет протекать по уравнению:

$$Sn + 2HCl \longrightarrow Sn^{++} + H_2\uparrow + 2Cl^-$$

Пример 2. Произойдет ли химическая реакция, если в раствор сульфата железа (III), подкисленного серной кислотой, добавить железных стружек?

Решение. На основании данных табл. 5 можно сделать вывод, что металлическое железо способно окисляться ионами водорода и ионами железа (III). Более сильным окислителем в данном случае является Fe^{+++}. Реакция протекает по уравнению:

$$Fe + 2Fe^{+++} \longrightarrow 3Fe^{++}$$

При избытке металлического железа одновременно будет протекать и другая реакция:

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow Fe^{++} + H_2\uparrow + SO_4^{--}$$

Пример 3. Какие ионы способны восстанавливаться иодистоводородной кислотой $\left(E^0_{I_2/2I^-} = +0{,}5345\ в\right)$?

Решение. Согласно данным табл. 5, иодистоводородная кислота восстанавливает все ионы, расположенные в таблице слева и ниже строки, показывающей величину нормального окислительно-восстановительного потенциала пары $I_2 + 2e - 2I^-$ ($E^0 = +0{,}5345\ в$), т. е. ионы мышьяковой кислоты, броматы, ионы железа (III), азотистую кислоту, бихроматы, перманганаты и т. п.

§ 4. Зависимость между величинами окислительно-восстановительных потенциалов и условиями, в которых протекают реакции окисления—восстановления

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от концентрации. Окислительно-восстановительные потенциалы сильно зависят от температуры, концентрации раствора, pH среды, комплексообразования и т. п.

Количественную зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от концентрации по отношению к нормальному водородному потенциалу выражают уравнением:

$$E = E^0_{Окисл/Восст} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Окисл]}{[Восст]}$$

где E — окислительно-восстановительный потенциал, *в*;
$E^0_{Окисл/Восст}$ — нормальный окислительно-восстановительный потенциал, *в*;
R — газовая постоянная, равна 8,314 джоуля;
T — абсолютная температура раствора;
n — число теряемых или приобретаемых электронов;
F — число Фарадея, равное 96 500 кулонам;
[Окисл] — концентрация окислителя;
[Восст] — концентрация восстановителя.

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от натуральных логарифмов к десятичным (коэффициент перевода 2,303), то при $T = 298\,^\circ$ К ($+25^\circ$ С) уравнение примет вид:

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{8{,}314 \cdot 298 \cdot 2{,}303}{n \cdot 96\,500} \lg \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]}$$

или

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]} \qquad (2)$$

В общем виде уравнение (2) примет вид:

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]^a}{[\text{Восст}]^d} \qquad (3)$$

При 30° С вместо величины $0{,}059/n$ подставляют величину $0{,}06/n$, при 18° С — величину $0{,}058/n$ и т. д.

Если $[\text{Окисл}] = [\text{Восст}] = 1$, то $\lg \frac{[\text{Окисл}]^a}{[\text{Восст}]^d} = \lg 1 = 0$ и $E = E^0$ представляет собой так называемый *нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы.*

Числовые значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, приведенные в табл. 5, получены при 25° С. Они незначительно меняются в зависимости от температуры и ими можно пользоваться для определения направления реакции в обычных условиях. Приведенные данные действительны для случаев концентраций (точнее — активностей) растворов в гальванической цепи, равных 1.

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от $[H^+]$. Если в окислительно-восстановительной реакции принимает участие также m ионов водорода, то величина окислительно-восстановительного потенциала E зависит не только от концентраций окислителя и восстановителя, но также и от концентрации ионов водорода.

В этом случае уравнение (2) примет вид:

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]^a [H^+]^m}{[\text{Восст}]^d} \qquad (4)$$

где a, d и m — выражают соответственно численные значения коэффициентов при окислителе, восстановителе и ионах водорода.

Изменение концентрации ионов водорода сильно влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала.

Это можно видеть на следующих примерах:

$$MnO_2 - 3e + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 4H^+ \qquad E^0 = 1{,}67\ в$$

(кислая среда)

$$MnO_2 - 3e + 4OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 2H_2O \qquad E^0 = 0{,}57\ в$$

(щелочная среда)

$$Cl^- - 6e + 3H_2O \longrightarrow ClO_3^- + 6H^+ \qquad E^0 = 1{,}45\ в$$

(кислая среда)

$$Cl^- - 6e + 6OH^- \longrightarrow ClO_3^- + 3H_2O \qquad E^0 = 0{,}62\ в$$

(щелочная среда)

В случае кислородсодержащих окислителей ионы водорода сильно влияют на величины окислительно-восстановительных потенциалов вследствие того, что в присутствии H^+ наряду с реакциями окисления — восстановления происходит смещение равновесия в сторону образова-

ния слабодиссоциированных молекул воды за счет кислородсодержащих ионов, например:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

Изменяя $[H^+]$, можно уменьшать или увеличивать окислительно-восстановительный потенциал, что дает возможность проводить желаемые реакции окисления—восстановления данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей.

Например, подбирая соответствующие буферные смеси, отличающиеся друг от друга определенным значением pH раствора, т. е. меняя $[H^+]$ реагирующей смеси, можно раздельно окислять перманганатом I^--, Br^--, Cl^--ионы при их совместном присутствии. Таким же путем можно дифференцированно (раздельно) окислять или восстанавливать другие сложные смеси восстанювителей или окислителей. Больше того, меняя $[H^+]$, можно изменять направление химической реакции. Например, реакция

$$AsO_4^{---} + 2H^+ + 2I^- \rightleftarrows AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

в кислой среде протекает слева направо, а в нейтральной и щелочной — справа налево.

При $pH \ll 1$ перекись водорода является окислителем по отношению к элементарному иоду. Окисление сопровождается образованием HIO_3:

$$I_2 + 5H_2O_2 \longrightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$$

При $pH = 2$, наоборот, HIO_3 окисляет перекись водорода с выделением элементарного иода:

$$5H_2O_2 + 2HIO_3 \longrightarrow \downarrow I_2 + 5O_2\uparrow + 6H_2O$$

§ 5. Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов

Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов различных систем выполняют по формуле (2) или (3).

Пример 1. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал системы, выражаемой уравнением

$$Fe^{+++} + e \longrightarrow Fe^{++}$$

если $[Fe^{+++}] = 0{,}005$ *г-ион/л* и $[Fe^{++}] = 0{,}1$ *г-ион/л*.

Решение. Пользуемся формулой (2), находим $E^0_{Fe^{+++}/Fe^{++}}$ по табл. 5.

$$E = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{0{,}005}{0{,}1} = 0{,}695\ в$$

Пример 2. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал системы, выражаемой уравнением

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{++} + 4H_2O$$

если $[H^+] = 10^{-1}$ *г-ион/л* и $[MnO_4^-] = [Mn^{++}] = 1$ *г-ион/л*.

Решение.

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{++}} + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

Беличину $E^0_{MnO_4^-/Mn^{++}} = 1{,}52\ в$ находим по табл. 5.

$$E = 1{,}52 + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1.43\ в$$

Пример 3. Установить по величине окислительно-восстановительного потенциала направление реакции

$$AsO_4^{---} + 2H^+ + 2I^- \rightleftarrows AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

а) при $[AsO_4^{---}] = [AsO_3^{---}] = 1$ *г-ион/л*;

$$[H^+] = 1 \text{ г-ион/л}; \quad E_{I_2/2I^-} = 0{,}5345 \text{ в}$$

б) при $[AsO_4^{---}] = [AsO_3^{---}] = 1$ *г-ион/л*

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ г-ион/л} \quad \text{и} \quad E_{I_2/2I^-} = 0{,}5345 \text{ в}.$$

Решение.

а) Для реакции

$$AsO_3^{---} - 2e + H_2O \longrightarrow AsO_4^{---} + 2H^+$$

при $[H^+] = 1$ *г-ион/л*

$$E = E^0_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[AsO_4^{---}] \cdot [H^+]^2}{[AsO_3^{---}]}$$

Величину $E^0_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}}$ находим по табл. 5.

$$E = 0{,}559 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{1 \cdot 1^2}{1} = 0{,}559 \text{ в}$$

б) при $[H^+] = 10^{-7}$ *г-ион/л*

$$E = 0{,}559 + \frac{0{,}059}{2} \lg (10^{-7})^2 = 0{,}559 - 0{,}413 = 0{,}146 \text{ в}$$

Таким образом, в кислой среде при $[H^+] = 1$ *г-ион/л*

$$E_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}} - E_{I_2/2I^-} = 0{,}559 - 0{,}5345 = 0{,}0245 \text{ в}$$

Ионы AsO_4^{---} окисляют I^--ионы, т. е. реакция идет слева направо.

При понижении степени кислотности $E_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}}$ уменьшается, а $E_{I_2/2I^-}$ не зависит от $[H^+]$, так как ионы водорода не принимают участия в реакции.

В нейтральной среде при $[H^+] = 10^{-7}$ *г-ион/л*

$$E^0_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}} < E^0_{I_2/2I^-}; \quad 0{,}146 \text{ в} < 0{,}5345 \text{ в}$$

поэтому иод окисляет AsO_3^{---} в AsO_4^{---}, т. е. указанная выше реакция идет справа налево (см. также книга 2).

§ 6. Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов с учетом коэффициентов активности

Для более точных вычислений окислительно-восстановительных потенциалов [уравнение (2)] равновесные концентрации необходимо заменять активностями.

Для многих случаев расчетов можно пользоваться указанными упрощенными уравнениями. При этом не наблюдается большого отклонения от результатов, получаемых при замене равновесных концентраций активностями.

Однако необходимо иметь в виду, что точные результаты получаются только тогда, когда применяют активности вместо концентраций. Это особенно важно при реакциях, протекающих с участием многозарядных ионов, коэффициенты активности которых сильно отли-

чаются от коэффициентов активностей однозарядных ионов (см. табл. 1, гл. I, § 7).

Чем выше заряд и концентрация реагирующих и посторонних ионов в растворе, тем значительнее влияние ионной силы на коэффициенты активностей окислителей и восстановителей.

При замене равновесных концентраций активностями уравнения (2) и (3) принимают следующий вид:

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{\text{Окисл}}}{a_{\text{Восст}}} = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]\, f_{\text{Окисл}}}{[\text{Восст}]\, f_{\text{Восст}}} \qquad (5)$$

где $f_{\text{Окисл}}$ и $f_{\text{Восст}}$ – коэффициенты активностей соответствующих ионов.

Например, для Fe^{+++} коэффициент активности обозначают через $f_{Fe^{+++}}$ или f_3, для Fe^{++} через $f_{Fe^{++}}$ или f_2.

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{\text{Окисл}} a^m_{H^+}}{a_{\text{Восст}}} =$$

$$= E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]\,[H^+]^m\, f_{\text{Окисл}} f^m_{H^+}}{[\text{Восст}]\, f_{\text{Восст}}} \qquad (6)$$

Пример. Вычислить с учетом и без учета коэффициентов активности окислительно-восстановительный потенциал системы $Fe^{+++} + e \longrightarrow Fe^{++}$ в момент, когда

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{10}{90} \approx 10^{-1} \quad \text{и} \quad \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{99{,}9}{0{,}1} \approx 10^3$$

при условии, что ионная сила раствора $\mu = 0{,}1$.

Решение.

а) без учета коэффициентов активности:

1) $E_1 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = 0{,}771 + 0{,}059 \lg 10^{-1} = 0{,}771 - 0{,}059 = 0{,}712$ *в*

2) $E_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = 0{,}771 + 0{,}059 \cdot \lg 10^3 = 0{,}771 + 0{,}059 \cdot 3 = 0{,}948$ *в*

б) с учетом коэффициентов активности:

$$1)\ E_1 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{+++}]\, f_{Fe^{+++}}}{[Fe^{++}]\, f_{Fe^{++}}}$$

$$f_{Fe^{+++}\,(\text{Окисл})} = 0{,}08; \qquad f_{Fe^{++}\,(\text{Восст})} = 0{,}33$$

$$1)\ E_1 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \left(\frac{10}{90} \cdot \frac{0{,}08}{0{,}33}\right) = 0{,}771 + 0{,}059\,(-1{,}5686) = 0{,}679$$

$$2)\ E_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \left(\frac{99{,}9}{0{,}1} \cdot \frac{0{,}08}{0{,}33}\right) = 0{,}771 + 0{,}059\,(2{,}3838) = 0{,}912$$ *в.*

Качественный анализ

ГЛАВА III

ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

А. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 1. Обнаружение отдельных элементов

В качественном анализе для установления состава исследуемого вещества используют характерные химические или физические свойства этого вещества. Например, аммиак легко узнают по специфическому запаху, а соли аммония — по выделению аммиака, образующегося при нагревании этих солей с едкой щелочью:

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

Совершенно нет необходимости выделять открываемые элементы в чистом виде, чтобы обнаружить их присутствие в анализируемом веществе. Однако выделение в чистом виде металлов, неметаллов и их соединений иногда используется в качественном анализе для их идентификации, хотя такой путь анализа весьма труден. Для обнаружения отдельных элементов пользуются более простыми и удобными методами анализа, основанными на химических реакциях, характерных для ионов данных элементов и протекающих при строго определенных условиях. Так, для открытия серы в сульфиде железа (II) к пробе исследуемого вещества добавляют хлористоводородную кислоту. При этом сульфид железа (II) растворяется и появляется запах сероводорода, образующегося в результате реакции:

$$FeS + 2H^+ \longrightarrow Fe^{++} + \mathbf{H_2S\uparrow}$$

О присутствии Fe^{++} в полученном растворе судят по выделению синего осадка $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, который образуется при добавлении к полученному раствору гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$:

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} \longrightarrow \downarrow\mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$$

Итак, в одном случае аналитическим признаком присутствия в анализируемом соединении искомого элемента является выделение газа, отличающегося специфическим запахом; в другом — выпадение осадка, характеризующегося определенным цветом.

Аналитические признаки. Помимо образования характерных осадков и газов аналитическими признаками ряда соединений являются также их определенная растворимость в воде, кислотах, щелочах, орга-

нических растворителях; отношение к нагреванию (частичная или полная возгонка, термическое разложение, обугливание), к действию окислителей и восстановителей, к концентрированной H_2SO_4; поведение при нагревании с плавнями (с Na_2CO_3, $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $K_2S_2O_7$), образование кристаллов определенной формы, изменение цвета раствора, окрашивание бесцветного пламени горелки и т. п.

Например, аналитическими признаками являются: для $BaSO_4$ — белый цвет, нерастворимость в воде, кислотах и щелочах и др.; для CaC_2O_4 — белый цвет, нерастворимость в воде и уксусной кислоте, термическое разложение на $CaCO_3 + CO$ при нагревании и $CaO + CO_2 + CO$ при прокаливании, обесцвечивание кислого раствора $KMnO_4$ и др., для кристаллогидратов — выделение воды при нагревании; для органических соединений — обугливание при прокаливании; для восстановителей — обесцвечивание подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия ($KMnO_4$); для окислителей — выделение иода из нейтральных или кислых растворов при действии на них KI; для карбонатов — выделение двуокиси углерода при действии на них кислот и т. д. и т. п.

Одной из характерных качественных реакций на кислоты или щелочи, известных еще в древние времена, является изменение окраски лакмуса (индикатора).

Реакции, протекающие между твердыми веществами и газами. Аналитические реакции могут протекать не только в растворах, но и между твердыми, а также и газообразными веществами.

Примером реакции между твердыми веществами является описываемая ниже реакция выделения металлической ртути при нагревании сухих солей ее с карбонатом натрия (см. § 2).

Образование белого дыма при взаимодействии газообразного аммиака с хлористым водородом

$$NH_3 + HCl \longrightarrow \mathbf{NH_4Cl}$$

может служить примером аналитической реакции с участием газообразных веществ.

Реакции, применяемые в качественном анализе. Реакции, используемые в качественном анализе, можно подразделить на следующие группы.

1. *Реакции осаждения*, сопровождающиеся образованием осадков различного цвета. Например, CaC_2O_4 — белого цвета, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — синий, CuS — черный, CdS — канареечно-желтого цвета, HgI_2 — красный, MnS — телесно-розовый, PbI_2 — золотистый и т. д. Образующиеся осадки могут отличаться определенной кристаллической структурой, растворимостью в кислотах, щелочах, аммиаке и т. п.

Р. Бойль (1627—1691).

2. *Реакции, сопровождающиеся образованием газов*, обладающих известным запахом, растворимостью и т. д.:

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

$$FeS + 2H^+ \longrightarrow \mathbf{H_2S\uparrow} + Fe^{++}$$

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{++} + H_2O + \mathbf{CO_2\uparrow}$$

3. Реакции, сопровождающиеся образованием слабых электролитов. К числу таких реакций относят реакции, в результате

которых образуются: CH_3COOH, H_2F_2, NH_4OH, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(SCN)_3$ и т. п. Реакциями этого же типа можно считать реакции кислотно-основного взаимодействия, сопровождающиеся образованием нейтральных молекул воды, реакции образования газов и малорастворимых в воде осадков и реакции комплексообразования.

4. *Реакции кислотно-основного взаимодействия*, сопровождающиеся переходом протонов (см. гл. II, § 2).

5. *Реакции комплексообразования*, сопровождающиеся присоединением к атомам комплексообразователя различных лигандов — ионов и молекул (см. гл. I, § 28).

6. *Реакции комплексообразования*, связанные с кислотно-основным взаимодействием (см. гл. I, § 33—34).

7. *Реакции окисления — восстановления*, сопровождающиеся переходом электронов (см. гл. II, § 1).

8. *Реакции окисления — восстановления*, связанные с кислотно-основным взаимодействием (см. гл. II, § 1).

9. *Реакции окисления — восстановления*, связанные с комплексообразованием. Например:

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

10. *Реакции окисления — восстановления*, сопровождающиеся образованием осадков:

$$Ag^+ + e \longrightarrow \downarrow Ag$$
$$Cu^{++} + e + I^- \longrightarrow \downarrow CuI$$
$$SbO^+ + 3e + 2H^+ \longrightarrow \downarrow Sb + H_2O$$

11. *Реакции ионного обмена*, протекающие на катионитах или анионитах (см. гл. III, § 10).

12. *Каталитические реакции* (см. гл. VI, § 7), используемые в кинетических методах анализа (см. гл. III, § 11).

Общие и частные аналитические реакции. Различают общие и частные аналитические реакции. *Общими реакциями* называют реакции, при которых реактив реагирует с несколькими ионами. Например, общей реакцией для Ca^{++}, Sr^{++} и Ba^{++} является их взаимодействие с SO_4^{--}, с которыми они образуют белые кристаллические осадки $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$. Другими словами, общие реакции характеризуют целую группу ионов. Использование этих реакций дает возможность аналитику судить о наличии или отсутствии в исследуемом веществе определенной группы ионов.

И. Я. Берцелиус (1799—1848).

Частными реакциями называют реакции, при которых различные реактивы образуют характерные соединения с определенными ионами; частные реакции свойственны данному иону. Известно небольшое число реакций, характерных только для определенных ионов.

Реакции обнаружения и разделения ионов. В качественном анализе различают реакции *обнаружения*, или *распознавания*, или *открытия*, ионов и реакции *разделения* ионов.

Приведенная ранее реакция Fe^{++} с $K_3[Fe(CN)_6]$ является примером реакции обнаружения. Реакции, при помощи кото-

рых отделяют одни виды ионов от других, называют реакциями отделения (разделения). Очень часто реакции обнаружения являются также реакциями разделения.

Отделить ионы друг от друга можно, например, прибавлением реактива, образующего малорастворимые соединения с одними ионами и не оказывающего такого действия на другие. Так, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} и Mg^{++} можно отделить от K^+ добавлением Na_2CO_3, полностью осаждающего катионы щелочноземельных металлов в виде малорастворимых карбонатов.

Реакции разделения должны удовлетворять главному условию: они должны практически полностью отделять одни ионы от других.

Историческая справка. Основателем качественного анализа считают знаменитого английского химика и физика Роберта Бойля (1627—1691), разработавшего общие понятия о химическом анализе. Он систематизировал известные в то время качественные реакции и предложил реакции на хлор, аммиак, сульфаты и др., впервые применил лакмус (используемый и до настоящего времени) в качестве индикатора на кислоты и основания.

Шведский ученый Т. О. Бергман (1735—1784) разработал систематический ход качественного анализа, основные положения которого сохранились до наших дней. Он усовершенствовал сухой способ анализа (с применением калильной трубки).

Французский ученый Л. Ж. Тенар (1777—1857) одним из первых химиков применил общий систематический ход анализа. Он опубликовал книгу по аналитической химии, в которой рассмотрен систематический ход анализа, основанный на делении катионов по свойствам их сернистых соединений.

Систематический ход анализа был усовершенствован немецким химиком К. Р. Фрезениусом (1818—1897). К. Р. Фрезениус написал фундаментальные руководства по качественному и количественному анализу. В 1862 г. он основал первый журнал по аналитической химии (Zeitschrift für analytische Chemie).

В дальнейшем методы химического анализа непрерывно развивались и совершенствовались, появлялись новые методы, позволяющие не только устанавливать состав сложных веществ, но также открывать новые элементы и определять их атомные веса. Большая работа в этом направлении была проведена выдающимся шведским химиком И. Я. Берцелиусом (1779—1848). Ему принадлежит честь открытия церия, селена, тория и тантала; он определил атомные веса 50 элементов и разработал оригинальный метод элементного анализа органических соединений, усовершенствованный впоследствии немецким химиком Ю. Либихом (1803—1873).

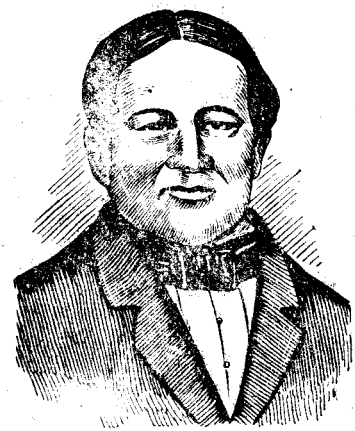
В 1844 г. профессором Казанского университета К. К. Клаусом (1796—1864) был открыт новый элемент, названный в честь России рутением (от Ruthenia — Россия). В 1862 г. К. К. Клаус опубликовал «Методические таблицы реакций, применяемых при химико-аналитических исследованиях», в которых были представлены разнообразные способы анализа неорганических веществ, приведена аналитическая классификация химических элементов и описан систематический сероводородный метод качественного анализа.

Большую роль в развитии аналитической химии вообще и качественного анализа в частности сыграли работы русских ученых: М. В. Ломоносова, Т. Е. Ловица, В. М. Севергина, Д. И. Менделеева, Н. А. Меншуткина и др.

Н. А. Меншуткин (1842—1907) — один из основателей Русского химического общества — первым определил аналитическую химию как самостоятельную научную дисциплину и ввел в практику ее преподавания оригинальный научный метод. Его руководство по аналитической химии, опубликованное в 1871 г., выдержало много изданий и было переведено на ряд иностранных языков. По этой книге обучалось несколько поколений химиков-аналитиков.

В развитии аналитической химии большую роль сыграла теория электролитической диссоциации, предложенная шведским ученым С. А. Аррениусом.

Среди других иностранных ученых, внесших свой вклад в развитие аналитической химии, следует отметить несколько имен. Швейцарский химик Ф. П. Тредвелл, создавший оригинальный курс аналитической химии, который многократно издавался



К. К. Клаус (1796—1864).

на разных языках, в том числе и на русском языке. Американский ученый И. М. Кольтгоф, опубликовавший большое число теоретических и экспериментальных работ, учебников и монографий по аналитической химии, некоторые из которых переведены на русский язык. Ф. Файгль, разработавший одновременно с советским ученым Н. А. Тананаевым капельный метод анализа. Французский ученый Г. Шарло, опубликовавший ряд известных книг по аналитической химии. В. Ф. Гиллебранд, знакомый советским читателям по его фундаментальной монографии «Практическое руководство по неорганическому анализу» и др.

§ 2. Анализ мокрым и сухим путем

Реакции, применяемые в качественном химическом анализе, чаще всего проводят в растворах. Анализируемое вещество сначала растворяют, а затем действуют на полученный раствор соответствующими реактивами.

Для растворения анализируемого вещества применяют дистиллированную воду, уксусную и минеральные кислоты, царскую водку, водный раствор аммиака, органические растворители и т. п. Чистота применяемых растворителей является важным условием для получения правильных результатов.

Переведенное в раствор вещество подвергают систематическому химическому анализу. Систематический анализ состоит из ряда предварительных испытаний и последовательно выполняемых операций.

Химический анализ исследуемых веществ в растворах называют *анализом мокрым путем.*

Реакции обнаружения Fe^{++} при помощи $K_3[Fe(CN)_6]$ и NH_4^+ посредством NaOH представляют собой примеры анализа мокрым путем.

В некоторых случаях вещества анализируют *сухим путем*, без перевода их в раствор. Чаще всего такой анализ сводится к испытанию способности вещества окрашивать бесцветное пламя горелки в характерный цвет или придавать определенную окраску плаву (так называемому перлу), полученному при нагревании вещества с тетраборатом натрия (бурой) или фосфатом натрия («фосфорной солью») в ушке из платиновой проволоки. Например, соединения хрома окрашивают перл тетрабората или фосфата натрия в изумрудно-зеленый цвет.

Реакции окрашивания пламени и получение окрашенных перлов проводят с небольшим количеством вещества, которое вносят на платиновой или нихромовой проволоке в пламя газовой горелки или паяльной лампы.

В. М. Севергин (1765—1826).

Для некоторых веществ признаками их качественного состава являются летучесть, способность возгоняться или разлагаться при нагревании. Так, при нагревании в пробирке смеси нитрата ртути с карбонатом натрия происходит разложение соли ртути и на холодных стенках пробирки оседают мельчайшие капельки металлической ртути:

$$Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow HgCO_3 + 2NaNO_3$$
$$HgCO_3 \longrightarrow HgO + CO_2\uparrow$$
$$2HgO \longrightarrow \mathbf{2Hg} + O_2\uparrow$$

$$2Hg(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow \mathbf{2Hg} + 4NaNO_3 + 2CO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Реакции разложения соли или возгонку проводят в пробирках из тугоплавкого стекла, в фарфоровых и металлических чашках или тиглях.

К реакциям сухим путем относят также реакции, протекающие при растирании порошков исследуемых веществ с твердыми реагентами (см. § 7). Большинство таких реакций протекает при участии влаги, содержащейся в воздухе.

§ 3. Химические и физические методы качественного анализа

Химические методы анализа. Методы определения состава веществ, основанные на использовании их химических свойств, называют *химическими методами анализа*.

Химические методы анализа широко применяют в практике. Однако они имеют ряд недостатков. Так, для определения состава данного вещества иногда необходимо предварительно отделить определяемую составную часть от посторонних примесей и выделить ее в чистом виде. Выделение веществ в чистом виде часто составляет очень трудную, а иногда и невыполнимую задачу. Кроме того, для определения малых количеств примесей (менее $10^{-4}\%$), содержащихся в анализируемом веществе, приходится иногда брать большие пробы.

Физические методы анализа. Присутствие того или иного химического элемента в образце можно обнаружить и не прибегая к химическим реакциям, основываясь непосредственно на изучении физических свойств исследуемого вещества, например окрашивании бесцветного пламени горелки в характерные цвета летучими соединениями некоторых химических элементов.

Методы анализа, при помощи которых можно определить состав исследуемого вещества, не прибегая к использованию химических реакций, называют *физическими методами анализа*. К физическим методам анализа относятся методы, основанные на изучении оптических, электрических, магнитных, тепловых и других физических свойств анализируемых веществ.

К числу наиболее широко применяемых физических методов анализа относятся следующие.

Спектральный качественный анализ. Спектральный анализ основан на наблюдении эмиссионных спектров (спектров испускания, или излучения) элементов, входящих в состав анализируемого вещества (см. ниже).

Люминесцентный (флуоресцентный) качественный анализ. Люминесцентный анализ основан на наблюдении люминесценции (излучение света) анализируемых веществ, вызываемой действием ультрафиолетовых лучей. Метод применяется для анализа природных органических соединений, минералов, медицинских препаратов, ряда элементов и др.

Для возбуждения свечения исследуемое вещество или его раствор облучают ультрафиолетовыми лучами. При этом атомы вещества, поглотив определенное количество энергии, переходят в возбужденное состояние. Это состояние характеризуется бо́льшим запасом энергии, чем нормальное состояние вещества. При переходе вещества от возбужденного к нормальному состоянию возникает люминесценция за счет избыточной энергии.

Люминесценцию, очень быстро затухающую после прекращения облучения, называют *флуоресценцией*.

Наблюдая характер люминесцентного свечения и измеряя интенсивность, или яркость люминесценции соединения или его растворов, можно судить о составе исследуемого вещества.

В ряде случаев определения ведут на основании изучения флуоресценции, возникающей в результате взаимодействия определяемого вещества с некоторыми реактивами. Известны также люминесцентные индикаторы, применяемые для определения реакции среды по изменению флуоресценции раствора. Люминесцентные индикаторы применяют при исследовании окрашенных сред.

Рентгеноструктурный анализ. С помощью рентгеновских лучей можно установить размеры атомов (или ионов) и их взаимное расположение в молекулах исследуемого образца, т. е. оказывается возможным определить структуру кристаллической решетки, состав вещества и иногда наличие в нем примесей. Метод не требует химической обработки вещества и больших его количеств.

Масс-спектрометрический анализ. Метод основан на определении отдельных ионизированных частиц, отклоняемых электромагнитным полем в большей или меньшей степени в зависимости от отношения их массы к заряду (подробнее см. книга 2).

Физические методы анализа, имея ряд преимуществ перед химическими, в некоторых случаях дают возможность решать вопросы, которые не удается разрешить методами химического анализа; пользуясь физическими методами, можно разделить элементы, трудно разделяемые химическими методами, а также вести непрерывную и автоматическую регистрацию показаний.

Очень часто физические методы анализа применяют наряду с химическими, что позволяет использовать преимущества тех и других методов. Сочетание методов имеет особенно важное значение при определении в анализируемых объектах ничтожных количеств (следов) примесей.

§ 4. Макро-, полумикро- и микрометоды

Анализ больших и малых количеств исследуемого вещества. В прежнее время химики пользовались для анализа большими количествами исследуемого вещества. Для того чтобы определить состав какого-либо вещества, брали пробы в несколько десятков граммов и растворяли их в большом объеме жидкости. Для этого требовалась и химическая посуда соответствующей емкости.

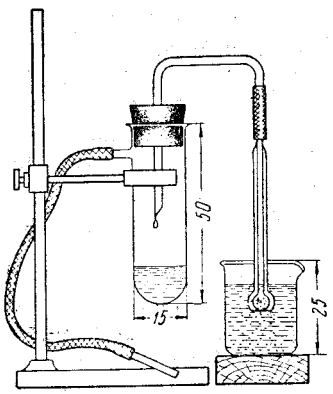


Рис. 3. Прибор для микрофильтрования.

В настоящее время химики обходятся в аналитической практике малыми количествами веществ.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема растворов, используемых для анализа, и главным образом от применяемой техники выполнения эксперимента, методы анализа делят на *макро-*, *полумикро-* и *микрометоды*.

При выполнении анализа макрометодом для проведения реакции берут несколько миллилитров раствора, содержащего не менее 0,1 *г* вещества, и к испытуемому раствору добавляют не менее 1 *мл* раствора реактива. Реакции проводят в пробирках. При осаждении получают объемистые осадки, которые отделяют фильтрованием через воронки с бумажными фильтрами.

При выполнении анализа микрометодом требуется в 100 раз меньший объем раствора анализируемой пробы или в 100 раз меньшая навеска сухого анализируемого вещества по сравнению с количествами, используемыми при анализе макрометодом. Поэтому применяемые при микрохимическом методе анализа посуда, приборы и т. п. значительно отличаются от применяемых в макрохимическом анализе. При фильтровании, например, применяют прибор, показанный на рис. 3.

Для анализа еще меньших количеств исследуемого вещества прибегают к *ультрамикрохимическим методам анализа.*

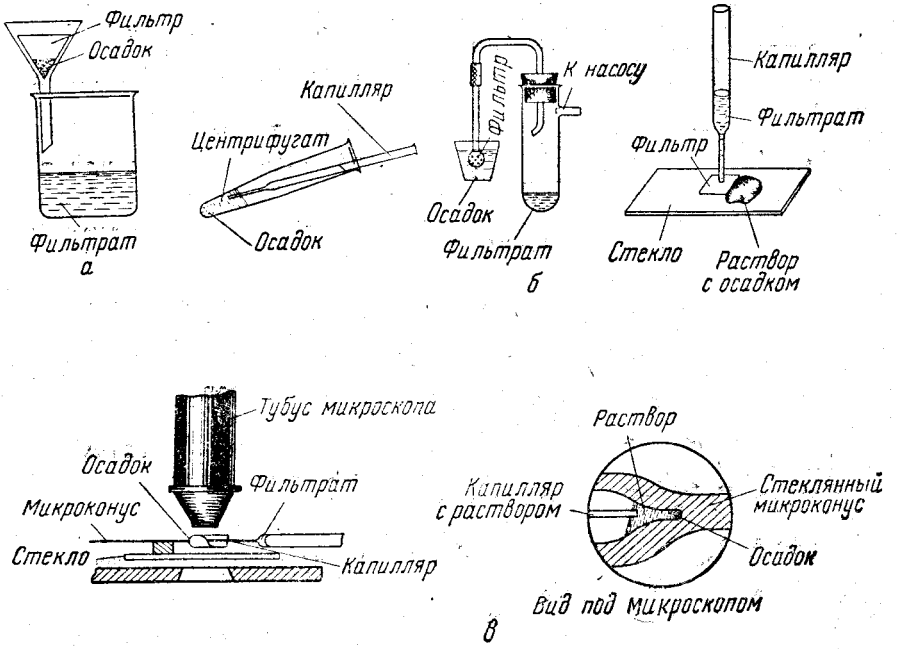


Рис. 4. Отделение осадка от раствора при различных методах анализа: *а* — микроанализ; *б* — полумикро- и микроанализ; *в* — ультрамикроанализ.

Эти методы анализа основаны на применении специальных приемов работы и специальной аппаратуры. Для проведения эксперимента берут очень малые количества вещества (10^{-6}—10^{-12} *г*) и малые объемы растворов (10^{-3}—10^{-6} *мл*). При растворении малых количеств вещества в малых объемах растворителей получают достаточно концентрированные растворы. В соответствии с количествами исследуемого вещества пользуются различными приемами работы (рис. 4).

При работе с объемами 10^{-3} *мл* используют простые механические приспособления и наблюдения проводят невооруженным глазом или через лупу. При работе с объемами меньше чем 10^{-3} *мл* все основные аналитические операции проводят под микроскопом.

Промежуточное положение между макро- и микрометодами анализа занимает *полумикрохимический метод.* Отличается он тем, что для выполнения анализа требуется в 10—20 раз меньше вещества (до 0,01 *г*), чем для макрохимического метода.

Полумикрохимический метод анализа сохраняет в основном принципы макрохимического метода анализа. В этом случае также применяют последовательное разделение ионов и пользуются теми же реактивами. Но так как при выполнении анализа приходится работать с

меньшими количествами вещества (0,1 *мл*), то и аппаратура и техника работы здесь другие. Вместо больших пробирок или колб пользуются микропробирками, а при осаждении сероводородом вместо аппарата Киппа пользуются маленькими приборами для получения сероводорода (рис. 5). Газ пропускают через капиллярную трубку в раствор, помещенный в небольшую пробирку. Для отделения образующихся осадков от маточных растворов при полумикроанализе применяют центрифугирование (рис. 6) или микрофильтрование под вакуумом (см. рис. 3).

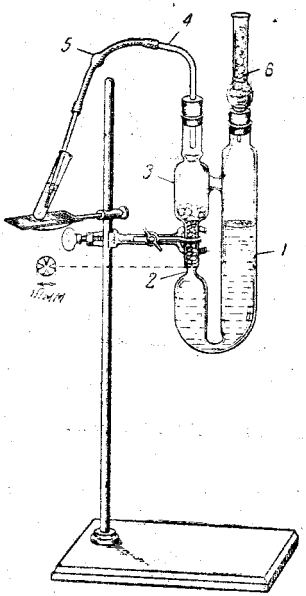


Рис. 5. Прибор для получения сероводорода, применяемый в полумикрохимическом анализе:

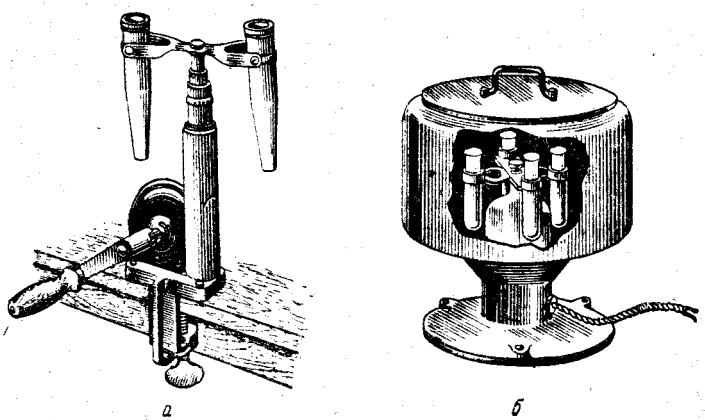
1 — U-образная трубка; *2* — узкое отверстие, прикрываемое медной сеткой; *3* — резервуар с FeS; *4* — отводная трубка; *5* — стеклянный шарик; *6* — хлоркальциевая трубка, заполненная стеклянной ватой.

При нагревании растворов во избежание «выброса» жидкости пробирку погружают в водяную баню (рис. 7). Выпаривание ведут в маленьких фарфоровых чашках или тиглях (рис. 8), которые во избежание разбрызгивания жидкости нагревают на водяных банях или на небольшом пламени горелки через асбестированную сетку.

Для обнаружения отдельных ионов обычно пользуются маленькими пробирками емкостью 2—5 *мл*, часовыми и предметными стеклами (рис. 9) и фарфоровыми капельными пластинками (рис. 10).

Все необходимые для проведения полумикроанализа реактивы помещают в один штатив (рис. 11).

Историческая справка. Начало микрохимическим методам анализа было положено М. В. Ломоносовым, впервые применившим (1744 г.) микроскоп для качественного анализа солей. Позднее этот метод разрабатывался русским академиком Т. Е. Ловицем. В 1881 г. Т. Г. Беренс изложил основы качественного микроанализа. В 1905 г. выдающийся русский ученый Д. С. Белянкин



а *б*

Рис. 6. Центрифуги:
а — ручная; *б* — электрическая.

опубликовал руководство по микрохимическому методу анализа минералов. Описание методов ультрамикрохимического анализа газа опубликовано К. А. Тимирязевым около 100 лет тому назад (1868 г.). В настоящее время в области ультрамикроанализа

работают ряд советских (И. П. Алимарин, М. Н. Петрикова, И. М. Коренман и др.) и иностранных ученых (А. А. Бенедетти-Пихлер, Д. Глик, П. Кирк и др.).

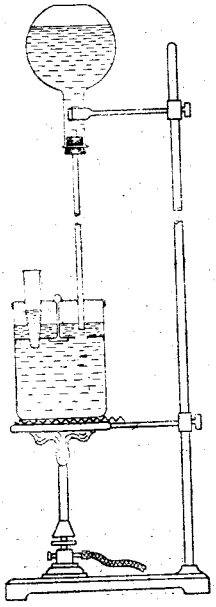


Рис. 7. Водяная баня с приспособлением для поддержания постоянного уровня воды.

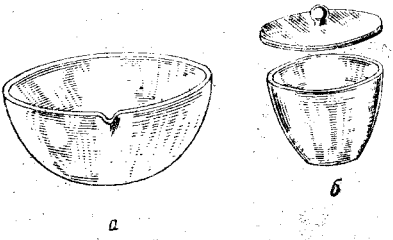


Рис. 8. Фарфоровая чашка (*а*) и тигель (*б*).

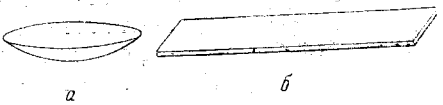


Рис. 9. Часовое (*а*) и предметное (*б*) стекла.

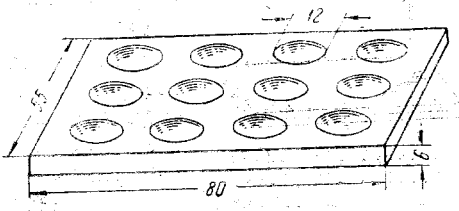


Рис. 10. Фарфоровая капельная пластинка с углублениями.

Преподавание курса качественного анализа по полумикрометоду в СССР впервые было осуществлено кафедрой аналитической химии Московского института тонкой

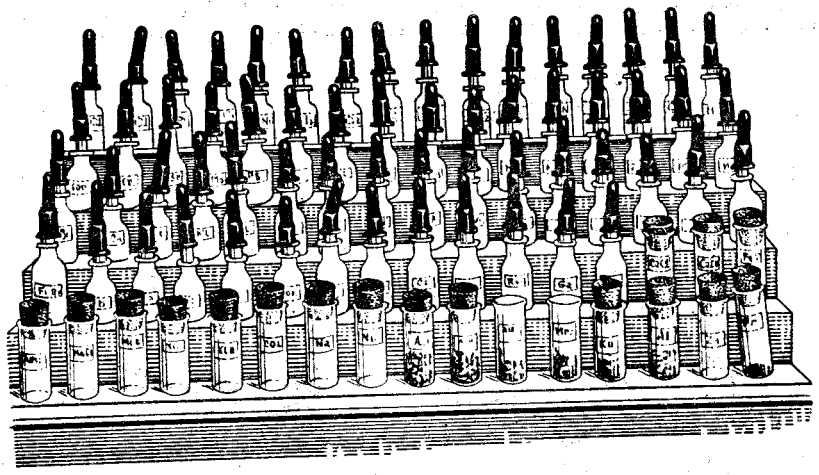


Рис. 11. Штатив с набором реактивов для полумикроанализа.

химической технологии им М. В. Ломоносова, возглавлявшейся И. П. Алимариным. Кафедрой аналитической химии Ростовского государственного университета, руководимой П. Н. Коваленко, была проведена большая работа по внедрению качественного полумикроанализа в студенческий практикум.

§ 5. Капельный анализ

Техника проведения реакций в капельном анализе. Большое значение в аналитической химии приобрел так называемый *капельный анализ*, введенный в аналитическую практику Н. А. Тананаевым.

При работе этим методом большое значение имеют явления капиллярности и адсорбции, при помощи которых можно открывать и разделять различные ионы при их совместном присутствии. При капельном анализе отдельные реакции проводят на фарфоровых или стеклянных пластинках или на фильтровальной бумаге. При этом на пластинку или бумагу наносят каплю испытуемого раствора и каплю реактива, вызывающего характерное окрашивание или образование кристаллов.

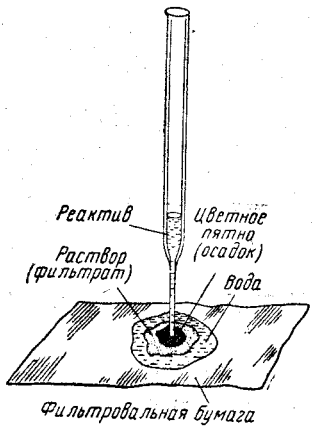


Рис. 12. Выполнение капельной реакции на фильтровальной бумаге.

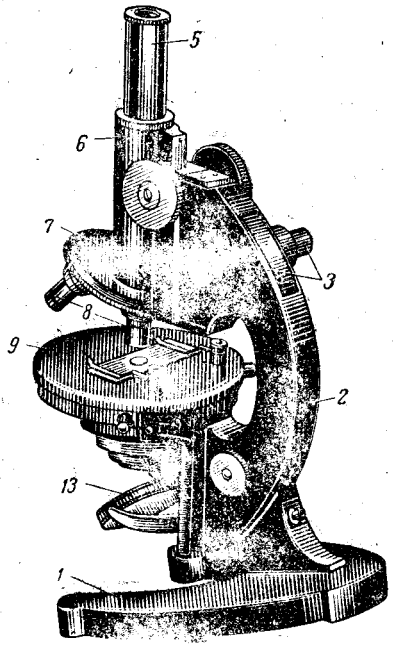
При выполнении реакции на фильтровальной бумаге используют капиллярно-адсорбционные свойства бумаги. Жидкость всасывается бумагой, а образующееся окрашенное соединение адсорбируется на небольшом участке бумаги (рис. 12), вследствие чего повышается чувствительность реакции.

Например, для определения ионов марганца капельным методом на кусок фильтровальной бумаги наносят каплю испытуемого раствора и обрабатывают получившееся влажное пятно парами аммиака; затем добавляют каплю уксуснокислого раствора бензидина. Образующаяся гидроокись марганца (II) окисляется кислородом воздуха до $Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$. Эти соединения при pH = 5 окисляют бензидин с образованием окрашенной в синий цвет бензидиновой сини. Реакция очень чувствительна; с помощью этой реакции можно открыть очень малые количества марганца в капле раствора, причем никакие ионы, кроме Co^{++}, не мешают обнаружению марганца.

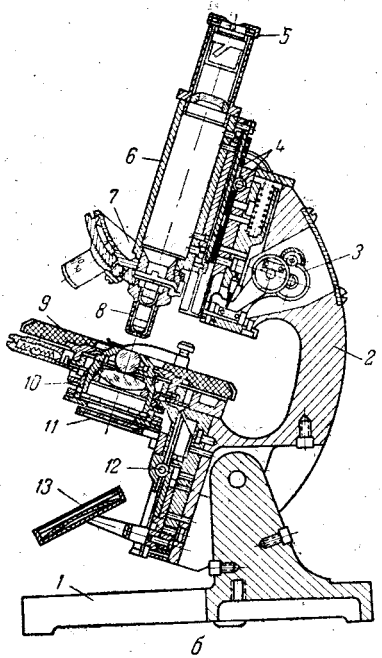
Анализ смеси ионов. Методом капельного анализа можно обнаружить одни ионы в присутствии других, не прибегая к длительным операциям осаждения, фильтрования, промывания и растворения. Это достигают подбором соответствующих реактивов и применением некоторых приемов, позволяющих сосредоточить исследуемые ионы в центре или, наоборот, на периферии пятна.

Н. А. Тананаев (1878—1959).

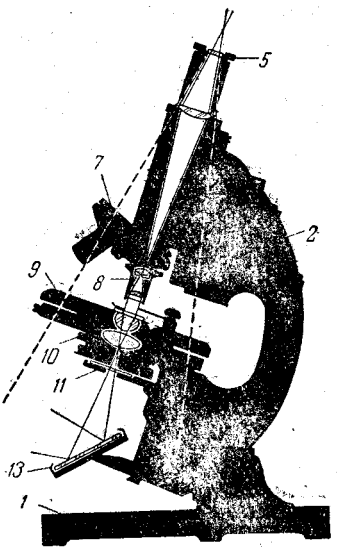
Примером использования метода капельного анализа может служить открытие $[Fe(CN)_6]^{=\,=}$ и SCN^-. При совместном присутствии этих ионов обнаружить их макрохимическим методом анализа, не прибегая к разделению, невозможно. Если нанести каплю исследуемого раствора, содержащего $[Fe(CN)_6]^{=\,=}$ и SCN^-, на фильтровальную бумагу, предварительно пропитанную раствором $FeCl_3$, то в центре капли образуется синее пятно берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, окруженное зоной, окрашенной в красный цвет вследствие образования



а



б



в

Рис. 13. Микроскоп М-9:

а — общий вид; *б* — разрез; *в* — схема хода лучей; *1* — основание штатива; *2* — тубусодержатель; *3* — микрометрический механизм; *4* — кремальера (трубка и рейка); *5* — окуляр; *6* — тубус; *7* — револьвер; *8* — объектив; *9* — предметный столик; *10* — конденсор; *11* — светофильтр; *12* — кремальера конденсора; *13* — зеркало.

$Fe(SCN)_3$. Синее пятно указывает на присутствие $[Fe(CN)_6]^{=-}$, а наружная красная зона — на присутствие SCN^-.

Капельный метод анализа применим не всегда. Тем не менее он служит хорошим средством исследования вещества и в сочетании с другими методами приводит к надежным результатам.

Особым видом капельного анализа является метод, основанный на применении кольцевой печи (см. гл. XIII, § 12).

§ 6. Микрокристаллоскопический анализ

Микрокристаллоскопический метод анализа основан на обнаружении катионов и анионов при помощи реакций, в результате которых образуются соединения, обладающие характерной формой кристаллов.

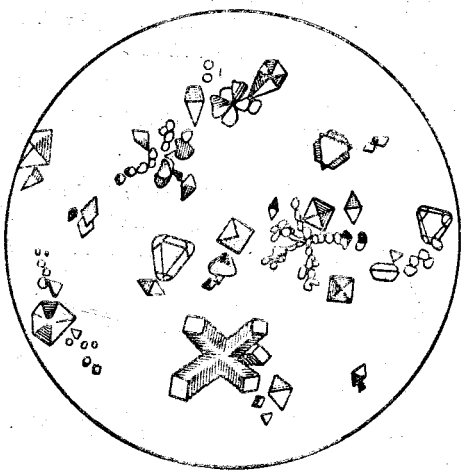


Рис. 14. Кристаллы $K_2[PtCl_6]$.

Раньше этот метод применялся в качественном микрохимическом анализе. В настоящее время он используется также и в капельном анализе.

Для рассмотрения образующихся кристаллов в микрокристаллоскопическом анализе пользуются микроскопом. Устройство микроскопа и его внешний вид показаны на рис. 13.

Кристаллы характерной формы получают при работе с чистыми веществами путем внесения капли раствора или кристаллика реактива в каплю исследуемого вещества, помещенную на предметном стекле. Через некоторое время появляются ясно различимые кристаллы определенной формы и цвета.

Так, ионы калия открывают по образованию кристаллов калиевой соли платинохлористоводородной кислоты $K_2[PtCl_6]$, представляющей собой сильно преломляющие свет лимонно-желтые октаэдры и комбинации куба с октаэдром (рис. 14).

Методы микрокристаллоскопического анализа прочно вошли в практику химических лабораторий. Благодаря применению микроскопа можно выполнять анализ при наличии очень малых количеств анализируемых веществ. При этом уменьшается и затрата времени. Однако применение микрокристаллоскопических реакций часто затруднено необходимостью тщательного удаления ионов, мешающих образованию типичных кристаллов.

Большой вклад в развитие и внедрение в практику аналитических лабораторий микрокристаллоскопического метода анализа внесли советские ученые И. М. Коренман, К. Л. Маляров и др.

§ 7. Метод растирания порошков

Для обнаружения некоторых элементов иногда применяют метод растирания в фарфоровой ступке или на фарфоровой пластинке порошкообразного анализируемого вещества с твердым реагентом. Открываемый элемент обнаруживается по образованию характерных соединений, отличающихся по цвету или запаху.

Например, при растирании смеси роданида с порошком исследуемого вещества, содержащего соединения железа, появляется красно-бурое окрашивание, а в присутствии кобальта — синее окрашивание, вследствие образования соответствующих роданидных соединений железа и кобальта.

При растирании смеси ацетата с бисульфатом натрия происходит выделение уксусной кислоты, обладающей характерным запахом.

Если анализируют не сухое вещество, а его раствор, то несколько капель этого раствора, подкисленных 1—2 каплями разбавленной серной кислоты, выпаривают досуха. По охлаждении сухого остатка его растирают с твердым реагентом.

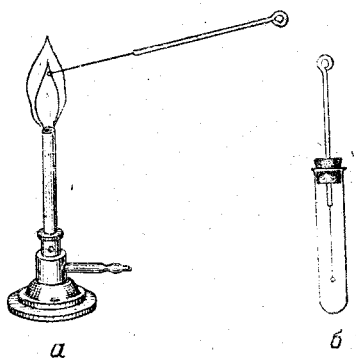
Метод растирания дает возможность успешно проводить опыты с микроколичествами исследуемого вещества, а также те реакции, для выполнения которых требуются высокие концентрации веществ.

Описываемый метод предложен в 1918 г. русским ученым Ф. М. Флавицким и позднее разрабатывался П. М. Исаковым.

§ 8. Методы анализа, основанные на нагревании и сплавлении веществ

Пирохимический анализ. Для анализа веществ применяют также методы, основанные на нагревании испытуемого твердого вещества или его сплавлении с соответствующими реагентами. Одни вещества при нагревании плавятся при определенной температуре, другие возгоняются, причем на холодных стенках прибора появляются характерные для каждого вещества осадки; некоторые соединения при нагревании разлагаются с выделением газообразных продуктов и т. д.

При нагревании анализируемого вещества в смеси с соответствующими реагентами происходят реакции, сопровождающиеся изменением цвета, выделением газообразных продуктов, образованием металлов.



а *б*

Рис. 15. Окрашивание пламени: *а* — проведение реакции; *б* — хранение платиновой проволоки.

Образование окрашенных перлов. Соли и окислы некоторых металлов при сплавлении в петле платиновой проволоки с тетраборатом натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бурой) или фосфатами, например с соединением $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$, и последующем охлаждении полученного плава образуют характерно окрашенные перлы.

Окрашивание бесцветного пламени. Некоторые металлы можно распознавать по окрашиванию бесцветного пламени горелки их летучими соединениями. Соединения натрия окрашивают его в желтый цвет; калия — в фиолетовый; кальция — в кирпично-красный; бария — в желто-зеленый; меди — в зеленый и т. д.

Для проведения испытания платиновую проволоку, впаянную в стеклянную палочку (рис. 15), нагревают в пламени горелки и быстро вносят в сухое анализируемое вещество, растертое в порошок, или, если вещество находится в растворенном виде, опускают в раствор. При испытании растворов рекомендуется их предварительно концентрировать или выпаривать досуха. Вместо платиновой можно применять нихромовую проволоку.

Анализируемое вещество прилипает к раскаленной проволоке, затем его сплавляют в пламени горелки, в петле проволоки при этом образуется перл. Перл на мгновение окунают в концентрированную хлористоводородную кислоту. Образующиеся при этом хлористые соединения обладают большой летучестью и окрашивают пламя в характерный для исследуемого элемента цвет.

Перед последующими аналитическими определениями платиновая проволока должна быть тщательно очищена многократным прокаливанием ее в зоне пламени горелки с наивысшей температурой. Прокаливание чередуют с опусканием проволоки в концентрированную хлористоводородную кислоту. Чистая проволока не должна окрашивать пламени. Хранить ее следует в пробирке. В пробку, закрывающую пробирку, вставляют стеклянную палочку с впаянной в нее платиновой проволокой.

Маскировка окрашивания пламени другими элементами. При испытаниях на окрашивание пламени может случиться, что окраска, вызываемая соединениями одного элемента, присутствующими в большом количестве, будет маскировать окраску соединений других элементов. Например, при одновременном присутствии соединений стронция, бария и кальция малиновая окраска пламени от соединений стронция, присутствующих в большем количестве, некоторое время будет подавлять окраску, вызываемую соединениями бария и кальция. Но так как соединения стронция обладают большей летучестью, то через некоторое время зеленая окраска пламени от соединений бария и кирпично-красная от соединений кальция становятся уже различимыми.

Отсюда следует, что при обнаружении некоторых элементов методом окрашивания пламени нельзя ограничиваться кратковременными наблюдениями, а следует вести нагревание более длительное время.

Иногда фиолетовая окраска пламени, обусловленная присутствием соединений калия, оказывается настолько слабой, что совершенно маскируется окраской от других элементов. В этих случаях удобно пользоваться синим стеклом или плоским флаконом с синим раствором индиго (индиговая призма). При рассматривании пламени через такую призму фиолетовая окраска становится более заметной и уже не маскируется окраской от других элементов. Удобнее вместо индиговой призмы применять специальные светофильтры.

§ 9. Спектральный качественный анализ

Помимо описанного выше способа наблюдения невооруженным глазом за окрашиванием бесцветного пламени при внесении в него платиновой проволоки с анализируемым веществом в настоящее время широко используются другие способы исследования света, излучаемого раскаленными парами или газами. Эти способы основаны на применении специальных оптических приборов, описание которых дается в курсе физики. В такого рода спектральных приборах происходит разложение в спектр света с различными длинами волн, испускаемого образцом накаленного в пламени вещества.

В зависимости от способа наблюдения спектра спектральные приборы называют спектроскопами, с помощью которых ведут визуальное наблюдение спектра, или спектрографами, в которых спектры фотографируются.

При пользовании спектроскопом подлежащее исследованию вещество вносят в несветящееся пламя горелки или в пламя электрической искры или дуги, где оно улетучивается. Излучаемый раскаленными

парами или газами свет, пройдя через щель входной трубы спектроскопа, попадает на стеклянную призму, преломляется и разлагается на различные цвета (рис. 16) и затем через зрительную трубу попадает в поле зрения экспериментатора. При этом экспериментатор видит ряд

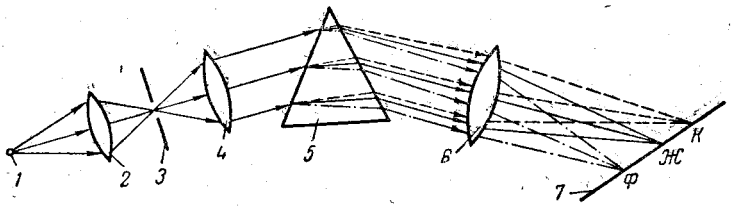


Рис. 16. Схема спектрографа:

1 — электрическая искра или дуга, в которые вносят исследуемое вещество; *2* — линза, направляющая излучаемые раскаленными парами или газами лучи на щель; *3* — щель входной трубы спектрографа; *4* — объектив, предназначенный для получения пучков параллельных лучей (коллиматор); *5* — стеклянная призма, служащая для разложения и преломления света на его составляющие; *6* — объектив, собирающий в разных точках своей фокальной плоскости (*7*) падающие на него пучки лучей, которые представляются наблюдателю в виде изображения щели (*К* — красная, *Ж* — желтая, *Ф* — фиолетовая линии).

отдельных цветных линий. Совокупность этих пространственно разделенных линий и называют *спектром*. Излучаемый раскаленными газами и парами спектр называют линейчатым, или прерывистым, в отличие от сплошного спектра, испускаемого раскаленными твердыми или жидкими телами.

Линейчатый спектр каждого элемента содержит ряд спектральных линий, соответствующих испускаемым раскаленными парами и газами лучам, характеризующимися определенной длиной волны (λ) или частотой колебаний (ν) *. Наличие в спектре излучения этих линий, отвечающих определенным длинам волн, характерным для обнаруживаемых элементов, дает возможность судить о наличии искомых элементов в исследуемом веществе, а по интенсивности линий — об их количественном содержании.

Цвет света зависит от длины волны: наибольшая длина волны видимого света соответствует красному цвету, наименьшая — фиолетовому. Окрашивание пламени горелки соединениями натрия в желтый цвет, калия — в фиолетовый, меди — в зеленый и т. д. объясняется тем, что в спектре натрия преобладают линии желтого цвета, в спектре калия — фиолетового, в спектре меди — зеленого и т. д.

Изучение оптических спектров показало, что они не ограничиваются видимой областью (4000—7600 Å), но распространяются как в область коротких волн (меньше 4000 Å, ультрафиолетовые спектры), так и в область длинных волн (больше 7600 Å, инфракрасные спектры). Поэтому исследуются не только оптические свойства разнообразных соединений в видимой и ультрафиолетовой, но и в инфракрасной областях спектра.

Р. В. Бунзен (1811—1899).

* Для измерения длин волн применяют следующие единицы: 1 микрон (*мк*) = 0,001 *мм* = 10^{-4} *см*; 1 миллимикрон (*ммк*) = 0,001 *мк* = 10^{-7} *см*; ангстрем (Å) = 0,1 *ммк* = 10^{-8} *см*.

Для исследования спектров в видимой области применяют приборы со стеклянной оптикой, в ультрафиолетовой — с кварцевой.

Метод определения химического состава вещества на основе изучения его спектра называют *спектральным анализом*.

Спектральный анализ относится к числу наиболее широко применяемых физических методов анализа вещества. При помощи спектрального анализа можно обнаружить ничтожные следы элементов, так как он отличается высокой чувствительностью. Спектральный анализ позволяет одновременно открывать многие элементы при совместном их присутствии. Спектральный анализ дает надежные результаты и имеет то преимущество перед химическими методами анализа, что в большинстве случаев не требует предварительного разделения элементов. Кроме того, для проведения спектрального анализа не требуется много времени и достаточно небольшого количества испытуемого вещества (несколько миллиграммов).

Чувствительность спектрального анализа может быть повышена путем предварительного концентрирования исследуемого продукта методами электроосаждения, соосаждения в присутствии коллекторов, экстракции и т. п. Спектральный анализ полученного этими методами концентрата, содержащего в своем составе соединения открываемых элементов в более концентрированном виде, чем первоначальный продукт, дает возможность обнаруживать искомые элементы, которые не обнаруживаются в исходном веществе.

В настоящее время спектральный метод анализа применяется в химической, металлургической и других отраслях промышленности, в геологоразведочном деле, астрофизике для определения состава небесных тел и в других областях науки и техники. Посредством спектрального анализа установлен состав Солнца и многих звезд.

Начало спектральному анализу положил в 1859 г. немецкий химик Р. В. Бунзен (1811—1899) совместно с немецким физиком-теоретиком Г. Р. Кирхгофом (1824—1887). С помощью спектрального анализа Бунзен и Кирхгоф открыли элементы цезий и рубидий. Впоследствии этим методом были открыты таллий, индий и другие химические элементы.

§ 10. Хроматографический метод анализа

Широкое применение в аналитической практике приобрел хроматографический метод анализа, предложенный в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом.

Г. Р. Кирхгоф (1824—1887).

Метод основан на избирательном поглощении (адсорбции) отдельных компонентов анализируемой смеси различными адсорбентами. *Адсорбентами* называют твердые тела, на поверхности которых происходит поглощение адсорбируемого вещества.

Сущность хроматографического метода анализа кратко заключается в следующем. Раствор смеси веществ, подлежащих разделению, пропускают через стеклянную трубку (адсорбционную колонку), заполненную адсорбентом (рис. 17).

Вследствие различной адсорбируемости и скорости передвижения отдельных веществ, находящихся в анализируемом растворе, компоненты смеси удержи-

ваются на различной высоте столба адсорбента в виде отдельных зон (слоев). Вещества, обладающие большей способностью адсорбироваться, поглощаются в верхней части адсорбционной колонки, хуже адсорбируемые — располагаются ниже. Вещества, не способные адсорбироваться данным адсорбентом, проходят через колонку, не задерживаясь, и собираются в фильтрате.

Хроматограмма. По мере прохождения через слой адсорбента новых порций раствора хорошо адсорбируемые вещества продолжают удерживаться в верхней части колонки, а вещества, адсорбируемые слабее, вытесняются с поверхности адсорбента в нижние слои. В результате на столбике адсорбента получается несколько зон.

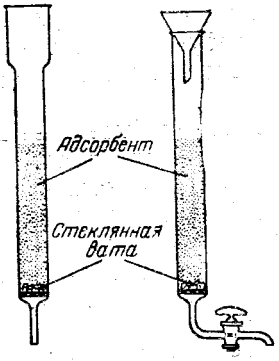


Рис. 17. Адсорбционные колонки.

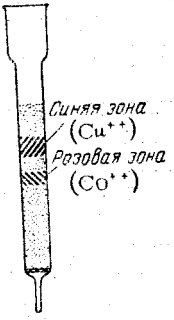


Рис. 18. Хроматограмма Cu^{++}- и Co^{++}-катионов на окиси алюминия.

Если адсорбент бесцветен, а адсорбируемые вещества окрашены, то на столбе адсорбента появляются цветные зоны, образующие так называемую *хроматограмму*.

Например, при пропускании водного раствора солей меди и кобальта через слой адсорбента, состоящего из окиси алюминия, можно наблюдать образование двух различно окрашенных зон. Верхний слой, окрашенный в синий цвет, содержит Cu^{++}-ионы; нижний слой, окрашенный в розовый цвет, — Co^{++}-ионы. По этим окрашенным зонам судят о наличии в анализируемом растворе катионов меди и кобальта (рис. 18).

Проявление бесцветных зон. Если адсорбируемые вещества бесцветны, то образуемые ими зоны тоже бесцветны. В этом случае для их «проявления» через колонку пропускают реактив, образующий с адсорбируемыми веществами или ионами окрашенные соединения. При этом бесцветные зоны окрашиваются в соответствующие цвета. Например, если через колонку, содержащую бесцветную зону Fe^{++}-ионов, пропустить раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, то слой адсорбента окрашивается в темно-синий цвет.

При пропускании растворителя через слой адсорбента зоны адсорбированных

М. С. Цвет (1872—1919).

веществ перемещаются в направлении движения растворителя с различной скоростью и тем медленнее, чем сильнее адсорбируется вещество.

Различная скорость движения вещества приводит к разделению зон, в каждой из которых оказывается только одно вещество.

Преимущество хроматографического метода анализа состоит в том, что в ряде случаев он применим тогда, когда другие методы разделения смеси оказываются непригодными. При помощи этого метода можно разделить малые количества веществ с очень близкими химическими свойствами. Хроматографический метод прост в выполнении, и поэтому все более широко используется для разделения самых разнообразных смесей неорганических и органических веществ.

Образование хроматограмм происходит не только в результате адсорбции, но и вследствие других физико-химических явлений. В существующих видах хроматографического анализа используются явления адсорбции, распределения анализируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, ионного обмена и образования осадков.

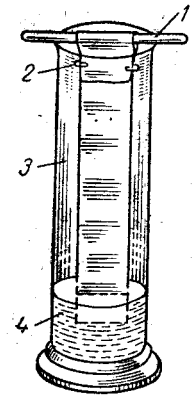


Рис. 19. Камера для хроматографии на бумаге:
1 — стеклянная палочка; *2* — скрепка для бумаги; *3* — стеклянный цилиндр; *4* — растворитель.

В зависимости от того, какое из указанных явлений превалирует в процессе разделения анализируемой смеси на составные компоненты, различают четыре вида хроматографического метода анализа: адсорбционную, распределительную, ионообменную и осадочную хроматографию.

Адсорбционная хроматография основана на избирательной адсорбции (поглощении) отдельных компонентов анализируемой смеси соответствующими адсорбентами. При работе этим методом анализируемый раствор пропускают через колонку, заполненную мелкими зернами адсорбента.

Применяют адсорбционную хроматографию преимущественно для разделения неэлектролитов, паров и газов.

Распределительная хроматография основана на использовании различия коэффициентов распределения (сорбируемости) отдельных компонентов анализируемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями. Одна из жидкостей (неподвижная) находится в порах пористого вещества (носителя), а вторая (подвижная) представляет собой другой растворитель, не смешивающийся с первым. Этот растворитель пропускают через колонку с небольшой скоростью.

Различные величины коэффициентов распределения обеспечивают неодинаковую скорость движения и разделения компонентов смеси.

Коэффициент распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями есть отношение концентрации вещества в одном (в нашем случае подвижном) растворителе к концентрации того же вещества в другом (неподвижном) растворителе: ($K = C_{\text{подв}}/C_{\text{неподв}}$).

В распределительной хроматографии одним из растворителей обычно служит вода. Она является неподвижным растворителем и находится в порах носителя, например крахмала или силикагеля. Разделение с помощью распределительной хроматографии выполняют следующим путем. Раствор анализируемой смеси веществ вводят в колонку и, после того как раствор впитается верхней частью носителя, начинают промывание колонки подвижным растворителем (например, бутиловым спиртом или смесью растворителей). В процессе промывания происхо-

дит непрерывное перераспределение веществ смеси между двумя несмешивающимися жидкостями. Поскольку разные вещества смеси имеют различные коэффициенты распределения, то и скорость передвижения отдельных веществ смеси тоже различна. Наибольшей скоростью движения обладает то вещество, которое имеет наибольший коэффициент распределения. При промывании колонки подвижным растворителем образуются отдельные зоны чистых веществ.

В последнее время в качестве носителя для неподвижного растворителя вместо колонки используют полоски или листы фильтровальной бумаги, не содержащей минеральных примесей. В этом случае каплю испытуемого раствора, например смесь растворов солей железа (III) и кобальта, наносят на край полоски бумаги. Бумагу подвешивают в закрытой камере (рис. 19), опустив ее край с нанесенной на него каплей испытуемого раствора в сосуд с подвижным растворителем, например с *н*-бутиловым спиртом. Подвижный растворитель, перемещаясь по бумаге, смачивает ее. При этом каждое содержащееся в анализируемой смеси вещество с присущей ему скоростью перемещается в том же направлении, что и растворитель. По окончании разделения ионов бумагу высушивают и затем опрыскивают реактивом, в данном случае раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, который образует окрашенные соединения с разделяемыми веществами (синее — с ионами железа, зеленое — с ионами кобальта). Образующиеся при этом зоны в виде окрашенных пятен позволяют установить наличие отдельных компонентов (рис. 20). Такой вид распределительной хроматографии называют *бумажной хроматографией.*

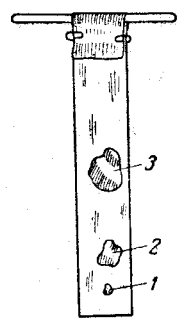


Рис. 20. Вид бумажной хроматограммы после проявления:

1 — место нанесения капли раствора двухкомпонентной смеси; *2* — зона первого компонента; *3* — зона второго компонента.

Иногда одним растворителем не удается разделить все взятые вещества. В таких случаях подбирают второй растворитель и разделение осуществляют путем получения так называемой двумерной хроматограммы. Для получения двумерной хроматограммы на один из углов листа фильтровальной бумаги (примерно 50×50 *см*) наносят каплю анализируемого раствора. Затем лист одной стороной опускают в растворитель (например, смесь ацетона с хлористоводородной кислотой). По мере движения растворителя на бумаге происходит частичное разделение веществ, распределяющихся в вертикальном направлении. Бумагу высушивают, затем лист поворачивают на 90° и снова опускают во второй растворитель (например, в смесь пиридина с водой), который и производит дальнейшее разделение веществ, вновь распределяющихся в вертикальном направлении, перпендикулярном по отношению к первоначальному. Благодаря этому разделяемые компоненты смещаются относительно друг друга не только в вертикальном, как это наблюдается при одномерной хроматограмме, но и в горизонтальном направлении. Затем бумагу снова высушивают и положение отдельных компонентов смеси определяют, опрыскивая бумагу реактивом, дающим окрашенные соединения с определяемыми компонентами. Полученная таким способом хроматограмма представляет собой совокупность цветных пятен, расположенных на поверхности бумаги.

Бумажная хроматография в сочетании с применением органических реактивов позволяет провести качественный анализ сложных смесей катионов и анионов. На одной хроматограмме с помощью одного реактива можно обнаружить ряд веществ, так как для каждого вещества

характерно не только соответствующее окрашивание, но и определенное место локализации на хроматограмме.

Хроматография на бумаге с успехом применима для разделения очень близких по химическим свойствам компонентов, определение которых обычными химическими методами затруднительно.

Особым видом распределительной хроматографии является *газожидкостная хроматография*, широко применяемая в последнее время в различных областях науки и промышленности. Ее используют для разделения газов и паров жидкостей. В качестве неподвижной фазы используют различные малолетучие растворители (например, кремнийорганические соединения), а в качестве подвижной фазы — газообразные азот, водород, гелий, двуокись углерода и т. п.

Ионообменная хроматография основана на использовании ионообменных процессов, протекающих между подвижными ионами адсорбента и ионами электролита при пропускании раствора анализируемого вещества через колонку, заполненную ионообменным веществом (ионитом).

Иониты представляют собой нерастворимые неорганические и органические высокомолекулярные соединения, содержащие активные (ионогенные) группы. Подвижные ионы этих групп способны при контакте с растворами электролитов обмениваться на катионы или анионы растворенного вещества.

В качестве ионитов применяют окись алюминия (для хроматографии), пермутит, сульфоуголь и разнообразные синтетические органические ионообменные вещества — *ионообменные смолы*.

Иониты делят на *катиониты*, способные к катионному обмену; *аниониты*, способные к анионному обмену; *амфолиты* — ионообменные вещества, обладающие амфотерными свойствами, т. е. способные и к анионному и к катионному обмену.

В настоящее время в СССР применяют следующие катиониты: СБС, СДВ-2, СДВ-3, КУ-1, КУ-2, КБ, РФ и аниониты: НО, ЭДЭ-10, АВ-17, АВ-18, АСД-3, АН-2Ф и др.

Катионообменные смолы содержат активные группы: $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, которые структурно связаны со скелетом ионита; эти группы не могут переходить в раствор. Подвижными остаются только ионы водорода этих групп или замещающие их катионы. В анионообменных смолах активными являются основные группы $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$. Обменными анионами являются ионы гидроксила, которые образуются на поверхности смолы в процессе ее гидратации.

Процессы обмена чередуют с процессом регенерации катионита или анионита. Это можно представить в виде следующих уравнений.

Катионный обмен:

$$2RH + CuSO_4 \longrightarrow R_2Cu + H_2SO_4$$

или в общем виде

$$RH + KtAn \rightleftarrows RKt + HAn$$

где R — сложный органический радикал.

Для регенерации катионита через колонку пропускают кислоту:

$$R_2Cu + 2HCl \longrightarrow 2RH + CuCl_2$$

Анионный обмен:

$$2ROH + H_2SO_4 \longrightarrow R_2SO_4 + 2H_2O$$

или в общем виде

$$ROH + HAn \rightleftarrows RAn + H_2O$$

Для регенерации анионита через колонку пропускают щелочь:

$$R_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow 2ROH + Na_2SO_4$$

Используя различную сорбируемость ионов на окиси алюминия (для хроматографии), К. М. Ольшанова разработала систематический качественный анализ катионов и анионов.

Осадочная хроматография основана на различной растворимости осадков, образуемых компонентами анализируемой смеси со специальными реактивами, нанесенными на высокодисперсное вещество. Анализируемые растворы пропускают через колонку, заполненную пористым веществом (носителем). Носитель пропитан реактивом-осадителем, который образует с ионами раствора осадки, имеющие различную растворимость.

Образовавшиеся осадки в зависимости от растворимости располагаются в определенной последовательности по высоте колонки.

Например, при пропускании раствора смеси солей ртути (II) и свинца через колонку с носителем, предварительно пропитанным раствором иодида калия, образуются два окрашенных слоя: верхний, окрашенный в оранжево-красный цвет (HgI_2), и нижний, окрашенный в желтый цвет (PbI_2).

Закрепление осадков на колонке происходит в результате удерживания осадков в порах носителя, поверхностного взаимодействия кристаллов осадка с зернами носителя и сорбции на носителе вступившего в реакцию осадителя.

Для анализа неорганических веществ применяют хроматографию ионообменную, распределительную и осадочную.

В качественном анализе катиониты применяют, например, для отделения PO_4^{---} от катионов I, II и III аналитических групп (см. гл. VI, § 22).

Большая заслуга в развитии хроматографических методов анализа в СССР принадлежит советским ученым: Б. П. Никольскому, К. В. Чмутову, А. А. Жуховицкому, Е. Н. Гапон, К. М. Ольшановой, Ф. М. Шемякину, А. Б. Даванкову и др.

§ 11. Кинетические методы анализа

За последнее время в связи с развитием новых отраслей промышленности и техники внимание химиков-аналитиков стали привлекать так называемые *кинетические методы* анализа, основанные главным образом на использовании каталитических реакций. Используя каталитические реакции, можно обнаруживать присутствие ничтожных количеств катализатора. При этом каталитическая активность элементов обусловливает возможность не только качественного их обнаружения, но и их количественного определения.

Так как скорость химических реакций зависит от концентрации реагирующих веществ, то, измеряя скорость реакции, можно определить концентрацию реагирующих веществ.

Методы анализа, основанные на измерении скорости реакции и использовании ее величины для определения концентрации, объединяются под общим названием кинетических методов анализа (К. Б. Яцимирский).

Качественное обнаружение катионов и анионов кинетическими методами выполняется довольно быстро и сравнительно просто, без применения сложных приборов.

Примерами открытия ионов кинетическими методами являются реакции обнаружения ионов марганца посредством периодата и окисление в щелочной среде Mn^{++} в MnO_4^- гипобромитом в присутствии

ионов меди (см. гл. VI, § 7); окисление железом (III) SCN^- в присутствии I^- (см. гл. VI, § 8); обнаружение Cu^{++} при помощи тиосульфата в присутствии железа (III) (см. гл. VII, § 4); реакция окисления тиосульфата хлоридом железа (III) в присутствии ионов меди (см. гл. XII, § 4); реакция окисления азида натрия элементарным иодом (в растворе KI) в присутствии сульфидов, тиосульфатов и тиоцианидов, или роданидов (см. гл. XIII, § 6) и др.

Чувствительность кинетических методов анализа. Кинетические методы анализа отличаются особо высокой чувствительностью, во много раз превышающей чувствительность других методов. Используя каталитические реакции, можно определять в 1 *мл* миллионные доли микрограмма многих элементов. В этом отношении они превосходят чувствительность спектрального метода анализа. По чувствительности лишь активационный метод анализа (см. книга 2) можно сравнить с этими методами.

Например, при помощи каталитических реакций можно определять марганец при концентрации его ионов 10^{-5} *мкг/мл*, а кобальт 10^{-6} *мкг/мл*.

Теоретические расчеты показывают, что в 1 *мл* можно обнаружить 10^{-19} *моль* катализатора. При использовании техники ультрамикроанализа при помощи каталитических реакций становится возможным обнаруживать отдельные молекулы или их группы в составе анализируемого вещества.

Практическое применение кинетических методов анализа. Кинетические методы анализа имеют наибольшее значение для качественного обнаружения и количественного определения микропримесей в полупроводниковых материалах, в металлах и неметаллах особо высокой чистоты, чистых реактивах и т. п. Они применяются также для определения содержания микроэлементов в биологических объектах, в минеральных и грунтовых водах и т. п.

Большую роль в развитии кинетических методов анализа в СССР сыграли работы К. Б. Яцимирского.

Б. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ РЕАКЦИЙ

§ 12. Специфичность и чувствительность реакций

Специфичные реакции. В качественном анализе практическое значение имеют не все химические реакции. Особенное значение в качественном анализе имеют специфичные реакции.

Специфичными реакциями (или реактивами) называют реакции (или реактивы), при помощи которых можно в определенных условиях обнаруживать одни ионы в присутствии других ионов по специфическому изменению цвета, образованию характерного осадка, выделению газа и т. п. Например, при действии роданида аммония на соли кобальта образуются соединения, окрашенные в ярко-синий цвет, а при действии того же реактива на соли железа (III) образуются соединения, окрашенные в красный цвет. Ионы никеля можно обнаружить по образованию розово-красного осадка при добавлении диметилглиоксима и др.

Чувствительность реакции. Чувствительность реакции определяется наименьшим количеством искомого вещества, которое может быть обнаружено данным реактивом в капле раствора (0,01—0,03 *мл*).

Чувствительность реакции выражают рядом взаимно связанных величин: открываемым минимумом, минимальной (предельной) концентрацией, предельным разбавлением.

Открываемым минимумом называют наименьшее количество вещества, содержащееся в исследуемом растворе и открываемое данным реактивом при определенных условиях выполнения реакции. Величина открываемого минимума обычно очень мала, она составляет миллионные доли грамма (0,000001 *г* или 1 *мкг*). Например, открываемый минимум K^+- ионов, осаждаемых платинохлористоводородной кислотой в виде $K_2[PtCl_6]$ в одной капле (объемом 0,01—0,03 *мл*) анализируемого предельно разбавленного раствора равен 5 *мкг*.

Минимальная (предельная) концентрация показывает, при какой наименьшей концентрации раствора данная реакция позволяет еще однозначно открывать обнаруживаемое вещество в небольшой порции (обычно в одной капле) анализируемого раствора.

Например, предельная концентрация K^+, осаждаемого в виде желтого кристаллического осадка $K_2[PtCl_6]$ из одной капли анализируемого раствора (объемом 0,01—0,03 *мл*), равна 1 : 10 000. Это означает, что K^+ еще можно обнаружить в виде $K_2[PtCl_6]$ в водном растворе, содержащем 1 *г* K^+ в 10 000 *мл*. Но если предельная концентрация K^+ меньше, чем 1 :10 000, то обнаружить его в виде $K_2[PtCl_6]$ в одной капле исследуемого раствора уже невозможно.

Предельное разбавление выражается предельным числом миллилитров водного раствора, содержащего 1 *г* обнаруживаемого вещества, еще открываемого при помощи данной реакции (реактива). Это означает, что в предельно разбавленном растворе, содержащем 1 *г* открываемых ионов в определенном объеме, данные ионы могут быть обнаружены с помощью избранного реактива в одной капле исследуемого раствора.

Например, предельное разбавление, допускаемое при обнаружении K^+ в виде $K_2[PtCl_6]$ из одной капли раствора, равно 10 000, т. е. объем раствора, содержащего 1 *г* ионов калия, не может быть разбавлен в этом случае свыше, чем до 10 000 *мл*.

Предельное разбавление есть величина, обратная предельной концентрации.

Другими словами, возможность обнаружения того или иного вещества ограничена концентрацией его раствора. Лучшей аналитической реакцией следует считать такую, которая дает возможность обнаруживать не абсолютно малые, а относительно малые количества вещества.

Величина предельного разбавления увеличивается по мере увеличения чувствительности реакции. Очень удобно выражать чувствительность реакции с помощью логарифмов величин предельного разбавления. Для двух сравниваемых реакций, отличающихся друг от друга различными величинами предельного разбавления (10 000 и 100 000), логарифмы их величин предельного разбавления соответственно равны 4 и 5. Это указывает, что вторая реакция более чувствительна, чем первая.

Следовательно, *аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньше открываемый минимум, чем меньше минимальная (предельная) концентрация анализируемого раствора, чем больше предельное разбавление.*

Требуемые величины вычисляют по формулам:

$$V_{\text{мин}} = \frac{mW_{\text{пред}}}{10^6} \qquad (1)$$

$$W_{\text{пред}} = \frac{1}{C_{\text{мин}}} = \frac{V_{\text{мин}} \cdot 10^6}{m} \qquad (2)$$

$$C_{\text{мин}} = \frac{1}{W_{\text{пред}}} = 1 : \frac{V_{\text{мин}} \cdot 10^6}{m} \quad (3)$$

$$m = \frac{V_{\text{мин}} \cdot 10^6}{W_{\text{пред}}} = C_{\text{мин}} V_{\text{мин}} \cdot 10^6 \quad (4)$$

где m — открываемый минимум, *мкг*;
$C_{\text{мин}}$ — минимальная (предельная) концентрация;
$W_{\text{пред}}$ — предельное разбавление;
$V_{\text{мин}}$ — минимальный объем раствора в миллилитрах, требуемый для обнаружения открываемых ионов.

Пример 1. Вычислить минимальный объем раствора, требуемый для обнаружения K^+-ионов в виде желтого кристаллического осадка $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$. Открываемый минимум K^+ этим путем равен 1 *мкг*; предельная концентрация 1 : 50 000; предельное разбавление 50 000.

Решение. Минимальный объем вычисляют по формуле (1):

10^6 *мкг* (1 *г*) можно обнаружить в 50 000 *мл*
1 *мкг* » » в $V_{\text{мин}}$

$$V_{\text{мин}} = \frac{1 \cdot 50\,000}{10^6} = 0{,}05 \text{ мл}$$

Таким образом, для обнаружения K^+ в виде указанного осадка необходимо взять не менее 0,05 *мл* предельно разбавленного раствора, содержащего 1 *г* K^+ в 50 000 *мл*.

Пример 2. Вычислить величины минимальной концентрации и предельного разбавления соли натрия, если известно, что открываемый минимум ионов натрия в 0,05 *мл* предельно разбавленного раствора при помощи реакции с цинк-уранилацетатом, сопровождающейся образованием зеленовато-желтого осадка $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, равен 12,5 *мкг*.

Решение. Предельное разбавление вычисляют по формуле (2):

12,5 *мкг* ионов натрия можно открыть в 0,05 *мл*
10^6 *мкг* (1 *г*) » » » » в $W_{\text{пред}}$

$$W_{\text{пред}} = \frac{0{,}05 \cdot 10^6}{12{,}5} = 4000$$

Минимальную (предельную) концентрацию вычисляют по формуле (3):

$$C_{\text{мин}} = \frac{1}{W_{\text{пред}}} = 1 : 4000$$

Пример 3. Вычислить открываемый минимум K^+, осаждаемого в виде $K_2[PtCl_6]$ из 0,05 *мл* ($V_{\text{мин}}$), если известна предельная концентрация, равная 1 : 10 000 (предельное разбавление 10 000).

Решение. Открываемый минимум рассчитывают по формуле (4):

10^6 *мкг* (1 *г*) можно обнаружить в 10 000 *мл*
m » » » в 0,05 *мл*

$$m = \frac{0{,}05 \cdot 10^6}{10\,000} = 5 \text{ мкг}$$

Чувствительность реакции определяется также временем, в течение которого протекает реакция. Более чувствительными считаются реакции, в которых реактив реагирует с обнаруживаемым ионом за более короткий промежуток времени.

Например Mg^{++} можно открыть при помощи моногидрофосфата натрия Na_2HPO_4 или карбоната натрия Na_2CO_3, причем с первым реактивом в аммиачной среде быстрее образуется осадок $MgNH_4PO_4$, чем со вторым — осадок $Mg_2(OH)_2CO_3$. Следовательно, более чувствительной из сравниваемых реакций нужно признать реакцию с Na_2HPO_4.

Ионы калия можно открыть действием платинохлористоводородной кислоты, винной кислоты или гексанитрокобальтата (III) натрия. Платинохлористоводородная кислота не осаждает хлорплатинат калия из 1 *мл* 0,02 н. раствора KCl даже через 3 *мин*; при действии винной кислоты в этих же условиях осадок $KHC_4H_4O_6$ выпадает через 2 *мин*; гек-

санитрокобальтат (III) натрия реагирует тотчас же. Следовательно, наиболее чувствительной является последняя реакция. Еще более чувствительна на K^+ реакция с тетрафенилборатом натрия (см. IV, § 5).

Чувствительность реакции зависит от условий ее проведения и остается постоянной только при точном соблюдении всех условий. Чувствительность реакции изменяется в присутствии посторонних веществ.

Отношение количества исследуемого вещества, которое еще может быть обнаружено в присутствии постороннего вещества, к количеству постороннего вещества, изменяющего чувствительность данной реакции, называют *предельным отношением.*

Интервал концентраций данного иона, в пределах которого пробы с данным реактивом дают то положительную, то отрицательную реакцию, называют областью *ненадежной реакции.*

Следует иметь в виду, что область ненадежной реакции сильно расширяется, если реакция проводится не при строго определенных условиях. Например, бесполезно пытаться осаждать растворимые в кислотах осадки в сильнокислой среде (при $pH < 2$); растворимые в щелочах осадки — в сильнощелочной среде (при $pH > 10$) и т. п.

Интересно отметить, что согласно исследованиям профессора Флорентийского университета Джоржио Пиккарда, самый опытный экспериментатор в самых строгих лабораторных опытах способен контролировать лишь только некоторые условия проведения реакций (температуру, давление, концентрацию реагирующих веществ, pH раствора и т. п.). Все условия опыта контролировать невозможно.

Например, течение реакций зависит также от напряжения окружающего магнитного поля, меняющегося в зависимости от времени в соответствии с характером движения Земли в космическом пространстве.

§ 13. Максимальная чувствительность аналитических реактивов

Основываясь на теоретических расчетах, согласуемых с экспериментальными данными, советский ученый И. С. Мустафин показал, что предельно чувствительный бесцветный аналитический реактив, взаимодействующий с бесцветным раствором определяемого вещества с образованием окрашенного устойчивого растворимого соединения, т. е. колориметрический реактив, способен проявить аналитический эффект (аналитический признак) с теми растворами исследуемого вещества, которые содержат не менее $2 \cdot 10^{-7}$ *моль/л* открываемого иона.

Аналогичным образом И. С. Мустафиным была рассчитана наивысшая теоретически возможная чувствительность реактивов — осадителей. Минимальная концентрация определяемого вещества, при которой оно еще может быть обнаружено с помощью предельно чувствительных реактивов-осадителей без предварительного концентрирования, должна отвечать его содержанию не менее $8 \cdot 10^{-6}$ *моль/л.*

На основе представлений о наивысшей теоретически возможной чувствительности реактивов, И. С. Мустафиным показано, что примеси, содержащиеся в составе данного анализируемого вещества, не могут быть определены без предварительного концентрирования, если их содержание равно или меньше 10^{-5}%.

Расчетные данные о чувствительности предельно чувствительных реактивов приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Характеристика предельной чувствительности аналитических реактивов

Тип реактива	Минимальная концентрация обнаруживаемого вещества *моль/л*	Открываемый минимум *мкг*		Предельная концентрация
		в 1 *мл*	в 1 капле (0,01—0,03 *мл*)	
Колориметрический	$2 \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-5}$	$1 : \frac{10^9}{n}$
Осадитель	$8 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-3}$	$1 : \frac{10^7}{n}$

Таким образом, работая даже с предельно чувствительными реактивами, химик-аналитик должен иметь дело с растворами исследуемого вещества, концентрация которых не должна быть ниже определенного минимума.

Эта предельная чувствительность реактивов недостаточна для решения многих аналитических задач, поэтому приходится использовать приемы повышения чувствительности аналитических реакций.

В настоящее время интенсивно изучаются возможности применения в аналитической химии таких явлений (катализ, радиоактивность), на которые указанное ограничение не распространяется.

§ 14. Способы повышения чувствительности реакций

На чувствительность реакции влияют разнообразные факторы, поэтому для химика-аналитика большое значение приобретают способы повышения чувствительности реакции.

Поскольку чувствительность реакции обусловлена открываемым минимумом, минимальной концентрацией и предельным разбавлением, т. е. связана с концентрацией открываемого вещества, то естественно, что повышение чувствительности реакции в первую очередь может быть достигнуто в результате повышения концентрации данного вещества в растворе.

Повысить чувствительность реакции можно, применяя химически чистые реактивы, свободные от каких-либо посторонних примесей, мешающих данной реакции, а также предварительным отделением или маскировкой посторонних ионов, мешающих реакции.

Для этого применяют выпаривание растворов; предварительное осаждение в виде малорастворимого соединения с последующим растворением его в подходящем растворителе; экстракцию соединений органическими растворителями; дистилляцию; избирательную адсорбцию ионов на твердом веществе — адсорбенте и другие специальные методы.

Метод соосаждения. Во многих случаях требуется определять в различных природных и технических объектах химические элементы при их содержании $\leqslant 10^{-5} - 10^{-6}\%$. Определение таких малых количеств элементов, минуя стадию концентрирования, не всегда может быть осуществлено с помощью даже высокочувствительных методов. Поэтому для таких анализов определяемые элементы предварительно концентрируют различными способами. Одним из наиболее простых и эффективных способов концентрирования является *соосаждение.*

В анализируемый раствор специально вносят небольшое количество постороннего вещества (катиона или аниона) и осаждают его соответствующим реактивом в виде малорастворимого соединения. На осадке, называемом *коллектором* (собирателем), в процессе его образования соосаждаются (концентрируются) следы определяемых ионов.

Коллектор, как показывает опыт, тем полнее адсорбирует ионы, чем меньше их концентрация.

Метод соосаждения на коллекторе широко применяется в аналитической практике.

Соосадителями могут быть неорганические, органические и смешанные соединения. В качестве неорганических соосадителей применяют гидроокись или фосфат железа, гидроокись алюминия и другие неорганические соединения, нерастворимые в данной среде. В качестве органических соосадителей применяют малорастворимые органические соединения, образующиеся при добавлении к анализируемым растворам, содержащим органические катионы или анионы, солей тяжелых органических ионов противоположного заряда. Реагентами, поставляющими органические катионы, являются метиловый фиолетовый, *п*-диме-

тиламиноазобензол, родамины и другие соединения. В качестве реагентов, поставляющих анионы, применяют нафталин-α-сульфокислоту, метиловый оранжевый и другие соединения, содержащие сульфогруппы.

Органические соосадители отличаются рядом преимуществ по сравнению с неорганическими и смешанными коллекторами, образованными ионами металлов при действии органических осадителей и комплексообразующих веществ. Например, они легко озоляются, что позволяет получать соосажденные элементы практически в чистом виде; они отличаются достаточно большой селективностью, что дает возможность соосаждать следы ионов определяемых элементов в присутствии других посторонних ионов; наконец, при их помощи достигается количественное выделение ионов из предельно разбавленных растворов с концентрацией определяемого элемента до $1 : 10^{13}$.

Существует несколько точек зрения, объясняющих механизм соосаждения ионов определяемых элементов с неорганическими и органическими коллекторами: 1) образование твердых растворов; 2) адсорбция ионов или соединений соосаждаемого элемента на поверхности соосадителя; 3) образование соосаждаемым соединением элемента центров кристаллизации, на которых происходит отложение выпадающего соосадителя; 4) ионный обмен и др.

Большую роль в развитии методов соосаждения сыграли работы советских ученых В. И. Кузнецова (по органическим соосадителям) и В. Т. Чуйко (по неорганическим соосадителям).

Пример соосаждения. Метод соосаждения был использован В. И. Кузнецовым для определения содержания урана в морской воде.

Содержание урана в морской воде так мало, что непосредственно определить его ни в воде, ни в сухом остатке после выпаривания воды не удается. Для концентрирования урана используют различные приемы. Малые количества урана можно выделить соосаждением его с гидроокисью или с фосфатом железа или алюминия. Кузнецовым было применено соосаждение урана с органическими соединениями. При действии избытка роданида в кислой среде уран образует слабодиссоциирующий роданидный анион $[UO_2(SCN)_3]^-$, который может быть количественно соосажден малорастворимыми роданидами тяжелых органических катионов, например роданидами основных красителей (метилового фиолетового и др.).

Вместе с ураном выделяются все ионы, образующие комплексные роданидные анионы или нерастворимые роданиды, т. е. Zn^{++}, Fe^{+++}, Ag^{+}, Hg^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, Mo^{VI} и др. В присутствии комплексона III (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, трилон Б) число соосаждаемых ионов уменьшается. Осадок отфильтровывают и озоляют. Уран, отделенный от солей, содержавшихся в морской воде, остается в золе. Дальнейшее определение урана не вызывает особых затруднений. Количественное соосаждение урана этим методом достигается из растворов с концентрацией $1 : 10^{10}$.

Метод экстракции. Для разделения смесей, содержащих растворимые в органических растворителях компоненты, применяют извлечение того или иного вещества из водного раствора с помощью органического растворителя (экстрагента), не смешивающегося с водой. Такой процесс называют *экстрагированием* (*или экстракцией*). Вещество, растворимое в воде и органическом растворителе, распределяется между двумя несмешивающимися слоями жидкости. При этом отношение активностей (a) или концентраций (C) в обеих жидкостях при данной температуре есть величина постоянная:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{a_1}{a_2} = K$$

Органический растворитель подбирают так, чтобы в нем количественно растворялось определяемое вещество и плохо или совсем не растворялись другие компоненты анализируемого продукта.

Для выделения вещества в чистом виде экстракт подвергают выпариванию, высушиванию, перегонке или кристаллизации.

Метод экстракции органическими растворителями отличается рядом преимуществ по сравнению с другими методами повышения концентрации:

1) можно извлечь определяемое вещество из очень разбавленного раствора, т. е. повышается чувствительность метода;

2) не происходит соосаждения и экстрагируемое вещество количественно выделяют в чистом виде;

3) оказывается возможным выделять и разделять вещества, которые трудно или невозможно разделить другими способами.

Экстракцию в сочетании с другими методами применяют как для качественного, так и для количественного анализа.

Ионы железа (III) экстрагируют из солянокислого водного раствора эфиром в виде $HFeCl_4$. Ионы лития отделяют в виде LiCl от других щелочных металлов экстрагированием ацетоном, в котором нерастворимы хлориды натрия, калия и др. Роданидные комплексы железа, кобальта, молибдена экстрагируются смесью изоамилового спирта и эфира. Соединения некоторых металлов с органическими реагентами — купфероном, оксихинолином, дитизоном и др. — экстрагируются эфиром, хлороформом, четыреххлористым углеродом и т. д.

В качественном анализе экстракцию используют для разделения веществ и извлечения окрашенных в характерный цвет соединений.

Факторы, понижающие чувствительность реакций. Следует учитывать, что при изменении факторов, оказывающих существенное влияние на реакции, чувствительность реакции может быть не только повышена, но и понижена.

Например, нагревание, способствующее увеличению скорости реакции, приводит к повышению растворимости осаждаемого соединения, в результате чего чувствительность реакции понижается.

Так, осаждение Na^+ с помощью антимоната калия $K[Sb(OH)_6]$ в виде $Na[Sb(OH)_6]$ лучше идет на холоду, так как растворимость $Na[Sb(OH)_6]$ при нагревании сильно увеличивается и осадок не выпадает.

Прибавление избытка реактива благоприятствует повышению чувствительности реакции, но иногда приводит к растворению осадка (вследствие образования комплексного иона) и чувствительность реакции уменьшается. Например, осаждение Hg^{++} в виде красного кристаллического осадка HgI_2 при избытке добавляемого иодида приводит к растворению HgI_2 с образованием комплексного аниона:

$$Hg^{++} + 2I^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{HgI_2}$$

$$HgI_2 + 2I^- \longrightarrow [\mathbf{HgI_4}]^{--}$$

Сильно влияет на чувствительность реакции pH среды. Многие реакции протекают в строго определенной среде, т. е. при определенных значениях pH. При несоблюдении этого условия реакции не происходят или протекают в нежелательном направлении.

Например, при окислении смеси, содержащей Cl^-, Br^- и I^-, перманганатом калия чувствительность реакции повышается по мере увеличения концентрации ионов водорода. При pH = 5 1 *М* раствор $KMnO_4$ окисляет только I^- до I_2, не оказывая действия на Br^- и Cl^-, при pH = 3 окисляется также Br^- до Br_2, а при pH < 1 окисляется и Cl^- до Cl_2.

Поэтому, если нужно последовательно окислить указанные ионы, то следует придерживаться строго определенных значений pH среды. При несоблюдении этого условия реакция не пойдет совсем или сразу все ионы окислятся перманганатом.

§ 15. Маскировка мешающих ионов

В процессе выполнения аналитических определений химики-аналитики часто встречаются с побочными реакциями, осложняющими ход анализа, когда одновременно с определяемым компонентом реактив взаимодействует с посторонними ионами, присутствующими в анализируемой смеси. Это может вызвать целый ряд нежелательных явлений: понижение чувствительности реакций (реактивов); осаждение наряду с основным осаждаемым веществом другого вещества, которое по ходу анализа должно остаться в растворе; частичное или полное растворение осаждаемого вещества; нежелательное изменение окраски раствора или осадка.

Влияние посторонних ионов подавляют применением комплексообразующих веществ, окислителей, восстановителей и др. Этот прием называют *маскировкой мешающих ионов.*

В качестве маскирующих неорганических веществ применяют цианиды, роданиды, фториды, фосфаты и оксалаты щелочных металлов и аммония. Известна также группа органических веществ, называемых *маскирующими комплексообразующими веществами.* К ним относятся тиомочевина, винная, лимонная, щавелевая, салициловая кислоты, а также комплексоны.

Приемы маскировки широко используют в химическом анализе.

При взаимодействии Co^{++} с роданидом аммония появляется интенсивно синее окрашивание:

$$Co^{++} + 4SCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_4]^{--}$$

Железо (III) мешает реакции вследствие образования роданидов железа, окрашенных в кроваво-красный цвет, поэтому синее окрашивание, вызываемое кобальтом, становится незаметным. С целью маскировки Fe^{+++} к исследуемому раствору добавляют фториды, фосфаты, оксалаты и т. п., образующие с ионами железа (III) в сильнокислой среде устойчивые комплексные анионы: $[FeF_6]^{---}$, $[Fe(PO_4)_2]^{---}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{---}$ и т. п., не мешающие открытию Co^{++}.

Вредное влияние Fe^{+++} можно также предотвратить путем восстановления их до Fe^{++} действием восстановителей, например $SnCl_2$. Железо (II) не реагирует с роданидом и поэтому не мешает обнаружению Co^{++}-ионов.

Другим примером может служить применение маскирующих веществ при открытии Ti^{IV} в присутствии Fe^{+++}. При взаимодействии Ti^{IV} в кислом растворе с перекисью водорода появляется характерное оранжево-желтое окрашивание.

Реакции мешают Fe^{+++}, CrO_4^{--}, VO_3^- и другие ионы. Для устранения их влияния Fe^{+++} маскируют с помощью H_3PO_4, которая с Fe^{+++}-ионами образует комплексные анионы $[Fe(PO_4)_2]^{---}$. Соединения хрома, окрашенные в синий цвет, извлекают эфиром. Надванадиевую кислоту, окрашенную в оранжево-красный цвет, восстанавливают в бесцветное соединение при помощи восстановителей.

Для обнаружения Cd^{++}-ионов в виде CdS в присутствии Cu^{++}-ионов, мешающих открытию Cd^{++}, ионы меди маскируют цианидом калия или тиомочевиной, с которыми ионы меди образуют прочные комплексные соединения, не разлагаемые сероводородом.

§ 16. Определение pH среды

При качественном анализе, как уже указывалось выше, большое значение имеет величина pH исследуемого раствора. Поэтому в качественном анализе пользуются разнообразными и достаточно точными методами определения концентрации ионов водорода, или pH.

Для быстрого и точного определения pH применяют pH-метры лабораторного типа, предназначенные для измерения pH водных растворов неорганических и органических солей, кислот и оснований, если активная концентрация ионов водорода в них находится в пределах от 10^{-1} до 10^{-10} *г-ион/л* (pH от 1 до 10). Действие прибора основано на

измерении развиваемой электродной парой (датчиком) электродвижущей силы (э. д. с.), которая зависит от величины pH исследуемого раствора. Наиболее точные методы определения pH ввиду их сложности малопригодны для повседневных студенческих работ в лаборатории качественного анализа. Одним из более простых и наиболее часто применяемым методом является колориметрический метод определения pH. Этот метод основан на применении реактивов, меняющих свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода. Такие реактивы получили название *индикаторов*.

Для определения pH исследуемого раствора в него добавляют индикатор и сравнивают появившуюся окраску с окраской, полученной от прибавления того же индикатора к буферным растворам-эталонам с известными, незначительно отличающимися друг от друга значениями pH. Концентрация ионов водорода исследуемого раствора соответствует значению pH одинаково окрашенного эталона.

Буферные растворы и индикаторы подбирают так, чтобы они охватывали значения pH от 0,5 до 14.

Колориметрическое определение pH применяют в тех случаях, когда химическая реакция должна протекать при строго определенных значениях pH. Колориметрический метод определения pH не пригоден для определения pH мутных и окрашенных растворов.

Можно определять pH более грубо, пользуясь последовательно несколькими индикаторами, меняющими свою окраску при различных значениях pH.

В учебных лабораториях качественного анализа для определения pH раствора последовательно применяют пять индикаторов:

метиловый оранжевый (pH = 3,1—4,4; красный — желтый);
метиловый красный (pH = 4,4—6,2; красный — желтый);
лакмус (pH = 6—7; красный — синий);
феноловый красный (pH = 6,8—8; желтый — красный);
фенолфталеин (pH = 8,0—10; бесцветный — красный).

Применяют также следующие индикаторы:

метиловый фиолетовый (1-й переход: pH = 0,13—0,5, желтый — зеленый; 2-й переход: pH = 1,0—1,5, зеленый — синий; 3-й переход: pH = 2,0—3,0, синий — фиолетовый);
тимоловый синий (1-й переход: pH = 1,2—2,8, красный — желтый; 2-й переход: pH = 8,0—9,6, желтый — синий);
цитрамин (pH = 11,0—13,0, бесцветный — оранжевый).

Чаще всего пользуются лишь тремя индикаторами — метиловым оранжевым, лакмусом и фенолфталеином.

Для определения pH среды к отдельным пробам исследуемого раствора последовательно прибавляют по 1—2 капли каждого из указанных индикаторов. По изменению окраски индикатора судят о приблизительном значении pH.

Допустим, что при добавлении к испытуемому раствору появилась следующая окраска индикаторов: метиловый оранжевый — пожелтел; метиловый красный — покраснел; лакмус — покраснел; феноловый красный — пожелтел; фенолфталеин — остался бесцветным. На основании этих наблюдений можно сделать вывод: реакция раствора кислая (лакмус покраснел). Так как от прибавления к раствору метиловый оранжевый пожелтел, следовательно, $pH \geqslant 4{,}4$ (при $pH < 4{,}4$ метиловый оранжевый имел бы оранжевый или красный цвет). От прибавления к раствору метиловый красный покраснел, следовательно, pH среды соответствует интервалу значений 4,4—6,2.

В данном случае судить о величине pH можно, не прибавляя всех пяти индикаторов. Достаточно было прибавить лишь два индикатора — метиловый оранжевый и метиловый красный.

В настоящее время часто применяют универсальный индикатор или универсальную индикаторную бумагу, по изменению окраски которых сразу определяют pH.

Универсальные индикаторы представляют собой смеси обычных индикаторов. Составы универсальных индикаторов приводятся в справочниках.

§ 17. Регулирование pH среды в процессе аналитических определений

Поддержание pH исследуемого раствора в пределах точно определенных численных значений в процессе проведения аналитических реакций является важнейшим условием успешного их осуществления.

Необходимо твердо усвоить правило: *всякая аналитическая реакция в водном растворе протекает лишь при определенных значениях* pH *раствора.*

Нарушение этого правила приводит к грубым ошибкам анализа и вынуждает экспериментатора проверять опыты.

При значениях pH раствора, отличающихся от требуемых, реакции практически не доходят до конца, идут в нежелательных направлениях, сопровождаются образованием продуктов, мешающих нормальному ходу анализа, или не протекают совсем.

Поясним это на примере хорошо известных реакций обнаружения ионов железа (III), открываемых при помощи $K_4[Fe(CN)_6]$ и NH_4SCN, с которыми Fe^{+++} реагирует с образованием соответственно темно-синего осадка берлинской лазури и кроваво-красного роданида железа. Эти реакции необходимо проводить в кислой среде (т. е. при $pH < 7$). При несоблюдении этого условия Fe^{+++} уже в нейтральной среде, а в щелочной среде в особенности, образует красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$; наличие свободной щелочи не только ведет к образованию осадка гидроокиси железа, но и к разложению берлинской лазури и роданида железа. Поэтому результаты открытия ионов железа оказываются ненадежными.

Регулирование pH в кислом растворе. Если среда исследуемого раствора кислая, а требуется довести ее до нейтральной или щелочной, то к нему по каплям прибавляют раствор едкого кали, едкого натра, аммиака, карбоната натрия, карбоната калия, ацетата натрия или других солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями. Можно также добавить соответствующие определенным значениям pH буферные смеси. Если среда исследуемого раствора очень кислая, то раствор предварительно нейтрализуют сильным основанием, а затем прибавляют к нему буферную смесь.

Указанные операции проводят в присутствии соответствующих индикаторов. Выбор прибавляемого основания или буферной смеси должен быть согласован с последующими аналитическими операциями. Так, в случае последующего аналитического определения Na^+ нельзя применять для нейтрализации растворы NaOH, Na_2CO_3, CH_3COONa или буферные смеси, содержащие Na^+, и т. д.

Обычно применяют основания или буферные смеси, не мешающие дальнейшему анализу и не усложняющие последующие операции.

Особым случаем регулирования pH среды является поддержание pH раствора равным 0,5 в процессе осаждения сероводородом сульфидов и тиоангидридов IV аналитической группы (см. гл. VII, § 20). В этом случае проверка значения pH осуществляется с помощью индикатора метилового фиолетового и соответствующего эталонного раствора («свидетеля»).

Регулирование pH среды в щелочном растворе. Если среда исследуемого раствора щелочная, а требуется довести ее до нейтральной или кислой, то к раствору по каплям прибавляют хлористоводородную, азотную, уксусную кислоты, хлорид аммония, нитрат аммония или другие соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, или соответствующие определенным значениям pH буферные растворы. Если раствор сильно щелочной, его предварительно нейтрализуют сильными кислотами, а затем прибавляют к нему буферный раствор.

В. РЕАКТИВЫ

§ 18. Понятие о химических реактивах

Исследуемые вещества химики-аналитики подвергают воздействию других веществ, состав которых известен.

Вещества, вызывающие химические превращения исследуемых веществ с образованием новых соединений, отличающихся характерными свойствами, называют *химическими реактивами*. В настоящее время синтезировано очень большое число химических реактивов.

Значение химических реактивов. Химические реактивы широко применяются для всех видов химического анализа. Химические реактивы в руках химика-аналитика являются средством исследования не только химического состава, но и строения анализируемых соединений.

Классификация химических реактивов. В зависимости от состава реактивы могут быть неорганическими и органическими.

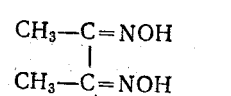
По степени чистоты реактивы делят на «химически чистые» (х. ч.), «чистые для анализа» (ч. д. а.), «чистые» (ч.) и «технические», применяемые в лабораториях и на производстве. Для подавляющего большинства анализов, проводимых в аналитических лабораториях, вполне пригодны реактивы «чистые для анализа». Наименьшее количество примесей содержится в реактивах марки «х. ч.», применяемых для точных аналитических работ и специальных целей.

Абсолютно чистых реактивов не существует, но количество содержащихся в них примесей может быть настолько ничтожным, что практически оно не отражается на аналитических определениях. Работа с сильно загрязненными реактивами может привести к совершенно искаженным результатам анализа.

Понятия «ч. д. а», «х. ч.» и т. п. довольно относительные. В одних случаях (применительно для одних целей) «сильно загрязненные реактивы» оказываются вполне удовлетворяющими предъявляемым требованиям. В других случаях (применительно для других целей) даже реактивы марки «х. ч.» оказываются неудовлетворительными. Дело в том, что для анализа сверхчистых веществ, применяемых в атомной и полупроводниковой технике, или при решении проблем создания генераторов микроволн и светового излучения, счетно-решающих устройств и т. п., требуются и реактивы сверхвысокой чистоты, без которых невозможно решать актуальнейшие проблемы современной науки и новой техники.

Насколько эти требования высоки можно судить по тому, что и работа с такими сверхчистыми веществами должна проводиться в специализированных помещениях, снабжаемых абсолютно чистым воздухом, свободным от примесей посторонних веществ и в том числе микропримесей, со специальным лабораторным оборудованием, особой тарой для хранения реактивов (обычная стеклянная посуда в этом случае непригодна) и т. д. Отсутствие в лабораторных помещениях, где производятся работы с сверхчистыми веществами, надлежащей «сверхчистоты», ведет к загрязнению как самих анализируемых объектов, так и применяемых для них особо чистых реактивов. Вследствие чего совершенно искажаются данные результатов анализа, имеющие огромное значение для производства и применения особо чистых материалов.

Некоторые реактивы известны в аналитической практике по имени их авторов. Например, реактив Л. А. Чугаева на ионы никеля — диметилглиоксим:

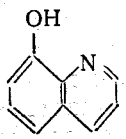


Реактив Несслера, представляющий собой щелочной раствор тетраиодомеркуриата калия $K_2[HgI_4]$ и др.

Реактивы, применяемые в аналитических лабораториях, подразделяют на *специфические*, *избирательные*, или *селективные*, и *групповые*.

Специфические реактивы предназначаются для обнаружения искомых ионов в присутствии других ионов. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ является специфическим реактивом на железо (III), с которым он образует синий осадок берлинской лазури; $K_3[Fe(CN)_6]$ является специфическим реактивом на железо (II), реагируя с которым, он образует синий осадок турнбулевой сини; диметилглиоксим (реактив Л. А. Чугаева) является наиболее специфическим реактивом на ионы никеля и образует с Ni^{++} в аммиачной среде кристаллический осадок диметилглиоксимата никеля розово-красного цвета.

Избирательные, или селективные, реактивы реагируют с ограниченным числом индивидуальных ионов, иногда принадлежащих к разным группам. Например, 8-оксихинолин



образует с различными ионами при определенных условиях малорастворимые соединения, в которых водород гидроксильной группы оксихинолина замещается на ионы металла, как, например, $Mg(C_9H_6NO)_2$ или $Al(C_9H_6NO)_3$. Из буферных уксуснокислых растворов 8-оксихинолин количественно осаждает ионы меди, висмута, кадмия, ванидия (V), алюминия, цинка и некоторые другие; из аммиачных растворов он осаждает ионы магния, бериллия, кальция, стронция, бария и олова.

Особое значение в аналитической практике имеют *избирательные* (*селективные*) *растворители*, представляющие собой преимущественно жидкие органические соединения, растворяющие (или извлекающие) один или несколько компонентов из сложной смеси веществ.

Групповые реактивы реагируют с целой группой ионов.

Требования, предъявляемые к реактивам. Ценность и практическое значение аналитических реактивов определяется рядом требований, предъявляемых к ним. К числу этих требований относятся главным образом чистота, чувствительность и специфичность. При пользовании загрязненными реактивами, содержащими вредные примеси (или определяемые ионы), получаются неверные результаты. Поэтому реактивы должны быть прежде всего чистыми.

Предельное содержание допустимых примесей в реактивах регламентируется техническими требованиями, приводимыми в ГОСТ или ТУ (т. е. в государственных стандартах или в технических условиях). Следует, однако, иметь в виду, что реактивы марки ч. д. а. или х. ч. не всегда требуются для проведения аналитической реакции. В исходном реактиве обычно недопустимо присутствие только таких примесей, которые затрудняют ход анализа или искажают его результаты. Во всех остальных случаях посторонние примеси не имеют значения.

§ 19. Концентрация применяемых реактивов

В лаборатории аналитической химии пользуются растворами реактивов определенной концентрации; для приготовления растворов реактивов требуемые соединения растворяют в дистиллированной воде или другом растворителе.

Если вещество растворимо в воде, но при стоянии его водных растворов появляется муть или осадок, образующиеся в результате гидролиза растворенного вещества, то к водному раствору прибавляют соответствующую кислоту (к хлоридам — HCl, к нитратам — HNO_3 и т. д.).

Нерастворимые в воде соединения растворяют в кислотах. Некоторые реактивы, особенно органические, в воде не растворяются и для их растворения применяют органические растворители (спирт, ацетон и др.).

Концентрацию растворов реактивов обычно выражают в единицах и долях нормальности или молярности. Например, в качественном анализе чаще всего пользуются 6 н. и 2 н. растворами кислот и щелочей.

Учебные растворы, предназначенные для обнаружения в них катионов, готовят растворением в дистиллированной воде химически чистых солей соответствующих элементов, преимущественно солей азотной кислоты (нитратов) или солей хлористоводородной кислоты (хлоридов). Учебные растворы, предназначенные для обнаружения анионов, готовят растворением в дистиллированной воде химически чистых солей щелочных металлов соответствующих кислот. Концентрацию учебных растворов солей выражают количеством граммов или миллиграммов катиона или аниона в 1 *мл* раствора. Обычно работают с растворами, содержащими 0,01 *г/мл* (или 10 *мг/мл*) иона.

§ 20. Техника пользования реактивами

В лабораториях качественного анализа различают реактивы индивидуального и общего пользования. Набор реактивов индивидуального пользования хранят в штативах (см. рис. 11), реактивы общего пользования — на полках или в открытых шкафах лаборатории. Растворы реактивов хранят в узкогорлых склянках со стеклянными или иными пробками. Растворы реактивов, которые

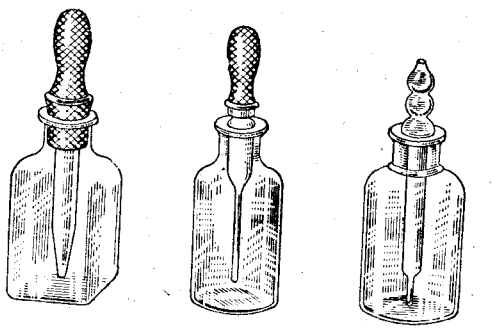


Рис. 21. Капельницы для хранения реактивов.

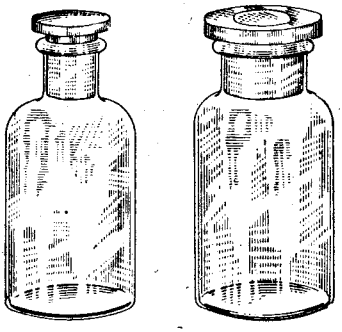


Рис. 22. Склянка и банка для хранения реагентов.

приходится добавлять в небольших количествах, хранят в капельницах (рис. 21). Твердые сыпучие реагенты хранят в широкогорлых банках (рис. 22).

В зависимости от задания и свойств исследуемых веществ пользуются реактивами в жидком, твердом или газообразном состоянии; водными растворами реактивов или реактивами, растворенными в органических растворителях.

При работе с реактивами необходимо строго соблюдать правила пользования ими.

Жидкие реактивы следует применять определенной концентрации, вносить в исследуемый раствор по каплям, избегая их непроизводительного расхода. Необходимо помнить, что приливание большого избытка

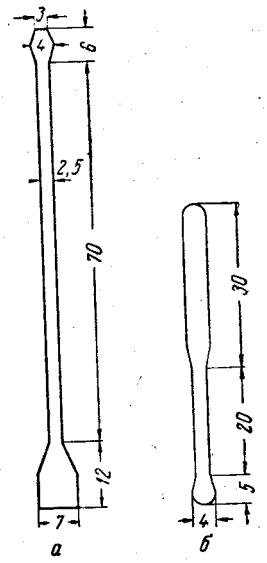


Рис. 23. Шпатели:
а – из алюминиевой или никелевой проволоки; *б* – стеклянный.

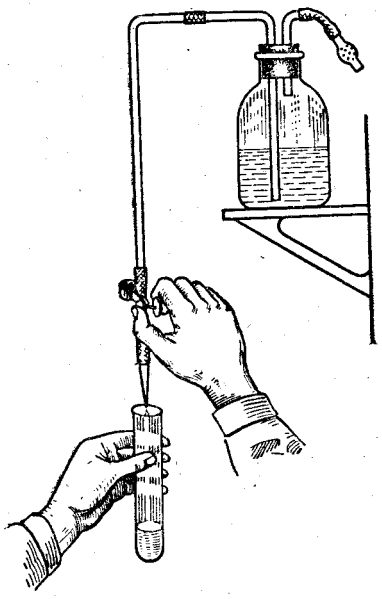


Рис. 24. Склянка с сифоном для реактивов.

реактива (к чему очень часто прибегают начинающие работать в аналитической лаборатории), не вызываемого необходимостью, искажает результаты анализа. Реактивную склянку после употребления реактива

Рис. 25. Наливание реактива с помощью реактивной склянки.

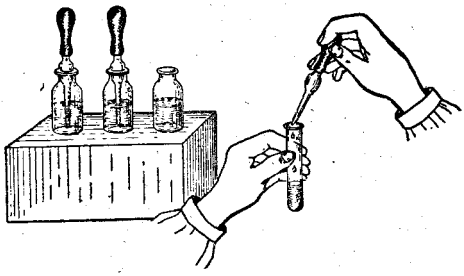


Рис. 26. Наливание реактива с помощью пипетки.

нужно немедленно возвращать на предназначенное для нее место. *Взятую из реактивной склянки и неиспользованную часть реактива ни в коем случае нельзя сливать обратно во избежание загрязнения реактива.* Несоблюдение этого правила приводит к порче реактива.

Твердые реактивы необходимо применять в мелко измельченном виде и вводить их в анализируемый раствор шпателем (рис. 23) или ложечкой.

Во время работы в лаборатории следует соблюдать особую аккуратность, необходимо защищать растворы реактивов от всяческих загрязнений. Для этого склянки с реактивами закрывают пробками или снабжают их специально приспособленными пипетками и сифонами (рис. 24). Реактивную склянку берут правой рукой, повернув этикеткой к себе, а пробку вынимают и кладут на стол так, чтобы часть, входящая в склянку, не соприкасалась с поверхностью стола во избежание внесения загрязнений (рис. 25). После взятия реактива склянку немедленно закрывают пробкой и ставят на прежнее место. При пользовании пипетками (рис. 26) реактивные сосуды оставляют на месте. Нельзя прикасаться кончиком пипетки к пробирке или к поверхности предметного стекла, где обычно проводят реакции. Реактивную пипетку, чтобы не загрязнить реактив, нельзя класть на стол.

Г. ПОСУДА И ПРИБОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

§ 21. Химическая посуда

Оборудование рабочего места. Помимо общего оборудования, имеющегося в лаборатории качественного анализа, на каждом рабочем месте студента должны быть: газовая горелка, металлический штатив, штатив

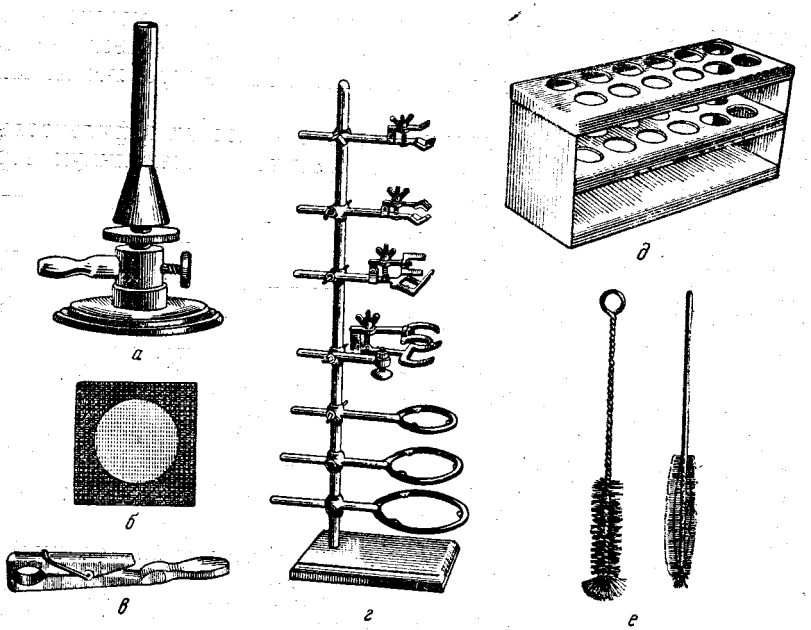


Рис. 27. Общее лабораторное оборудование:
а — газовая горелка; *б* — асбестированная сетка; *в* — держатель для пробирок; *г* — штатив для колец и зажимов; *д* — штатив для пробирок; *е* — ерши для чистки посуды.

для пробирок, асбестированная сетка, держатель для пробирок, ерши для мытья посуды (рис. 27). Кроме того, на рабочем месте должен находиться штатив с набором реактивов (см. рис. 11), маленькая коническая колба или химический стакан, стеклянная воронка, капиллярные пипетки со штативом, часовое стекло, фарфоровая пластинка, фарфоро-

вая чашка или тигель, промывалка, стеклянная палочка, воронка для ускоренного микрофильтрования и т. п.

Посуда, применяемая в лаборатории качественного анализа. Чаще всего в лаборатории качественного анализа применяют цилиндрические или конические пробирки (рис. 28).

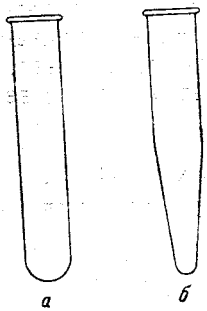


Рис. 28. Пробирки:
а — цилиндрическая;
б — коническая.

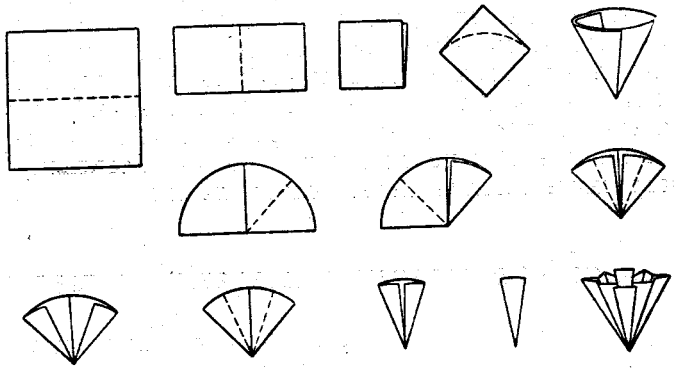


Рис. 29. Складывание фильтра.

Нагревать растворы в цилиндрических пробирках можно на голом огне. Конические пробирки нагревать на голом огне нельзя; их применяют при полумикрохимическом методе анализа и нагревают на маленькой водяной бане (см. рис. 7).

При работе с большими количествами осадков их отфильтровывают от раствора через бумажный фильтр, вложенный в стеклянную воронку. Размеры фильтра определяют по величине осадка, а не по объему фильтруемой жидкости. Фильтр складывают так, как показано на рис. 29. Край фильтра должен быть на 5 *мм* ниже края воронки. Если угол конуса воронки равен 60°, то фильтр плотно прилегает к стенкам воронки. В противном случае между воронкой и фильтром образуются воздушные зазоры и фильтрование замедляется. Иногда применяют специальные фильтры, дно которых выполнено из спекшегося пористого стекла (рис. 30).

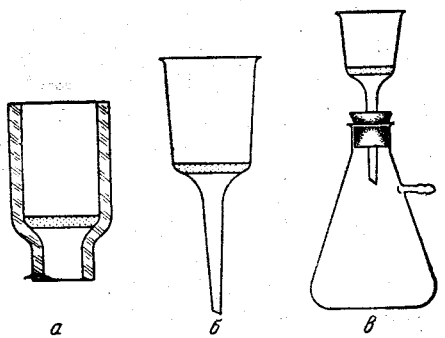


Рис. 30. Фильтровальные приспособления:
а — фильтровальный тигель с пластинкой из спекшегося пористого стекла; *б* — стеклянная воронка с пластинкой из спекшегося стекла; *в* — приспособление для фильтрования и отсасывания.

При работе с малыми количествами вещества лучше отделять осадки на центрифуге, а раствор над осадком удалять специальными пипетками (рис. 31). Чистые пипетки хранят в стеклянных штативах.

Для проведения цветных капельных реакций пользуются специальными фарфоровыми пластинками с углублениями (см. рис. 10).

Для перемешивания и сливания растворов на фильтр пользуются стеклянными палочками с оплавленными концами.

Применяемая посуда должна быть чистой. Для этого ее моют водой, кислотами, щелочами или хромовой смесью ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Однако

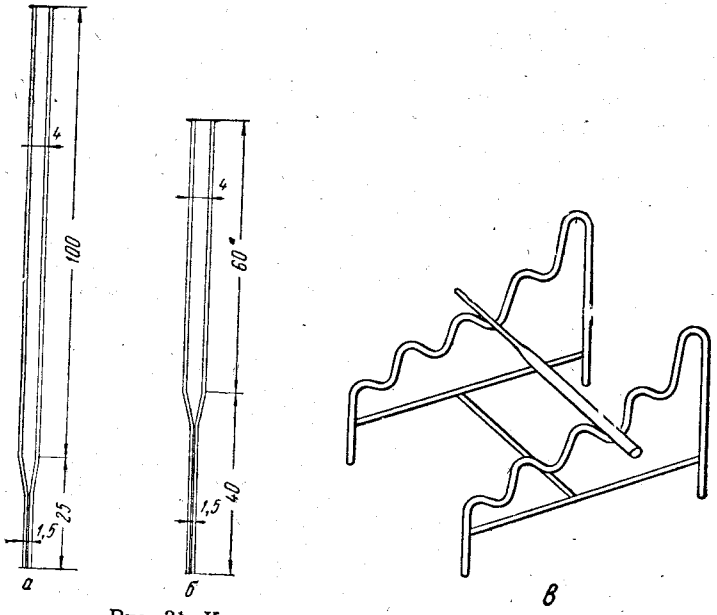


Рис. 31. Капиллярные пипетки и их хранение:
а — пипетки для капельного анализа и прибавления реактивов; *б* — пипетки для отделения раствора от осадка; *в* — штатив для хранения пипеток.

следует помнить, что само стекло выщелачивается водой, сильно разрушается щелочами, а также подвержено действию других химически активных веществ.

§ 22. Приборы

Лаборатории качественного анализа оснащены относительно простыми приборами. Из нагревательных приборов в лаборатории пользуются спиртовыми и газовыми горелками, электрическими плитками, песочными и водяными банями (простыми и электрическими).

Газовые горелки служат для нагревания и выпаривания растворов, прокаливания осадков. Они бывают различных конструкций. Регулирование пламени горелки достигается изменением подачи газа и воздуха.

Более удобно и безопасно пользоваться электронагревательными приборами, особенно в тех случаях, когда применение горелок сопряжено с возможностью взрыва или пожара, например при работах с летучими и легко воспламеняющимися веществами.

За последнее время в лабораторной практике все большее применение находят инфракрасные лампы ЗС-5 мощностью 250—500 *вт* (рис. 32). Лампы такого рода используются для испарения жидкостей из растворов и высушивания твердых веществ.

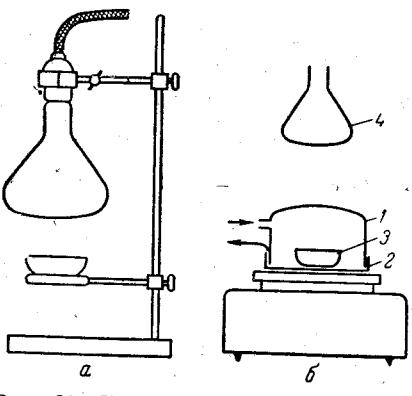


Рис. 32. Инфракрасная лампа (*а*) и схема закрытой установки для выпаривания (*б*):
1 — колпак; *2* — чашка Петри; *3* — платиновая чашка; *4* — инфракрасная лампа.
В колпак поступает воздух, отфильтрованный от пыли.

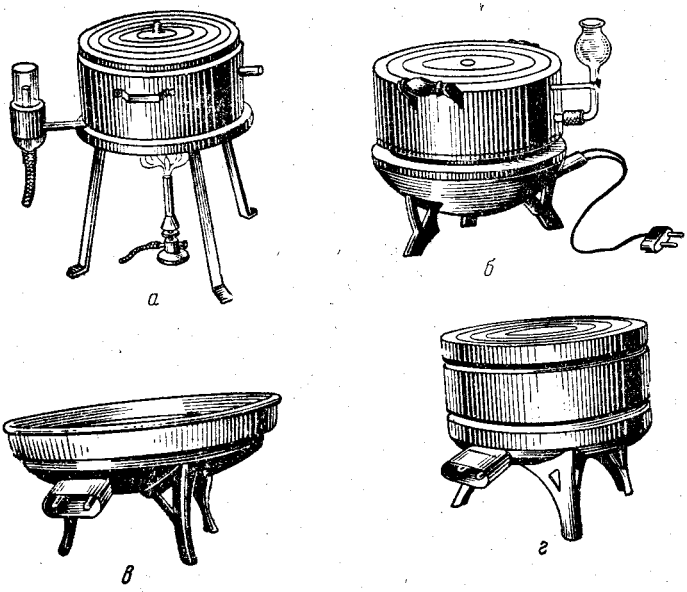


Рис. 33. Бани:
а — водяная с газовым обогревом; *б* — водяная с электрическим обогревом; *в* — песочная с электрическим обогревом; *г* — воздушная с электрическим обогревом.

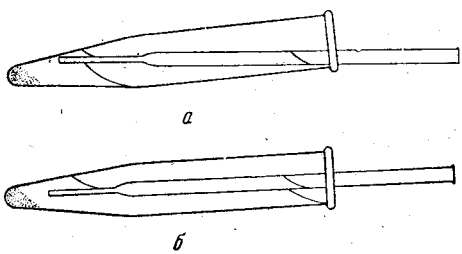
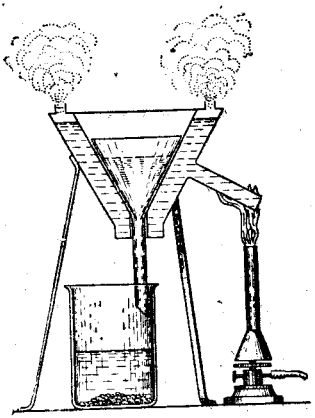


Рис. 34. Отделение центрифугата от осадка:
а — правильно; *б* — неправильно.



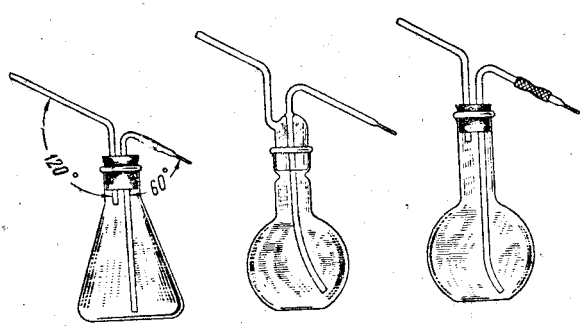


Рис. 35. Промывалки.

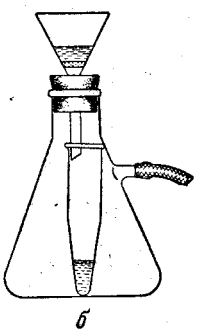


Рис. 36. Фильтрование:
а — при помощи воронки для горячего фильтрования; *б* — под вакуумом.

Водяные, песочные и воздушные бани (рис. 33) применяют в тех случаях, когда необходимо избежать прямого обогрева сосудов, в которых протекают химические реакции. Бани бывают с газовым и с электрическим обогревом.

Для отделения осадков от растворов в качественном анализе часто пользуются центрифугами (см. рис. 6). Отделение осадка в центрифугах основано на действии центробежной силы, возникающей при вращении пробирок, установленных в приборе. При работе с центрифугой требуется соблюдать правила и меры предосторожности.

В лабораториях пользуются как ручными, так и электрическими центрифугами. В специальные гильзы вставляют небольшие конические пробирки с анализируемой жидкостью. Затем закрывают крышку электрической центрифуги и включают мотор. Через 3—5 *мин* мотор центрифуги останавливают; центрифугат отделяют от осадка при помощи капиллярных пипеток, как это показано на рис. 34.

Для промывания осадков пользуются промывалками, устройство которых показано на рис. 35.

Для ускоренного отделения осадков от растворов, особенно в тех случаях, когда обычное фильтрование протекает очень медленно, применяют фильтрование под вакуумом (рис. 36). При необходимости фильтрования очень малых количеств вещества фильтруют при помощи специального прибора (см. рис. 3), представляющего собой трубку, один конец которой заполняют фильтрующей массой или вставляют в него тампон из ваты, фильтровальной бумаги и т. п. Трубку опускают в фильтруемую смесь, состоящую из раствора и осадка, раствор удаляют отсасыванием.

Сероводород, требующийся для осаждения ряда катионов, получают в специальных небольших приборах. Устройство такого прибора показано на рис. 5.

Одним из наиболее сложных приборов, применяемых в качественном анализе, является микроскоп (см. рис. 13). Короткофокусные микроскопы позволяют достигать увеличения в 80—100 раз.

Д. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

§ 23. Дробный и систематический анализ

Дробный анализ. Для обнаружения индивидуальных ионов, как было показано выше, берут отдельную порцию исследуемого раствора и приливают к нему при определенных условиях реактив, специфически реагирующий с обнаруживаемыми ионами. Применяя специфические реакции и используя отдельные порции исходного раствора, можно обнаружить ограниченное число ионов, так как для открытия отдельных ионов не всегда удается подобрать специальный реактив, который дает характерный осадок или окрашивание только с определяемыми ионами. Задача значительно затрудняется в присутствии посторонних ионов, которые могут давать аналогичные продукты реакции или вызывать другие затруднения в процессе анализа. Особенно усложняется анализ в тех случаях, когда концентрация посторонних ионов значительно превышает концентрацию обнаруживаемых ионов. Поэтому очень часто при анализе сложных смесей из отдельных порций исследуемого раствора предварительно выделяют искомые ионы, а затем с помощью характерных реакций доказывают их присутствие.

Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы

в отдельных порциях исходного раствора, не прибегая к определенной схеме систематического хода обнаружения ионов, называют *дробным анализом*.

Метод дробного анализа детально разработан Н. А. Тананаевым. Метод заключается в том, что отдельные небольшие пробы исследуемого раствора обрабатывают такими реактивами (или смесями нескольких реактивов), чтобы устранить влияние всех ионов, мешающих открытию искомых ионов. Например, осаждают мешающие ионы в виде малорастворимых осадков. Выпавший осадок отфильтровывают и в фильтрате открывают искомые ионы при помощи характерных реакций. При этом порядок обнаружения катионов или анионов не имеет особого значения. При дробном методе анализа в первую очередь используют высокочувствительные специфические реактивы, позволяющие открывать данный ион в присутствии других. Такой метод не требует много времени и позволяет открывать те или иные ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Дробный анализ дает возможность быстро определять ограниченное число (от одного до пяти) ионов, содержащихся в смеси, состав которой приблизительно известен. В этом случае нет необходимости в полном качественном анализе исследуемого образца, требуется лишь установить присутствие или отсутствие в нем определенных компонентов.

Систематический анализ. Полный анализ исследуемого объекта можно провести, соблюдая определенную последовательность обнаружения индивидуальных ионов. Такой метод называют *систематическим анализом*.

При выполнении систематического анализа из анализируемой смеси выделяют отдельные группы ионов. Поэтому для исследования берут одну большую пробу анализируемого раствора.

Разделение ионов на группы выполняют в определенной последовательности. Для этого используют сходства или различия свойств ионов в отношении действия групповых реактивов. Группы ионов подразделяют на подгруппы, а затем в пределах данной подгруппы разделяют индивидуальные ионы и обнаруживают их при помощи характерных реакций.

Другими словами, при систематическом ходе анализа прибегают к обнаружению индивидуальных ионов после того, как все другие ионы, реагирующие с избранным реактивом, будут отделены от них действием групповых реактивов.

Для разделения ионов на группы применяют различные методы:

1) осаждение ионов в виде малорастворимых соединений;

2) восстановление ионов металлами в соответствии с их нормальными окислительно-восстановительными потенциалами;

3) избирательную адсорбцию ионов и другие методы.

§ 24. Аналитическая классификация катионов

Аналитические группы. В качественном анализе неорганических веществ преимущественно исследуют растворы солей, кислот и оснований, которые в водных растворах находятся в диссоциированном состоянии. Поэтому *химический анализ водных растворов электролитов сводится к открытию отдельных ионов (катионов и анионов), а не элементов или их соединений.*

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. Классификация катионов и анионов по аналитическим группам основана на отношении ионов к действию реактивов, на сходстве и различии

растворимости некоторых образуемых ими соединений и на других признаках.

Принятая классификация ионов. В данной книге принята классификация катионов на пять аналитических групп, основанная на применении следующих групповых реактивов: хлористоводородной (соляной) кислоты, сероводорода, сульфида аммония и карбоната аммония, прибавляемых к анализируемой смеси катионов в определенной (как указано выше) последовательности. Основные черты этой классификации были приняты еще Н. А. Меншуткиным.

I аналитическая группа катионов: NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Li^+, Na^+, Mg^{++}. *К I аналитической группе относятся катионы, не имеющие общего (группового) реактива*, способного одновременно осадить все катионы этой группы при совместном их присутствии.

Она подразделяется на две подгруппы:

1-я подгруппа: NH_4^+, K^+, Rb^+, $Cs^+(Fr^+)$ — осаждаются следующими групповыми реактивами: $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в виде $Kt_2Na[Co(NO_2)_6]$ и $NaHC_4H_4O_6$ в виде $KtHC_4H_4O_6$.

2-я подгруппа: Li^+, Na^+, Mg^{++} — группового реактива не имеют.

II аналитическая группа катионов: Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Ra^{++}. *К второй аналитической группе относятся катионы, осаждаемые общим (групповым) реактивом* $(NH_4)_2CO_3$ *в виде нерастворимых в воде карбонатов* $KtCO_3$. Катионы II группы, в отличие от катионов III, IV и V аналитических групп, не осаждаются сульфидом аммония или сероводородом в виде сульфидов.

III аналитическая группа катионов: Be^{++}, Al^{+++}, Ti^{IV}, Cr^{+++}, Zr^{IV}, UO_2^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} (Ga^{+++}, In^{+++}, Sc^{+++}, Y^{+++}, La^{+++}, Hf^{IV}, Ac^{+++}, Th^{IV}).

К III аналитической группе катионов относят ионы, осаждаемые из нейтральных или щелочных растворов общим (групповым) реактивом $(NH_4)_2S$ *в виде нерастворимых в воде сульфидов и гидроокисей.* Она подразделяется на две подгруппы:

1-я подгруппа: Be^{++}, Al^{+++}, Ti^{IV}, Cr^{+++}, Zr^{IV}, UO_2^{++} (Sc^{+++}, Y^{+++}, La^{+++}, Hf^{IV}, Ac^{+++}, Th^{IV}) — осаждаются групповым реактивом $(NH_4)_2S$ в виде гидроокисей.

2-я подгруппа: Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} (Ga^{+++}, In^{+++}) — осаждаются групповым реактивом сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ в виде сульфидов.

Н. А. Меншуткин (1842—1907).

Катионы III аналитической группы, в отличие от катионов IV и V аналитических групп, не осаждаются сероводородом из хлористоводородного раствора в виде сульфидов.

IV аналитическая группа катионов: Hg^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Pd^{++}, Tl^{+++}, Sn^{++}, Sn^{IV}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Ge^{IV}, Au^{+++}, Re^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}, V^{V}, W^{VI}, Mo^{VI}.

К IV аналитической группе катионов относят ионы, осаждаемые из кислого раствора общим (групповым) реактивом H_2S *в виде сульфидов и сернистых соединений.* Она подразделяется на две подгруппы:

1-подгруппа: Hg^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Pd^{++}, Tl^{+++}, сульфиды которых нерастворимы в многосернистом аммонии.

2-я подгруппа: Sn^{++}, Sn^{IV}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Ge^{IV}, Au^{+++}, Re^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}, V^{V}, W^{VI}, Mo^{VI}, сернистые соединения которых растворимы в многосернистом аммонии.

Ионы IV аналитической группы в отличие от катионов V аналитической группы не осаждаются хлористоводородной кислотой в виде нерастворимых хлоридов.

V аналитическая группа катионов: Ag^{+}, Pb^{++}, $[Hg_2]^{++}$, Cu^{+}, Au^{+}, Tl^{+}, Pt^{++}.

К V аналитической группе катионов относят ионы, осаждаемые общим (групповым) реактивом хлористоводородной кислотой в виде нерастворимых хлоридов. С нее обычно начинают анализ смеси катионов всех групп.

Указанное разделение катионов на пять аналитических групп дает возможность, действуя соответствующими реактивами [HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$] в определенном порядке, проводить систематический анализ сложных смесей катионов (см. гл. IX, § 1, табл. 25).

§ 25. Сводные таблицы действия реактивов на катионы и анионы

В курсе качественного анализа открытию отдельных ионов предшествует изучение действия различных реактивов на эти ионы, а также изучение свойств получаемых при этом соединений.

В связи с этим Н. А. Меншуткин писал, что «*изучение свойств получаемых соединений, равно как правильное применение этих свойств к решению вопросов химического анализа весьма важно при занятиях аналитической химией*».

При проведении общих реакций изучают практические приемы открытия и разделения ионов данной группы и основные теоретические вопросы аналитических процессов, с которыми впервые приходится сталкиваться аналитику. При выполнении частных реакций изучают наиболее характерные из них согласно указанию преподавателя.

Для сравнения отдельных реакций открытия и отделения ионов рекомендуется составлять таблицы, в которых следует отмечать результаты действия реактивов на ионы, получаемые при этом соединения, их формулы и характерные особенности, растворимость, цвет и т. п. Такая сводка действия реактивов на катионы I аналитической группы приведена в табл. 8 (см. гл. IV, § 12).

При составлении сводных таблиц проверяйте действие одного реактива последовательно на все катионы изучаемой аналитической группы.

Е. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНОВ

§ 26. Значение периодического закона в аналитической химии

Огромное значение в развитии аналитической химии имело открытие в 1869 г. Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона, оказавшего исключительно большое влияние на развитие всех областей химии, физики и других наук. Работы Д. И. Менделеева послужили прочным фундаментом, на который стала опираться теория аналитической химии. Начиная с этого периода, аналитическая химия стала формироваться в самостоятельную ветвь химической науки. Поэтому пе-

риодический закон Д. И. Менделеева имеет для химика-аналитика большое значение. По положению элементов в периодической системе возможно предвидеть свойства этих элементов и образуемых ими ионов и отношение простых и сложных ионов к действию тех или иных химических реактивов. Зная положение элемента в периодической системе, можно предсказать максимальную положительную и отрицательную зарядность его ионов, тип образуемых этим элементом соединений и их свойства; характер электролитической диссоциации, растворимость в воде, кислотах и щелочах, окислительно-восстановительные свойства и т. п.

Изучение периодического закона развивает у начинающих аналитиков химическое мышление, приучает их к самостоятельной работе, облегчает понимание путей отыскания новых аналитических реакций, помогает обосновывать схемы анализа катионов и анионов и т. д.

§ 27. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева как классификация атомов по их строению

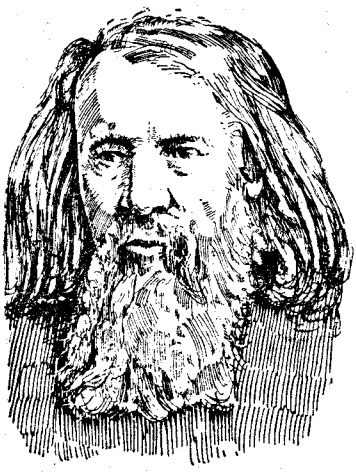
Существуют разные формы периодической системы, современная короткопериодная (восьмиклеточная) форма периодической системы (табл. 7) является вариантом системы, предложенной Д. И. Менделеевым. По сравнению с прежним вариантом новая форма таблицы отличается некоторыми особенностями:

1. Таблица пополнилась вновь открытыми и полученными искусственным путем химическими элементами.

2. Прежняя нулевая группа элементов (благородные газы), которая предшествовала I группе (щелочных металлов) и стояла слева таблицы, теперь помещается справа под номером VIII.

3. Водород из первой группы отнесен к VII группе и в то же время оставлен в скобках в I группе. Это перемещение обусловлено тем, что аналогия в свойствах водорода и галогенов выражена более резко, чем между водородом и щелочными металлами.

4. Редкоземельные элементы (лантаноиды) и актиноиды [в том числе 11 элементов (93—103), синтезированных искусственным путем], которые не умещаются в короткопериодную таблицу, вынесены в две самостоятельные горизонтальные строчки.



Д. И. Менделеев (1834—1907).

5. В восьмиклеточном варианте таблицы большие периоды, содержащие более восьми элементов, ломаются надвое и располагаются в виде двух строчек; вследствие этого разные типы *s*- и *d*-, *p*- и *d*-элементов подгрупп А (главных) и В (побочных), различающиеся по конфигурации электронных оболочек атомов, располагаются в одних и тех же группах.

При изучении аналитической химии по ряду причин и соображений удобнее пользоваться длиннопериодной формой периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Длиннопериодная форма периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Длиннопериодный (32-клеточный) вариант периодической системы (в самом длинном периоде — 32 элемента) содержит семь

периодов (горизонтальных рядов): три малых и четыре больших, обозначаемых арабскими цифрами, и восемь групп (вертикальных колонок), обозначаемых римскими цифрами. Каждая группа состоит из двух подгрупп А (главная) и В (побочная).

Длиннопериодный вариант таблицы напечатан на форзаце книги. Все периоды и группы в этой таблице ясно выделены; четко расположены *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы, характеризующиеся своеобразным электронным строением их атомов; все элементы разделены на подгруппы аналогов; определено положение и выявлены особенности семейства лантаноидов и актиноидов, гармонично вписываемых в периодическую систему.

Периоды представляют собой ряды химических элементов, в атомах которых последовательно заполняются электронами одинаковые количества квантовых слоев. Исключение составляет Pd (№ 46), у которого всего 4 квантовых слоя, хотя расположен он в периоде 5. Периоды содержат 2, 8, 8, 18, 18, 32 и 18 (в седьмом, незаконченном) элементов.

В атоме максимальное число электронов в *s*-состоянии равно 2, в *p* — 6, в *d* — 10, в *f* — 14.

Номер периода, в котором располагается данный элемент, совпадает со значением главного квантового числа внешнего квантового слоя, определяющего возможные значения уровней энергии атома.

Электронная структура невозбужденного атома определяется зарядом ядра. Согласно правилу Гунда, в данном подуровне относящиеся к нему электроны стремятся занять максимальное число свободных энергетических ячеек, т. е., другими словами, каждая орбиталь данного подуровня заполняется сначала одним, а затем вторым электроном.

У двух элементов первого периода заполняется *K*-слой; у элементов второго периода — *L*-слой: сначала заполняется орбиталь 2*s*-подуровня, затем три орбитали 2*p*-подуровня. Например, у азота (№ 7) следующее электронное строение: $1s^2 2s^2 2p^3$.

Начиная с кислорода, заполняются 2*p*-орбитали вторым электроном. Например, неону (№ 10) отвечает такое распределение электронов: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

У элементов третьего периода заполняется *M*-слой: у натрия и магния заполняется 3*s*-подуровень; у остальных элементов 3*p*-подуровень. В качестве примера приведем электронное строение фосфора (№ 15): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3\ 3d^0$.

Как видно из электронно-структурной формулы атома фосфора и атомов других элементов третьего периода, внешний слой заполняется не полностью, остаются свободными орбитали 3*d*-подуровня.

У *s*-элементов четвертого периода (калия и кальция) заполняется 4*s*-подуровень. Затем, начиная со скандия (№ 21), идет заполнение 3*d*-подуровня, так как 3*d*-состояние оказывается энергетически более выгодным, чем 4*p*-состояние. После завершения построения 3*d*- и 4*s*-подуровней заполняется 4*p*-подуровень внешнего слоя у шести последних элементов этого периода (Ga — Kr).

У элементов пятого периода происходит аналогичное заполнение электронами уровней и подуровней, как и в четвертом периоде. У рубидия и стронция 5*s*-состояние оказывается более выгодным, чем 4*d*-состояние, но начиная с Y (№ 39) идет заполнение 4*d*-оболочек; 4*f*-орбитали остаются свободными вплоть до церия (№ 58). Начиная с церия заполняются 4*f*-орбитали (лантаноиды). Другая группа из 14

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ I	II	III	IV	V
1	I	H 1 1,00797				
2	II	Li 3 6,939	Be 4 9,0122	B 5 10,811	C 6 12,01115	N 7 14,0067
3	III	Na 11 22,9898	Mg 12 24,305	Al 13 26,9815	Si 14 28,086	P 15 30,9738
4	IV	K 19 39,102	Ca 20 40,08	Sc 21 44,956	Ti 22 47,90	V 23 50,942
	V	Cu 29 63,546	Zn 30 65,37	Ga 31 69,72	Ge 32 72,59	As 33 74,9216
5	VI	Rb 37 85,47	Sr 38 87,62	Y 39 88,905	Zr 40 91,22	Nb 41 92,906
	VII	Ag 47 107,868	Cd 48 112,40	In 49 114,82	Sn 50 118,69	Sb 51 121,75
6	VIII	Cs 55 132,905	Ba 56 137,34	La ★ 57 138,91	Hf 72 178,49	Ta 73 180,948
	IX	Au 79 196,967	Hg 80 200,59	Tl 81 204,37	Pb 82 207,19	Bi 83 208,980
7	X	Fr 87 [223]	Ra 88 [226]	Ac ★★ 89 [227]	Ku 104 [264]	105

★ ЛАНТА

Ce 58 140,12	Pr 59 140,907	Nd 60 144,24	Pm 61 [147]	Sm 62 150,35	Eu 63 151,96	Gd 64 157,25

★★ АКТИ

Th 90 232,038	Pa 91 [231]	U 92 238,03	Np 93 [237]	Pu 94 [244]	Am 95 [243]	Cm 96 [247]

В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ УКАЗАНЫ МАССОВЫЕ

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ЭЛЕМЕНТОВ

VI	VII	VIII			0
	(H)				He 2 4,0026 2
8 O 6 2 15,9994	9 F 7 2 18,9984				Ne 10 8 2 20,179
16 S 6 8 2 32,064	17 Cl 7 8 2 35,453				Ar 18 8 8 2 39,948
Cr 24 1 13 8 2 51,996	Mn 25 2 13 8 2 54,9380	Fe 26 2 14 8 2 55,847	Co 27 2 15 8 2 58,9332	Ni 28 2 16 8 2 58,71	
34 Se 6 18 8 2 78,96	35 Br 7 18 8 2 79,904				Kr 36 8 18 8 2 83,80
Mo 42 1 13 18 8 2 95,94	Tc 43 2 13 18 8 2 [99]	Ru 44 1 15 18 8 2 101,07	Rh 45 1 16 18 8 2 102,905	Pd 46 0 18 18 8 2 106,4	
52 Te 6 18 18 8 2 127,60	53 I 7 18 18 8 2 126,9044				Xe 54 8 18 18 8 2 131,30
W 74 2 12 32 18 8 2 183,85	Re 75 2 13 32 18 9 2 186,2	Os 76 2 14 32 18 8 2 190,2	Ir 77 2 15 32 18 9 2 192,2	Pt 78 1 17 32 18 8 2 195,09	
84 Po 6 18 32 18 8 2 [210]	85 At 7 18 32 18 8 2 [210]				86 Rn 8 18 32 18 8 2 [222]

НОИДЫ

65 Tb 2 8 27 18 8 2 158,924	66 Dy 2 8 28 18 8 2 162,50	67 Ho 2 8 29 18 8 2 164,930	68 Er 2 8 30 18 8 2 167,26	69 Tm 2 8 31 18 8 2 168,934	70 Yb 2 8 32 18 8 2 173,04	71 Lu 2 9 32 18 8 2 174,97

НОИДЫ

97 Bk 2 8 27 32 18 8 2 [247]	98 Cf 2 8 28 32 18 8 2 [252]	99 Es 2 8 29 32 18 8 2 [254]	100 Fm 2 8 30 32 18 8 2 [257]	101 Md 2 8 31 32 18 8 2 [257]	102 (No) 2 8 32 32 18 8 2 [255]	103 Lr 2 9 32 32 18 8 2 [256]

ЧИСЛА НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ ИЗОТОПОВ

элементов (актиноидов) с достраивающимися 5*f*-орбиталями располагается в периоде 7.

Таким образом: 1 период содержит два *s*-элемента (H — He);

2 и 3 периоды — по два *s*- (Li, Be и Na, Mg) и по шесть *p*-элементов (B — Ne и Al — Ar);

4 и 5 периоды — по два *s*- (K, Ca и Rb, Sr), по десять *d*- (Sc — Zn и Y — Cd) и по шесть *p*-элементов (Ga — Kr и In — Xe);

6 период — два *s*- (Cs, Ba), десять *d*- (La — Hg), четырнадцать *f*- (Ce — Lu) и шесть *p*-элементов (Tl — Rn);

7 период (не закончен) — два *s*- (Fr — Ra), два *d*- (Ac, Ku) и четырнадцать *f*-элементов (Th — Lr).

Все периоды начинаются с *s*-элементов (в атомах которых появляется первый *s*-электрон в новом квантовом слое), т. е. с водорода и щелочных металлов, и заканчиваются благородными газами, характеризующимися (за исключением He) наличием шести *p*-электронов и двух *s*-электронов на внешнем уровне (всего 8 электронов). Благородным газам предшествуют элементы, образующие типичные неметаллы (H, F, Cl, Br, I, At). Из сказанного следует, что по горизонтальным направлениям (периодам) расположены химические элементы, относящиеся к различным группам периодической системы. Следуя по горизонталям слева направо, можно наблюдать постепенное ослабление металлических и усиление неметаллических свойств элементов. Появление же элементов, образующих благородные газы, служит указанием границы, разделяющей один период от другого.

Группы представляют собой вертикальные колонки элементов-аналогов, объединяемых по признаку химического сходства и отличающихся закономерной периодически повторяющейся сходной электронной структурой их атомов. Они обозначаются римскими цифрами и буквами A и B. Число групп (восемь) определяется максимально возможным числом внешних электронов. Буквой A обозначают элементы, в атомах которых происходит заполнение в *s*- и *p*-подуровнях внешнего слоя, т. е. *s*- и *p*-элементы. Буквой B — элементы, в атомах которых происходит заполнение в *d*-подуровне, т. е. *d*-элементы.

Положение в подгруппах A *s*- и *p*-элементов обусловливается общим числом электронов внешнего слоя. Например, калий (№ 19): $\overline{|K|L|}\,3s^23p^63d^04s$, фосфор (№ 15): $\overline{|K|L|}\,3s^23p^3$ и аргон (№ 18): $\overline{|K|L|}\,3s^23p^6$, имеющие на внешнем слое соответственно 1, 5 и 8 электронов, относятся к IA, VA и VIIIA подгруппам I, V и VIII групп.

Положение в подгруппах B *d*-элементов обусловливается общим числом электронов во внешнем слое и *d*-электронов в предвнешнем слое. Например, титан (№ 22): $\overline{|K|L|}\,3s^23p^63d^24s^2$ и марганец (№ 25); $\overline{|K|L|}\,3s^23p^63d^54s^2$, имеющие соответственно 4 и 7 электронов в этих слоях, относятся к IVB и VIIB подгруппам IV и VII групп.

Таким образом, по вертикальным колонкам расположены родственные химические элементы (аналоги), характеризующиеся аналогичными химическими свойствами: в IA — атомы щелочных металлов, во IIA — атомы щелочноземельных металлов и т. д. По вертикальным направлениям сверху вниз, в особенности в подгруппах A, происходит нарастание металлических свойств. В то же время по вертикальным направлениям снизу вверх, в особенности в последних подгруппах A, наблюдается нарастание неметаллических свойств элементов.

§ 28. Зависимость некоторых химических свойств элементов от положения их в периодической системе Д. И. Менделеева

1. Наиболее четко периодичность химических свойств элементов проявляется в образовании ими определенных химических соединений. Состав соединений обусловливается степенью окисления элементов, образующих эти соединения. Положительная и отрицательная степень окисления элемента, как известно, определяется его положением в периодической системе Д. И. Менделеева.

С известной степенью допущения можно принять, что:

а) в соединениях с неметаллами ионы водорода можно рассматривать как однозарядные положительные ионы, т. е. как ионы, отличающиеся степенью окисления +I. В гидридах (например, CaH_2) ионы водорода несут по одному отрицательному заряду;

б) ионы кислорода в соединениях с металлами и неметаллами можно рассматривать как двузарядные отрицательные ионы (за исключением особых случаев соединений, например с фтором, OF_2); т. е. как ионы, отличающиеся степенью окисления —II;

в) максимальная степень окисления элемента определяется номером группы периодической системы. Встречаются и отступления от этого правила. Например, элементы подгруппы IB, у атомов которых предпоследний электронный слой является восемнадцатиэлектронным $ns^2\,np^6\,nd^{10}(n+1)s$, проявляют не только степень окисления +I, но и +II, и +III, например Cu^{I}, Cu^{II}, Cu^{III}, Ag^{I}, Ag^{II}, Au^{I}, Au^{III}. Это объясняется тем, что элементы данной подгруппы относятся к *d*-элементам, *d*-электроны которых связаны менее прочно с ядром, чем *s*- и *p*-электроны предпоследних слоев электронных оболочек атомов элементов подгруппы IA (Li — Fr). Поэтому они способны терять не только по одному, но и по два, и по три электрона (исключение составляет также фтор, его характерная степень окисления —I);

г) металлы не дают соединений, в которых они входили бы в виде отрицательно заряженных ионов; неметаллы образуют соединения, в которые они входят в виде отрицательных ионов, причем максимальная отрицательная степень окисления их равна: 8 минус номер группы периодической системы, в которую входит данный элемент. Например, максимальная отрицательная степень окисления хлора и серы соответственно равны: $8-7=1$; $8-6=2$;

д) помимо соединений с максимальной положительной или отрицательной степенью окисления встречается много соединений с промежуточной степенью окисления элементов. Например, для элементов подгруппы VA (N, P, As, Sb, Bi), для которых внешний электронный слой имеет ns^2np^3-строение, известны соединения, отвечающие различным степеням окисления, например, —III, +III, +V и т. п.; для Mn, относящегося к *d*-элементам и характеризующемуся следующей электронной конфигурацией $\boxed{K\,|\,L}\,3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, известны соединения, характеризующиеся положительной, I, II, III, IV, V, VI, VII степенью окисления.

2. Периодичность химических свойств ясно проявляется и в отношении кислотно-основных функций, образуемых элементами гидроокисей и водородистых соединений:

а) основные свойства гидроокисей увеличиваются по мере увеличения электроположительного характера образующих их элементов. Наиболее сильными основаниями являются гидроокиси наиболее электроположительных элементов (т. е. элементов I и II главных групп). В главных подгруппах электроположительный характер элементов

убывает по мере увеличения номера группы. В пределах одной главной подгруппы электроположительный характер усиливается с увеличением порядковых номеров (т. е. по мере увеличения радиусов ионов);

атомы подгрупп В, например Cu ($r_{ат} = 1{,}28$ Å), Ag ($r_{ат} = 1{,}44$ Å), Au ($r_{ат} = 1{,}44$ Å), отличаются меньшими радиусами по сравнению с атомами соответствующих элементов подгрупп А — K ($r_{ат} = 2{,}36$ Å), Rb ($r_{ат} = 2{,}48$ Å), Cs ($r_{ат} = 2{,}68$ Å). Вследствие этого у элементов побочных (В) подгрупп энергия химической связи с кислородом больше, чем у элементов главных (А) подгрупп. Поэтому гидроокиси элементов подгрупп (В) являются более слабыми основаниями;

б) кислотный характер гидроокисей проявляется тем сильнее, чем более ослаблена связь атомов кислорода в гидроокисях с водородом. В одном и том же ряду периодической системы для сравниваемых элементов сила образуемых ими кислородсодержащих кислот возрастает слева направо: $H_2SiO_3 < H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO_4$ и убывает в пределах одной и той же группы сверху вниз $HNO_3 > H_3PO_4 > H_3AsO_4 > H_3SbO_4 > HBiO_3$;

в) кислотный характер водородистых соединений возрастает по мере увеличения электроотрицательного характера связанных с водородом элементов (в каждом ряду слева направо; в каждой группе сверху вниз).

3. Очень четко периодичность химических свойств элементов проявляется в отношении их окислительно-восстановительных функций:

а) чтобы оторвать электрон от атома или иона и удалить его на бесконечно далекое расстояние, нужно затратить определенную энергию (или работу). Меру этой работы называют *ионизационным потенциалом* или *потенциалом ионизации*.

Чем дальше электроны отстоят от ядра, тем слабее они удерживаются атомами и тем легче их удалить.

В периодах ионизационные потенциалы растут в направлении увеличения порядковых номеров элементов (рис. 37). Группа щелочных металлов отличается наименьшими значениями ионизационных потенциалов (Li — 5,37, Na — 5,09, K — 4,32, Rb — 4,159, Cs — 3,86); группа инертных газов — наибольшими (He — 24,48, Ne — 21,47, Ar — 15,68, Kr — 13,94, Xe — 12,08, Rn — 10,69).

В тесной связи с ионизационными потенциалами находятся восстановительные свойства атомов, меняющиеся в том же направлении, т. е. восстановительные свойства атомов падают в периодах слева направо, а в группах — снизу вверх по мере возрастания ионизационных потенциалов.

Наиболее сильными восстановителями являются щелочные металлы и некоторые другие элементы, занимающие наиболее низкие места на кривой ионизационных потенциалов;

б) окислительные свойства элементов, атомы которых имеют во внешнем слое $\geqslant 4$ электронов, растут в периодах по мере увеличения порядковых номеров, а в группах — снизу вверх.

Наиболее сильными окислителями являются фтор, хлор, кислород и другие элементы (неметаллы), находящиеся в VIIA и VIA подгруппах периодической системы;

в) восстановительные свойства также проявляют отрицательно заряженные ионы (H^-, I^-, S^{--} и др.), образующиеся в результате присоединения электронов к нейтральным атомам. Причем восстановительная способность ионов, несущих отрицательные заряды, растет в подгруппах по мере увеличения радиуса иона. Среди отрицательно заряженных галоген-ионов самыми сильными восстановителями являются I^--ионы,

имеющие наибольший радиус, самыми слабыми — F^--ионы, отличающиеся исключительной стабильностью и неспособностью окисляться самыми сильными окислителями;

г) ясно выраженные восстановительные свойства проявляются у некоторых положительных ионов металлов, способных окисляться в более положительно зарядные ионы. Такими восстановителями являются соединения Cr^{++}, Sn^{++}, Fe^{++}, Ti^{+++}, Ce^{+++}, Tl^{+};

д) сильными окислителями являются сложные кислородсодержащие ионы неметаллов (ClO_3^-, BrO_3^-, NO_3^- и др.) и металлов (CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, MnO_4^- и др.), производные ионов неметаллов и металлов с максимальной положительной зарядностью и отрицательно зарядными ионами

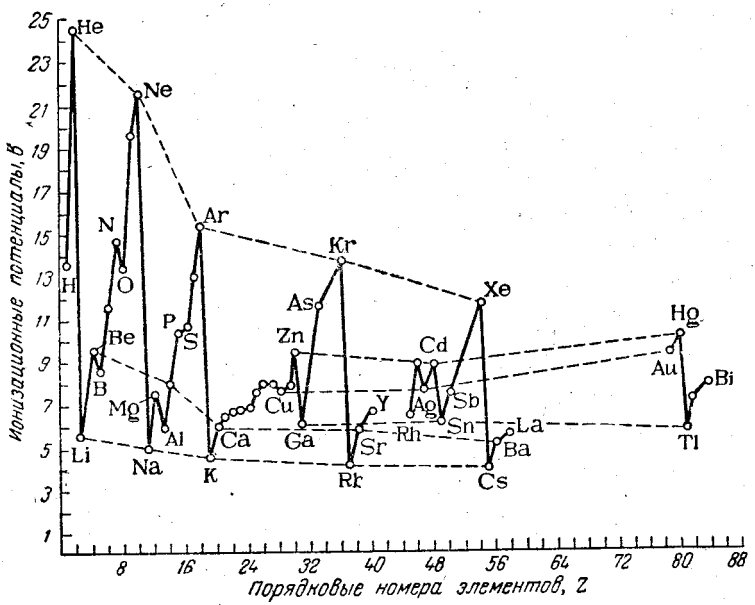


Рис. 37. Периодичность ионизационных потенциалов.

кислорода. Причем для элементов, занимающих верхние места в V, VI и VII группах (гомологических рядах) периодической системы, окислительная способность указанного типа сложных ионов, как правило, выше по сравнению с элементами тех же групп, расположенных ниже. Например, окислительная способность $HClO_3 > HBrO_3 > HIO_3$; $HNO_3 > HPO_3$; $H_3AsO_4 > HSb_3O_4$ и т. д.

4. Определенные закономерности наблюдаются в способности элементов к комплексообразованию в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева:

а) элементы, отличающиеся наиболее стабильными электронными оболочками (нулевая группа и главные подгруппы I и VII групп), обладают минимумом способности к комплексообразованию;

б) максимумом способности к образованию комплексов обладают элементы VIII группы (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и расположенные в центре больших периодов (Cr, Mn, Cu, Zn); (Mo, Ag, Cd); (W, Re, Au, Hg) и др.;

в) в главных подгруппах I и II групп способность к комплексообразованию падает с увеличением порядкового номера элемента; а в главных подгруппах IV, V, VI и VII групп растет с увеличением поряд-

кового номера; главная подгруппа III группы занимает в этом отношении промежуточное положение;

г) в ряде побочных подгрупп наблюдается увеличение способности к комплексообразованию по мере увеличения порядковых номеров (Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Mn, Re).

Таким образом, состав образуемых химическими элементами разнообразных соединений, кислотно-основной характер гидроокисей и водородистых соединений, окислительно-восстановительные свойства атомов, ионов и способность к комплексообразованию, обусловливаемые положением элементов в периодической системе, в известной мере объясняются электронной конфигурацией атомов и размерами радиусов атомов и ионов.

§ 29. Растворимость химических соединений в связи с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева

Растворимость некоторых соединений находится в тесной связи с положением в периодической системе элементов, образующих эти соединения. Например:

1. Катионы щелочных металлов образуют растворимые в воде гидроокиси, причем гидроокись лития, радиус иона которого мал, менее растворима, чем гидроокиси остальных щелочных металлов. Гидроокиси щелочноземельных металлов менее растворимы в воде, чем гидроокиси щелочных металлов, причем растворимость их понижается от радия к бериллию, отличающемуся, так же как и литий, наименьшим радиусом иона среди остальных катионов щелочноземельных металлов. Гидроокиси $Mg(OH)_2$ и $Be(OH)_2$ считаются практически нерастворимыми в воде. В этом отношении LiOH напоминает гидроокиси катионов второй группы периодической системы.

2. Растворимость сульфатов элементов второй группы периодической системы уменьшается от бериллия к радию; наиболее растворим сульфат бериллия, малорастворимы сульфаты стронция, бария и радия.

3. Растворимость галогенидов серебра падает от фторида к иодиду.

4. Трех- и четырехзарядные катионы элементов, отличающихся $8+3$; $8+4$; $8+5$ электронным внешним слоем (а также Be^{++} и Cr^{+++}), при действии $(NH_4)_2S$ образуют малорастворимые гидроокиси.

5. Все катионы, обладающие внешней электронной структурой 18 и $18+2$, образуют малорастворимые сульфиды. Они выпадают в осадок из кислых растворов под действием H_2S и относятся к IV и V аналитическим группам.

6. Сернистые соединения элементов последних групп четвертого и пятого периодов, образующиеся при действии H_2S на соответствующие ионы, обладают свойствами тиоангидридов и растворимы в щелочах с образованием тиосолей и т. д.

Сходства и различия в свойствах ионов. При изучении аналитической химии приходится иметь дело преимущественно с растворами, в которых анализируемые вещества находятся в виде ионов, поэтому следует обращать особое внимание на сходство и различия не только самих элементов, но и ионов, образуемых этими элементами.

Например, ионы элементов подгруппы IIA: Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} и Ra^{++}, для которых (за исключением Be^{++}, у которого всего 2 электрона) характерна конфигурация внешней электронной оболочки $ns^2np^6(n+1)s^0$ (8 внешних электронов), отличаются от ионов элементов подгруппы IIB Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, для которых характерна следующая конфигурация внешней электронной оболочки $ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^0$ (18 внешних электронов). Все они образуют гидроокиси типа $Kt(OH)_2$. Однако $Be(OH)_2$ имеет амфотерный характер вследствие малого радиуса Be^{++} (0,35 Å); $Mg(OH)_2$ – слабое основание ($r_{ат} = 0{,}66$ Å), $Ca(OH)_2$ – сильное основание ($r_{ат} = 0{,}99$ Å), $Ba(OH)_2$ и $Ra(OH)_2$ – очень сильные основания ($r_{Ba} = 1{,}34$ Å и $r_{Ra} = 1{,}43$ Å).

Радиусы Zn^{++} (0,83 Å), Cd^{++} (0,97 Å) и Hg^{++} (1,10 Å) меньше радиусов соответствующих (соседних) элементов подгруппы IIA. Кроме того, заряд ядра этих ионов значительно больше заряда ядер элемен-

тов подгруппы IIA: Ca (+20) — Zn (+30); Sr (+38) — Cd (+48); Ba (+56) — Hg (+80). Поэтому гидроокиси, образуемые ионами подгруппы IIA, сильнее соответствующих гидроокисей, которые образуют ионы подгруппы IIB: $Zn(OH)_2$ — амфотерное соединение [сходство с $Be(OH)_2$], $Cd(OH)_2$ — слабое основание, $Hg(OH)_2$ — неустойчива и разлагается: $Hg(OH)_2 \rightarrow HgO + H_2O$.

Ионы бора и алюминия сильно отличаются от ионов галлия, индия и таллия, хотя вместе они составляют подгруппу IIIA. $B(OH)_3$ проявляет кислые свойства, $Al(OH)_3$ — амфотерное соединение и согласно правилу увеличения основных свойств в направлении сверху вниз (вследствие увеличения радиусов ионов) следовало бы ожидать увеличения основных свойств у остальных гидроокисей элементов этой подгруппы. Однако этого не наблюдается: $Ga(OH)_3$ проявляет амфотерные свойства, у $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ основные свойства выражены слабо. Такое явление объясняется тем, что радиус иона алюминия сильно отличается от радиуса иона бора (0,51 Å и 0,23 Å), а радиусы ионов остальных элементов этой подгруппы увеличиваются относительно незначительно ($r_{Ga^{+++}} = 0{,}62$ Å, $r_{In^{+++}} = 0{,}81$ Å, $r_{Tl^{+++}} = 0{,}95$ Å), хотя порядковые номера элементов возрастают сильно (5, 13, 31, 49, 81). Наружные оболочки ионов бора и алюминия напоминают оболочки благородных газов, а наружные оболочки ионов галлия и других элементов этой подгруппы обладают восемнадцатиэлектронной структурой. Например, электронная структура индия: $4s^24p^64d^{10}5s^25p^0$.

§ 30. Открытие новых аналитических реакций

Пользуясь методом аналогий, можно при помощи периодической системы Д. И. Менделеева находить новые аналитические реакции.

Рассмотрим, например, поведение ионов германия по отношению к действию различных реактивов.

Германий (№ 32) — элемент IV группы периодической системы, аналог кремния (№ 14) и олова (№ 50), расположен между галлием (№ 31) и мышьяком (№ 33), находящимися в соседних группах. Реакции германия должны быть сходны с реакциями кремния и олова и в какой-то мере напоминать реакции галлия и мышьяка. Соединения германия должны больше отличаться от аналогичных соединений галлия и мышьяка, чем от соединений кремния и олова. В действительности германий, как Sn^{IV}, Ga^{III} и As^{V}, осаждается сероводородом (в виде GeS_2). Подобно SnS_2, сульфид германия растворим в $(NH_4)_2S$, Na_2S и NaOH с образованием $[GeS_3]^{--}$. По отношению к действию сероводорода и по свойствам образуемого сульфида германий (IV) относят к IV аналитической группе катионов (вместе с Sn^{IV} и As^{V}).

Ионы Ge^{IV}, подобно Sn^{IV} и Ga^{III}, осаждаются едким натром в виде $Ge(OH)_4$, которая растворяется в избытке NaOH. Подобно SiO_3^{--}, GeO_3^{--} образует с молибдатом аммония гетерополикислоту $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$ желтого цвета, продукты восстановления которой синего цвета.

Сопоставляя по аналогии другие реакции, известные для аналогов Ge^{IV}, можно предсказать для него новые реакции. Зная реакции германия, можно по аналогии найти реакции для его аналогов.

Из сказанного можно сделать вывод, что периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева имеют большое значение в аналитической химии, на что мы впервые обращали внимание значительно раньше при преподавании нашего курса *. Несмотря на это неоспоримое значение периодического закона для аналитической химии, нужно признать, что в подавляющем большинстве учебников и учебных пособий по аналитической химии периодический закон полностью игнорируется. Игнорирование научного значения периодического закона недопустимо при изучении аналитической химии, так как применение его в аналитической химии в большой степени помогает развитию теоретических вопросов этой науки и решению ряда практических задач химического анализа.

---

* А. П. Крешков, Периодический закон Д. И. Менделеева и аналитическая классификация ионов, Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1947; Вестник высшей школы, № 4, 12 (1949).

§ 31. Аналитические группы и периодическая система элементов Д. И. Менделеева

При разделении катионов на аналитические группы казалось бы естественным распределить их по группам периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Однако такое деление не представляет того удобства, какое получается при размещении катионов по аналитическим группам, основанным на различии растворимости хлоридов, сульфидов, гидроокисей и карбонатов различных элементов. С другой стороны, если бы и можно было разделить катионы по группам в соответствии с положением элементов в периодической системе, то разместить по этому признаку анионы оказалось бы невозможным, так как один и тот же элемент, относящийся к группе неметаллов, дает по нескольку анионов, характеризующихся различными свойствами, как, например, анионы сернистой, серной, сероводородной и тиосерной кислот и т. п.

Некоторые элементы, относящиеся к металлам, образуют не один, а несколько типов ионов (в том числе и анионов), обладающих различными свойствами, например Cr^{++}, Cr^{+++}, CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, Mn^{++}, Mn^{+++}, MnO_3^-, MnO_4^{--}, MnO_4^-, V^{++}, V^{+++}, VO^{+++}, VO_2^+, $V_2O_2^{++++}$, VO_3^-, VO_4^{---}, $V_2O_7^{--}$ и т. д.

Таким образом, в то время как в основу распределения элементов в периодической системе положены их порядковые номера, т. е. заряды их ядер, размещение катионов и анионов по аналитическим группам основано на свойствах соединений элементов.

Аналитическая классификация катионов, согласно Н. И. Блок, находится в тесной связи с их электронной структурой, а также с энергетической характеристикой ионов — *ионными потенциалами*, которые определяются как отношение заряда иона z к его радиусу r, т. е. z/r.

Катионы с низкими ионными потенциалами образуют сульфиды, которые не растворимы в сульфиде аммония и едких щелочах. Катионы с высокими ионными потенциалами образуют тиоангидриды — соединения, растворимые в сульфиде аммония и едких щелочах.

Кроме ионных потенциалов другими энергетическими характеристиками ионов, определяющими их поведение в растворах, являются электростатическая характеристика z^2/r (частное от деления квадрата заряда иона на его радиус) и сродство к электрону в водном растворе K (К. Б. Яцимирский).

К. Б. Яцимирский указал, что Н. И. Блок несколько переоценивает значение электростатической характеристики (z/r) и явно недооценивает значение ковалентной характеристики (электросродства).

Исходя из величины z^2/r, К. Б. Яцимирский предложил аналитическую классификацию катионов и катионоидов, которая в наиболее существенных чертах совпадает с классификацией катионов по Н. А. Меншуткину, и показал связь рассматриваемой аналитической классификации с периодическим законом Д. И. Менделеева.

Распределение ионов по аналитическим группам указывает на существование связи между аналитической классификацией ионов и периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Однако из этого не следует делать вывода о том, что аналитическая классификация ионов является по существу распределением химических элементов по группам периодической системы. Аналитическая классификация ионов в принципе отличается от распределения химических элементов по группам периодической системы Д. И. Менделеева, основанного на общем законе природы.

Таким образом, демонстрируя на ряде примеров генетическую связь между аналитической классификацией ионов и периодической системой элементов, следует учитывать принципиальное различие между ними.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КАТИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ КАТИОНОВ

ГЛАВА IV

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Mg^{++}

§ 1. Характеристика первой аналитической группы катионов

К I аналитической группе относятся катионы, не имеющие общего группового реактива. Это отличает I группу катионов от всех остальных групп, имеющих групповые реактивы.

Ионам I группы NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+ свойственны многочисленные реакции с реактивами, с которыми Li^+, Na^+, Mg^{++} не реагируют.

Поэтому катионы I аналитической группы делят на две подгруппы.

Первая подгруппа: NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, осаждаемые общими реактивами $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $NaHC_4H_4O_6$ и $H_2[PtCl_6]$.

Вторая подгруппа: Li^+, Na^+, Mg^{++} общего реактива не имеет.

Большинство соединений катионов I группы хорошо растворимо в воде и образует бесцветные растворы. Окрашенными соединениями являются хроматы (желтые), бихроматы (оранжевые), манганаты (зеленые), перманганаты (малиново-красные), ферроцианиды (желтые), феррицианиды (красные) и гексанитрокобальтаты (III) (желтые и красные).

Все катионы I группы, кроме NH_4^+-ионов, устойчивы к действию восстановителей и окислителей, а NH_4^+-ионы способны окисляться.

По своим аналитическим свойствам Li^+-ионы отличаются двойственным характером. С одной стороны, Li^+-ионы образуют аналогично ионам щелочных металлов умеренно растворимое в воде сильное основание LiOH. В этом отношении Li^+-ионы напоминают Na^+-ионы. С другой стороны, подобно ионам магния и катионам II аналитической группы, Li^+-ионы образуют малорастворимые карбонат, фосфат и фторид, отличаясь этим от Na^+-ионов.

Катион NH_4^+ по своим свойствам занимает промежуточное положение между Rb^+ и Cs^+, но больше напоминает Rb^+ (радиус NH_4^+-иона равен 1,43 Å, а радиус Rb^+-иона — 1,49 Å).

Ионы магния во многих отношениях напоминают катионы II аналитической группы; с другой стороны, они напоминают катионы I аналитической группы.

Например $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии буферной смеси $NH_4OH + NH_4Cl$ не осаждает карбоната магния (сходство с катионами I группы).

§ 2. Общие реакции катионов первой аналитической группы

Катионы I аналитической группы образуют характерные соединения лишь с некоторыми реактивами. Чтобы изучить действие часто применяемых в анализе реактивов на ионы данной группы, следует сначала изучить действие этих реактивов на каждый из катионов группы. Представляет интерес проверить действие щелочей, карбонатов аммония, калия и натрия, гидрофосфата натрия, оксалата аммония, антимоната

калия, гидротартрата натрия и гексанитрокобальтата (III) натрия на все катионы этой группы.

В процессе выполнения рекомендуемых преподавателем общих реакций катионов данной изучаемой аналитической группы поступайте следующим образом.

Налейте в пробирки по 2—3 капли растворов солей катионов I аналитической группы. Расположите указанные пробирки в штативе в определенном порядке и прибавьте в каждую пробирку по 1—2 капли какого-либо одного реактива. Перемешайте содержимое каждой пробирки стеклянной палочкой и наблюдайте происходящие изменения.

Если при этом изменится окраска раствора, выпадет осадок или будет выделяться газ, то изучите свойства вновь полученных соединений (растворимость в воде, щелочах и кислотах, запах, цвет и т. п.) и условия их образования.

Если данный реактив образует характерное соединение только с одним из катионов, то, следовательно, при известных условиях его можно использовать для обнаружения этого катиона при анализе неизвестного вещества.

Изучив действие одного реактива последовательно на все катионы данной группы, переходите к изучению действия следующего реактива на все катионы группы.

Работу проводите чисто и точно. Малейшая неаккуратность может привести к загрязнению испытуемого раствора другими ионами, а следовательно, и к ошибкам. Результаты опытов запишите в свой лабораторный журнал.

Действие едкого натра, едкого кали и аммиака. При действии сильных оснований на растворы солей лития, натрия, калия, рубидия, цезия никаких видимых изменений не наблюдается. Растворы солей аммония при нагревании с NaOH или KOH разлагаются с выделением аммиака. Этой реакцией часто пользуются для обнаружения NH_4^+-ионов.

При добавлении сильных оснований к растворам солей магния (при pH $\geqslant$ 10,5) выпадает белый осадок $Mg(OH)_2$. При добавлении слабого основания NH_4OH осаждение $Mg(OH)_2$ неполное, а в присутствии солей аммония осадок не выпадает совсем. При понижении pH раствора осадок растворяется. Этим объясняется растворимость $Mg(OH)_2$ в кислотах, а также в растворах солей аммония, присутствие которых также понижает pH раствора. Следовательно, если в испытуемом растворе присутствуют соли аммония, осаждение $Mg(OH)_2$ будет неполным даже при действии NaOH. Поэтому соли аммония нужно предварительно удалить из раствора.

Почему же при действии NH_4OH на соли магния не достигается полнота осаждения $Mg(OH)_2$?

Для осаждения $Mg(OH)_2$ необходимо создать такую концентрацию OH^--ионов, чтобы ионное произведение $[Mg^{++}][OH^-]^2 = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$ (см. гл. I, § 24).

Согласно уравнению (37) (см. гл. I, § 26), растворимость $Mg(OH)_2$ равна:

$$P_{Mg(OH)_2} = \sqrt[3]{\frac{ПР_{Mg(OH)_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5{,}5 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1{,}12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

При диссоциации $Mg(OH)_2$ получается один ион магния и два иона гидроксила, следовательно

$$[Mg^{++}] = P_{Mg(OH)_2} = 1{,}12 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

$$[OH^-] = 2P_{Mg(OH)_2} = 2{,}24 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Если концентрация ионов магния в исследуемом растворе была $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, то для начала выделения осадка $Mg(OH)_2$ необходимо, чтобы концентрация OH^--ионов превышала $2{,}24 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Если для осаждения $(MgOH)_2$ пользоваться 0,1 н. раствором NH_4OH, то (см. табл. 2, гл. I, § 15):

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_4OH} C_{NH_4OH}} = \sqrt{1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}35 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л$$

Казалось бы, что при добавлении 0,1 н. раствора NH_4OH концентрация OH^- будет достаточна для осаждения $Mg(OH)_2$ из раствора, в котором содержится $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ *г-ион/л* Mg^{++}. Однако реакция осаждения $Mg(OH)_2$ аммиаком обратима:

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

Обратимость этой реакции обусловлена образованием NH_4^+-ионов, понижающих $[OH]^-$, в результате чего величина $[Mg^{++}][OH^-]^2$ уменьшается. Поэтому осаждение $Mg(OH)_2$ при помощи гидроокиси аммония не является полным, а в присутствии достаточного количества солей аммония в исходном растворе осадок $Mg(OH)_2$ вообще не образуется. Следовательно, по мере накопления солей аммония осаждение $Mg(OH)_2$ прекращается. Количественное осаждение даже сильными основаниями практически может быть осуществлено только в отсутствие солей аммония. Это объясняется тем, что концентрация OH^--ионов в присутствии солей аммония уменьшается. Покажем это на следующих конкретных примерах. В 0,1 н. растворе NH_4OH в присутствии, например, 1 н. раствора NH_4Cl концентрация OH^--ионов равна:

$$[OH^-] = K_{NH_4OH} \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}} = 1{,}81 \cdot 10^{-5} \frac{0{,}1}{1} = 1{,}81 \cdot 10^{-6}\ г\text{-}ион/л$$

Таким образом, при осаждении Mg^{++}-ионов 0,1 н. раствором NH_4OH в присутствии 1 н. раствора NH_4Cl концентрация OH^--ионов уменьшается от $1{,}35 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л* до $1{,}81 \cdot 10^{-6}$ *г-ион/л*, т. е. примерно в 1000 раз. Эта концентрация ионов гидроксила недостаточна для осаждения Mg^{++}-ионов из раствора, где $[Mg^{++}] = 1{,}12 \cdot 10^{-4}$ *г-ион/л*.

Следовательно, *для полноты осаждения гидроокиси магния* $Mg(OH)_2$ *реакцию осаждения ведут в отсутствие солей аммония и, наоборот, чтобы* $Mg(OH)_2$ *не выпала в осадок с другими соединениями, осаждаемыми в щелочной среде, к раствору прибавляют соли аммония.*

Пример. Произойдет ли осаждение $Mg(OH)_2$ из 0,01 *М* раствора соли магния при действии разбавленного раствора NaOH, если в анализируемом растворе pH = 8?

Решение. $Mg(OH)_2$ выпадает в осадок в том случае, когда

$$[Mg^{++}]\,[OH^-]^2 > ПР_{Mg(OH)_2} = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$$

Тогда

$$[OH^-] > \sqrt{\frac{ПР_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{++}]}} > \sqrt{\frac{5{,}5 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}} = 2{,}35 \cdot 10^{-5}\ г\text{-}ион/л$$

pOH = 5 — lg 2,35 = 5 — 0,37 = 4,63 или pH = 14 — 4,63 = 9,37.

Вычисление показывает, что для осаждения $Mg(OH)_2$ необходима щелочная среда, соответствующая pH $\geqslant$ 9,37.

Следовательно, в нашем случае осаждения $Mg(OH)_2$ не произойдет, так как в растворе pH = 8, что значительно меньше величины pH = 9,37.

Реакцию образования $Mg(OH)_2$ применяют в качественном анализе для отделения Mg^{++} от катионов щелочных металлов.

Действие карбоната аммония. Раствор $(NH_4)_2CO_3$ с солями натрия, калия, рубидия, цезия и аммония не реагирует. При добавлении $(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH$ к концентрированному раствору солей лития и нагревании выделяется Li_2CO_3. Другие соли аммония мешают осаждению, поэтому в присутствии NH_4Cl карбонат лития не выпадает. Соли магния (в отсутствие других солей аммония) образуют при кипячении или стоянии белый осадок основных солей магния, например оксикарбонат магния переменного состава $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ или $Mg_2(OH)_2CO_3$:

$$2MgCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + 2HOH \rightleftarrows \downarrow \mathbf{MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2} + 4NH_4Cl + H_2CO_3(H_2O + CO_2)$$

Однако осаждение неполное. Полнота осаждения оксикарбоната достигается в отсутствие солей аммония при pH $\geqslant$ 10—10,5. При pH $<$ $<$ 10 оксикарбонат магния не выпадает.

Оксикарбонат магния, подобно $Mg(OH)_2$, легко растворяется в растворах [illegible]ей аммония. Эту способность оксикарбоната магния с успехом используют для отделения катионов II аналитической группы от Mg[illegible]. Для этого Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} осаждают карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии NH_4Cl при $pH < 10$ (а именно, при $pH \approx 9$).

Действие карбонатов натрия и калия. Na_2CO_3 и K_2CO_3 с солями натрия, калия, рубидия и цезия осадков не образуют. Соли аммония при нагревании с растворами Na_2CO_3 или K_2CO_3 разлагаются с выделением аммиака:

$$2NH_4Cl + Na_2CO_3 \longrightarrow \mathbf{2NH_3\uparrow} + 2NaCl + H_2O + \mathbf{CO_2\uparrow}$$

С избытком Na_2CO_3 двуокись углерода образует $NaHCO_3$:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow 2NaHCO_3$$

Образование аммиака при взаимодействии солей аммония с карбонатом натрия можно представить в виде следующих уравнений реакций.

Соли аммония и карбоната натрия гидролизуются:

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+ + Cl^- \qquad (а)$$

или в ионной форме

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

реакция кислая

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + Na^+ + OH^- \qquad (б)$$

$$NaHCO_3 + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + Na^+ + OH^-$$

или в ионной форме

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

реакция щелочная

$$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Ионы водорода, образующиеся согласно реакции (а), нейтрализуются ионами гидроксила, образующимися при гидролизе карбоната натрия. Вследствие этого равновесия, представленные уравнениями (а) и (б), нарушаются и реакции гидролиза направляются слева направо. NH_4OH и H_2CO_3 легко разлагаются при нагревании с образованием NH_3, CO_2 и H_2O. Поэтому взаимодействие солей аммония с карбонатом натрия или калия протекает при нагревании слева направо. При этом выделяется NH_3 и CO_2.

Li^+ образует осадок Li_2CO_3:

$$2LiCl + Na_2CO_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{Li_2CO_3} + 2NaCl$$

Соли магния с Na_2CO_3 и K_2CO_3 образуют белый осадок карбоната магния (а), легко гидролизующийся водой (в особенности при кипячении) с образованием оксикарбоната (б):

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{MgCO_3} + 2NaCl \qquad (а)$$

$$2MgCO_3 + 2HOH \longrightarrow \downarrow\mathbf{Mg_2(OH)_2CO_3} + H_2CO_3(H_2O + CO_2) \qquad (б)$$

Реакции с Na_2CO_3 или K_2CO_3 применяют для отделения Li^+ и Mg^{++} от других катионов I аналитической группы.

В присутствии двуокиси углерода (даже при поглощении ее из воздуха) $MgCO_3$ переходит в легкорастворимый гидрокарбонат (бикарбонат) магния:

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Mg(HCO_3)_2$$

Действие гидрофосфата натрия. С солями натрия, калия, рубидия и цезия Na_2HPO_4 или K_2HPO_4 не образуют осадков. Водный раствор гидрофосфата натрия (как и тринатрийфосфата) имеет щелочную реакцию, поэтому при кипячении раствора солей аммония с Na_2HPO_4 (или Na_3PO_4) выделяется аммиак. Гидрофосфаты с растворимыми солями лития при pH > 10 образуют белый осадок Li_3PO_4:

$$3LiCl + Na_2HPO_4 + NaOH \longrightarrow \downarrow Li_3PO_4 + H_2O + 3NaCl$$

Наряду с Li_3PO_4 в присутствии NaOH выпадает осадок Li_2NaPO_4.

С солями магния Na_2HPO_4 образует белый осадок гидрофосфата магния. В присутствии NH_4OH выпадает кристаллический осадок двойной соли магний-аммоний-фосфата $MgNH_4PO_4$ менее растворимой, чем $MgHPO_4$. Эту реакцию применяют для открытия Mg^{++} в присутствии Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и NH_4^+.

Осадок $MgNH_4PO_4$ легко растворяется в разбавленных кислотах, даже в уксусной. При pH $\geqslant$ 10 в отсутствие NH_4OH выпадает средний фосфат магния $Mg_3(PO_4)_2$.

Реакцию с Na_2HPO_4 или с K_2HPO_4 применяют для отделения Li^+ и Mg^{++} от остальных катионов I группы.

Действие оксалата аммония. С катионами щелочных металлов $(NH_4)_2C_2O_4$ осадков не образует. Лишь из концентрированных растворов солей магния при добавлении оксалата аммония выпадает осадок MgC_2O_4.

Хотя MgC_2O_4 относится к малорастворимым солям, ионы магния не осаждаются из разбавленных растворов при добавлении $(NH_4)_2C_2O_4$, так как MgC_2O_4 растворяется в растворах солей аммония. Объясняется это повышенной кислотностью раствора, выходящей за пределы тех значений pH, при которых происходит осаждение MgC_2O_4. Следует, однако, иметь в виду, что MgC_2O_4 из концентрированных растворов соосаждается с оксалатом кальция CaC_2O_4.

Действие антимоната калия*. $K[Sb(OH)_6]$ при действии на растворы солей натрия в нейтральной среде образует белый кристаллический осадок антимоната натрия $Na[Sb(OH)_6]$. Это одна из немногих реакций, при помощи которой можно установить присутствие ионов натрия, поэтому ее широко применяют для этой цели.

Реакция протекает согласно уравнению:

$$NaCl + K[Sb(OH)_6] \longrightarrow \downarrow Na[Sb(OH)_6] + KCl$$

или в ионной форме:

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- \longrightarrow \downarrow Na[Sb(OH)_6]$$

Из концентрированных растворов Li^+ также образует осадок с $K[Sb(OH)_6]$ (осаждение неполное). Осаждению ионов лития способствует потирание стенок пробирки стеклянной палочкой. Ионы, осаждаемые реактивом $K[Sb(OH)_6]$, также способствуют соосаждению Li^+. Поэтому следует иметь в виду, что при действии антимоната калия наряду с Na^+, Mg^{++} и другими ионами, осаждаемыми в виде антимонатов, в осадок может перейти и Li^+. Из разбавленных растворов солей лития, содержащих меньше 0,01 *г/мл*, осадок не выпадает.

С солями калия, рубидия и цезия $K[Sb(OH)_6]$ осадков не образует.

С аммонийными солями сильных кислот, гидролизующимися с образованием свободной кислоты, антимонат калия образует белый

* Антимонаты — соли гексаоксисурьмяной кислоты $H[Sb(OH)_6]$; эту формулу можно написать в виде $HSbO_3 \cdot 3H_2O$ или $H_3SbO_4 \cdot 2H_2O$. Формулу антимоната калия выражают в виде $K[Sb(OH)_6]$ (или $KSbO_3 \cdot 3H_2O$, или же $KH_2SbO_4 \cdot 2H_2O$).

аморфный осадок сурьмяной кислоты, который ошибочно может быть принят за осадок антимоната:

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+ + Cl^-$$
$$K[Sb(OH)_6] + H^+ \longrightarrow \downarrow H[Sb(OH)_6] + K^+$$
$$H[Sb(OH)_6] \rightleftarrows \downarrow HSbO_3 + 3H_2O$$

При действии $K[Sb(OH)_6]$ на растворы солей магния при pH = 7 выпадает белый кристаллический осадок антимоната магния $Mg[Sb(OH)_6]_2$; при pH > 7 образуется смесь $Mg[Sb(OH)_6]_2$ и $Mg(OH)_2$.

Следует иметь в виду, что при открытии Na^+ этим реактивом NH_4^+, Li^+ и Mg^{++} должны быть предварительно удалены.

Действие гидротартрата натрия. Винная кислота образует два типа солей: кислые — гидротартраты и средние — тартраты.

Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ с K^+ образует малорастворимый белый кристаллический осадок — гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$. В отличие от гидротартрата калия средняя соль калия $K_2C_4H_4O_6$ и смешанная соль $KNaC_4H_4O_6$ хорошо растворимы в воде.

$KHC_4H_4O_6$ — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в горячей воде, сильных кислотах и щелочах, а также в больших количествах холодной воды.

Гидротартрат натрия образует белые кристаллические осадки — гидротартраты аммония $NH_4HC_4H_4O_6$, рубидия $RbHC_4H_4O_6$ и цезия $CsHC_4H_4O_6$. Все эти соединения, как и соответствующая соль калия, растворяются в щелочах и кислотах. Из гидротартратов щелочных металлов наименее растворим $KHC_4H_4O_6$ и наиболее $CsHC_4H_4O_6$.

Для открытия K^+ в присутствии NH_4^+, Rb^+ и Cs^+ необходимо их предварительно удалить.

Гидротартрат натрия с Li^+ и Mg^{++} осадка не образует.

Следовательно, Li^+ и Mg^{++} не мешают открытию K^+ при помощи $NaHC_4H_4O_6$.

Вместо гидротартрата натрия можно применять винную кислоту:

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6 + H^+$$

Реакция обратима. С целью уменьшения концентрации H^+ добавляют ацетат натрия, который с H^+ образует малодиссоциирующие молекулы уксусной кислоты ($K_{1,\ H_2C_4H_4O_6} = 1{,}04 \cdot 10^{-3}$; $K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$

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

В результате образуется буферная смесь $CH_3COOH + CH_3COONa$ (см. гл. I, § 16), характеризующаяся определенным значением pH.

На примере $KHC_4H_4O_6$ рассмотрим, почему нерастворимые в воде гидротартраты растворяются в кислотах и почему при осаждении их винной кислотой добавляют ацетат натрия.

Растворимость $KHC_4H_4O_6$ в кислотах равна:

$$P_{KHC_4H_4O_6} = [K^+] = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-4}\left(\frac{[H^+]}{1{,}04 \cdot 10^{-3}} + 1\right)}$$

При действии 0,1 н. раствора HCl имеем:

$$P_{KHC_4H_4O_6} = [K^+] = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-4}\left(\frac{10^{-1}}{1{,}04 \cdot 10^{-3}} + 1\right)} = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 101} = 1{,}96 \cdot 10^{-1}\ моль/л$$

Растворимость в воде $KHC_4H_4O_6$:

$$P_{KHC_4H_4O_6} = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-4}} = 1{,}95 \cdot 10^{-2}\ моль/л$$

Следовательно, растворимость $KHC_4H_4O_6$ в 0,1 н. HCl в 10 раз больше, чем в воде:

$$ПР_{KHC_4H_4O_6} = [K^+]\left[HC_4H_4O_6^-\right] = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$$

откуда

$$\left[HC_4H_4O_6^-\right] = \frac{3{,}8 \cdot 10^{-4}}{[K^+]}$$

Соединение считается практически нерастворимым, когда величина его растворимости (P) не превышает $10^{-4} — 10^{-5}$ *моль/л*.

Подставляя значения растворимости в уравнение, можно вычислить, какой должна быть величина $\left[HC_4H_4O_6^-\right]$, чтобы гидротартрат количественно выпал в осадок:

$$\left[HC_4H_4O_6^-\right] = \frac{3{,}8 \cdot 10^{-4}}{10^{-4}} = 3{,}8 \text{ } г\text{-}ион/л$$

$$K_{I\ H_2C_4H_4O_6} = \frac{[H^+]\left[HC_4H_4O_6^-\right]}{[H_2C_4H_4O_6]} = 1{,}04 \cdot 10^{-3}$$

$$[H_2C_4H_4O_6] \approx C_{H_2C_4H_4O_6}$$

Если исходная концентрация кислоты 1 *M*, то при $\left[HC_4H_4O_6^-\right] = 3{,}8$ *г-ион/л* концентрация ионов водорода будет равна:

$$[H^+] = \frac{1{,}04 \cdot 10^{-3}}{3{,}8} = 2{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ } г\text{-}ион/л$$

$$pH = 4 - \lg 2{,}7 = 4 - 0{,}43 = 3{,}57$$

Так как для ацетатного буферного раствора

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}$$

то для поддержания значения pH равным 3,57 необходима смесь равных количеств растворов CH_3COOH и CH_3COONa с примерно равными концентрациями. Если

$$C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COONa}, \quad \text{то} \quad [H^+] = K_{CH_3COOH}$$

$$K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-5} \qquad pK \approx 5$$

$$K_{I\ H_2C_4H_4O_6} = 1{,}04 \cdot 10^{-3} \qquad pK = 3$$

т. е. $[H^+]$ будет лежать в пределах $1{,}82 \cdot 10^{-5} — 1{,}04 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, а pH — в пределах 5—3. Обычно пользуются смесью равных количеств 1 н. растворов CH_3COOH и CH_3COONa.

Действие гексанитрокобальтата (III) натрия. Гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ с солями калия, рубидия, цезия и аммония образует желтые кристаллические осадки гексанитрокобальтатов (III) переменного состава: $Rb_2Na[Co(NO_2)_6]$, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$, $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$, $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$, $Cs_2Na[Co(NO_2)_6]$ и др.

Эту реакцию применяют для открытия K^+ в растворах, из которых NH_4^+ Rb^+ и Cs^+ предварительно удалены.

Гексанитрокобальтат (III) натрия с ионами магния, натрия и лития не реагирует, и в данном случае эти ионы не мешают обнаружению K^+.

Действие платинохлористоводородной кислоты. $H_2[PtCl_6]$ выделяет из растворов солей калия, рубидия, цезия и аммония желтые кристаллические осадки хлороплатинатов $K_2[PtCl_6]$ и т. п. Например:

$$2Cs^+ + H_2[PtCl_6] \longrightarrow \mathbf{Cs_2[PtCl_6]} + 2H^+$$

Реакции мешают вещества, восстанавливающие $[PtCl_6]^{--}$. Иодиды, цианиды и другие комплексующие агенты превращают $[PtCl_6]^{--}$ в растворимые комплексные платиноиодистые, платиноцианистые и т. п. соединения.

Наиболее малорастворим хлороплатинат цезия $Cs_2[PtCl_6]$, больше $K_2[PtCl_6]$, а $Rb_2[PtCl_6]$ в этом отношении занимает промежуточное положение.

Хлороплатинаты калия, рубидия и цезия можно разделить многократной перекристаллизацией. При этом соли рубидия и калия переходят в раствор, а $Cs_2[PtCl_6]$ остается в осадке. Хлороплатинат аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ отличается от соответствующих солей щелочных металлов следующими свойствами:

1) при нагревании с едкими щелочами он разлагается с выделением аммиака:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2OH^- \longrightarrow 2NH_3\uparrow + [PtCl_6]^{--} + 2H_2O$$

2) при прокаливании он диспропорционирует с образованием металлической платины:

$$3(NH_4)_2[PtCl_6] \xrightarrow{t} 2N_2\uparrow + 2NH_3\uparrow + 3Pt + 18HCl\uparrow$$

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ 1-й ПОДГРУППЫ

§ 3. Обнаружение NH_4^+-ионов

Действие щелочей. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора соли аммония, добавьте несколько капель раствора сильного основания (KOH, NaOH) и подогрейте содержимое пробирки.

Щелочи разлагают соли аммония с выделением аммиака:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_4OH + NaCl$$

$$NH_4OH \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + H_2O$$

или в ионной форме:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Рис. 38. Пробирка с насадкой.

Выделяющийся аммиак может быть обнаружен:

1. По запаху.

2. По посинению красной лакмусовой или по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумаги, смоченных дистиллированной водой и внесенных в пары. При этом бумажку следует держать над пробиркой, не касаясь стекла во избежание попадания щелочи на нее.

3. По образованию «дыма» хлорида аммония при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

4. По почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата ртути (I).

Реакция очень чувствительна: открываемый минимум — 0,01 *мкг*; предельная концентрация — $1 : 5 \cdot 10^6$, предельное разбавление — 5 000 000.

Определение очень малых количеств солей аммония по выделению аммиака можно также проводить в специальной пробирке (рис. 38), закрываемой насадкой с шариком, смачиваемым раствором фенолфталеина, или в так называемой газовой камере (рис. 39). При работе с пробиркой 1—2 капли исследуемого раствора и 2—3 капли раствора щелочи помещают на дно пробирки, которую закрывают насадкой. Шарик насадки предварительно смачивают раствором фенолфталеина.

При работе с газовой камерой 1—2 капли исследуемого раствора и 2—3 капли раствора щелочи помещают на часовое стекло, которое

закрывают другим часовым стеклом. Предварительно к вогнутой стороне второго стекла прикрепляют кусочек влажной красной лакмусовой или бесцветной фенолфталеиновой бумаги.

Пробирку или газовую камеру нагревают на водяной бане. Через стекло наблюдают изменение цвета индикатора. Посинение лакмуса или покраснение фенолфталеина указывает на присутствие NH_4^+-ионов.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в щелочной среде, лучше всего при pH > 9.

2. Вместо NaOH или KOH для реакции можно взять Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_3PO_4 и другие соединения, реагирующие с водой с образованием свободных ионов гидроксила (CaO, MgO и др.).

3. Для интенсивного выделения паров аммиака раствор нужно нагревать до 100° С.

4. Летучие амины, выделяющиеся из их солей при действии щелочей, мешают реакции. Для избежания вредного влияния аминов вместо щелочей применяют для разложения солей аммония окись магния, которая не разлагает соли аминов.

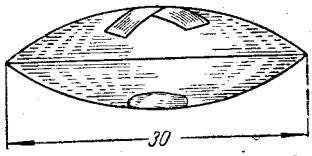


Рис. 39. Газовая камера.

5. Амидо-ртутные соединения дают аналогичный эффект. Поэтому в их присутствии нельзя открывать NH_4^+.

6. Цианиды должны отсутствовать. Они также образуют аммиак при нагревании их растворов в присутствии щелочей:

$$CN^- + 2H_2O \xrightarrow{OH^-} HCOO^- + NH_3\uparrow$$

и поэтому ошибочно могут быть приняты за соли аммония. Для устранения вредного влияния цианидов в исследуемый раствор добавляют соли ртути (II), образующие с CN^- недиссоциирующий цианид ртути:

$$Hg^{++} + 2CN^- \longrightarrow Hg(CN)_2$$

Действие реактива Несслера $K_2[HgI_4] + KOH$. Прибавьте к капле разбавленного раствора соли аммония 1—2 капли раствора реактива. В присутствии NH_4^+ или NH_3 образуется характерный желто-бурый осадок; при наличии следов NH_4^+ раствор окрашивается в желтый цвет:

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{--} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \left[\begin{matrix} I-Hg \\ I-Hg \end{matrix}\!\!>\!NH_2\right] I + 5I^- + 2H_2O$$

Обнаружение очень малых количеств ионов аммония можно проводить в специальной пробирке или на часовом стекле, как это делается при реакции со щелочами. Только вместо лакмуса или фенолфталеина пользуются реактивом Несслера. Выделяющийся при нагревании аммиак вызывает появление красно-бурого или желтого окрашивания.

§ 4. Методы разложения и удаления солей аммония

Как уже упоминалось, соли аммония в ряде случаев мешают обнаружению некоторых ионов, например ионов калия, рубидия и цезия при помощи гидротартрата натрия, гексанитрокобальтата (III) натрия и хлороплатината. В присутствии NH_4^+ затруднено осаждение $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$, происходит разложение антимонатов и т. д.

В тех случаях, когда NH_4^+ мешает отделению и обнаружению других ионов, соли аммония предварительно удаляют. Существуют различные методы удаления солей аммония.

Термическое разложение. Соли аммония при нагревании на пламени обычной газовой горелки в фарфоровой чашке или тигле разлагаются и улетучиваются (термическое разложение). При этом следует избегать чрезмерного нагревания и прокаливания ввиду того, что соли калия и натрия при температуре больше 800° С начинают улетучиваться или сплавляться с материалом тигля.

Различают несколько случаев термического разложения солей аммония.

1. Соли летучих кислот при нагревании полностью разлагаются с образованием летучих продуктов реакции:

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

$$NH_4Cl \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

2. Соли нелетучих кислот разлагаются только частично. Так, например, при нагревании сульфата аммония до 360° С частично происходит реакция:

$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + NH_4HSO_4$$

Расплавленная масса сульфата аммония, нагретая до 360° С, состоит из смеси неразложившегося сульфата аммония и образовавшегося бисульфата аммония. Насколько устойчива к нагреванию получаемая смесь, можно видеть из того, что бисульфат аммония кипит при 490° С без разложения.

3. В некоторых случаях аммонийные соли нелетучих кислот разлагаются до конца с образованием аммиака и кислот:

$$(NH_4)_3PO_4 \xrightarrow{t} 3NH_3\uparrow + H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 \xrightarrow{t} HPO_3 + H_2O\uparrow$$

или аммиака и соли:

$$2MgNH_4PO_4 \xrightarrow{t} Mg_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

$$NaNH_4HPO_4 \xrightarrow{t} NaPO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

Аммонийные соли нелетучих кислот удаляются с трудом и лишь при температуре красного каления ($> 600°$ С).

В. В. Васильев и Н. А. Родичева доказали, что в условиях качественного химического полумикроанализа соли аммония могут быть полностью удалены путем их прокаливания при 700—800° С в течение 5—10 *мин*. Следует иметь в виду, что при 1000° С после 5 *мин* прокаливания наряду с аммонийными солями практически полностью теряются NaCl и KCl.

Для удаления солей аммония перенесите испытуемый раствор в чашку или тигель и выпаривайте на горелке. Не переполняйте чашку раствором, чтобы не происходило разбрызгивания, поставьте ее на асбестированную сетку. После выпаривания раствора досуха остаток прокалите до прекращения выделения белого дыма. Трудноразлагаемые соли следует прокаливать при более высокой температуре. Однако чрезмерное прокаливание может привести к потере других ионов. Смачивание сухих солей аммония концентрированной хлористоводородной кислотой благоприятствует их термическому разложению, так как при этом соли нелетучих кислот превращаются в летучую соль хлористоводородной кислоты — хлорид аммония.

После окончания прокаливания и охлаждения растворите сухой остаток в небольшом количестве воды и при помощи наиболее чувствительных поверочных реакций (см. § 3), проведенных с отдельными порциями раствора, убедитесь в полноте удаления солей аммония. При отсутствии NH_4^+-ионов раствор используйте для обнаружения K^+-ионов и др.

Кипячение с едкими щелочами или карбонатами натрия или калия. При нагревании с едкими щелочами, карбонатами натрия или калия соли аммония разлагаются с выделением газообразного аммиака:

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

Диспропорционирование (самоокисление — самовосстановление) солей аммония. Некоторые соли аммония при нагревании склонны к реакциям диспропорционирования. При этом образуются полностью летучие (а) или частично летучие (б) продукты реакции:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{t} \mathbf{N_2O\uparrow} + \mathbf{2H_2O\uparrow} \quad (а)$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} \mathbf{N_2\uparrow} + 4H_2O + Cr_2O_3 \quad (б)$$

Этим свойством солей аммония пользуются для их удаления. Для удаления солей аммония к анализируемому раствору можно также прибавить нитрит натрия $NaNO_2$ и уксусную кислоту. При кипячении происходит реакция:

$$NO_2^- + CH_3COOH \rightleftarrows HNO_2 + CH_3COO^-$$

$$NH_4^+ + HNO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O + H^+$$

Окисление солей аммония сильными окислителями. При действии сильных окислителей соли аммония окисляются:

$$2NH_4^+ + 3Cl_2 \longrightarrow \mathbf{N_2\uparrow} + 6Cl^- + 8H^+$$

На этом свойстве основан ряд методов разложения солей аммония. В качестве окислителей применяют царскую водку, азотную кислоту, гипобромиты, гипохлориты и т. п.

Соли аммония можно разрушить при действии белильной извести [содержащей $CaOCl_2$, CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$ и др.]:

$$2NH_4^+ + 3OCl^- + 2OH^- \longrightarrow \mathbf{N_2\uparrow} + 5H_2O + 3Cl^-$$

Восстановление солей аммония металлическим магнием. А. Н. Агте предложил способ удаления солей аммония, основанный на восстановлении NH_4^+-ионов металлическим магнием. Реакция протекает согласно уравнению:

$$Mg + 2NH_4^+ \longrightarrow Mg^{++} + \mathbf{2NH_3\uparrow} + \mathbf{H_2\uparrow}$$

Реакция начинается на холоду и протекает с возрастающей скоростью благодаря саморазогреванию. По мере восстановления ионов аммония скорость реакции постепенно уменьшается. Для достижения полного разложения соли аммония реагирующую смесь осторожно нагревают и затем кипятят. Кипячение смеси сопровождается выделением газообразных продуктов и образованием гидроокиси магния:

$$Mg + 2HOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + \mathbf{H_2\uparrow}$$

В присутствии ионов аммония пленка гидроокиси магния, образующаяся на поверхности металлического магния, растворяется:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightleftarrows Mg^{++} + 2NH_4OH \rightleftarrows Mg^{++} + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Кипячение способствует удалению аммиака, вследствие чего реакция протекает до конца.

Окончание реакции устанавливают по прекращению вскипания реагирующей смеси (нагретой примерно до 100° С) в момент добавления к ней очередной порции порошка магния или с помощью красной лакмусовой бумаги.

Разложение ионов аммония металлическим магнием сопровождается также восстановлением нитратов до нитритов (а), гидроксиламина (б), гидразина (в) и аммиака (г):

$$NO_3^- + Mg + H_2O \longrightarrow NO_2^- + Mg(OH)_2 \quad (а)$$

$$NO_3^- + 3Mg + 5H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + NH_2OH + OH^- \quad (б)$$

$$2NO_3^- + 7Mg + 10H_2O \longrightarrow 7Mg(OH)_2 + N_2H_4 + 2OH^- \quad (в)$$

$$NO_3^- + 4Mg + 6H_2O \longrightarrow 4Mg(OH)_2 + NH_3\uparrow + OH^- \quad (г)$$

Опытным путем установлено, что образование аммиака в результате восстановления нитратов происходит лишь частично и значительно медленнее, чем в результате разложения аммония.

Как показали опыты А. Н. Агте, водные растворы гидроксиламина и гидразина любых концентраций, так же как и разбавленные растворы аммиака (~0,02%), не мешают дальнейшему открытию ионов калия (при содержании калия около 5 *мг/мл* и соотношении между ионами калия и аммония, не превышающем 1 : 100).

При практическом выполнении работы измельченный металлический магний вводят небольшими порциями (0,02—0,04 *г*) в предварительно нейтрализованный анализируемый раствор. Продолжительность реакции разложения не превышает 15 *мин.* По мере выкипания раствора в пробирку добавляют воду.

Связывание аммиака в уротропин $(CH_2)_6N_4$. При действии формальдегида на соли аммония в щелочной среде образуется уротропин:

$$6CH_2O + 4NH_4^+ + 4OH^- \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 10H_2O$$

Эта реакция была успешно использована для удаления аммония. Метод заключается в том, что к нескольким каплям исследуемого раствора, содержащего соль аммония, прибавляют равный объем 40%-ного водного раствора формальдегида (формалина) и двойной объем раствора Na_2CO_3 до щелочной реакции (индикатор—фенолфталеин). При нагревании образуется уротропин, который растворяется в воде, но не является электролитом.

§ 5. Обнаружение K^+-ионов

Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Поместите в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли калия, прибавьте 2 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает желтый кристаллический осадок двойной соли гексанитрокобальтата (III) калия-натрия:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] \longrightarrow \downarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2NaCl$$

или в ионной форме:

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{---} \longrightarrow \downarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в кислой среде, желательно при pH = 3, что соответствует разбавленным растворам уксусной кислоты; ни в коем случае pH не должен быть больше 7.

В сильнокислой среде осадок может не выпасть, так как при этом образуется крайне нестойкая кислота $H_3[Co(NO_2)_6]$, разлагающаяся в момент выделения.

В щелочной среде выпадает бурый осадок $Co(OH)_3$, мешающий обнаружению K^+-ионов.

$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 3NaOH \longrightarrow 6NaNO_2 + \downarrow Co(OH)_3$$

2. Ионы, образующие с гексанитрокобальтатом (III) натрия осадки, в том числе NH_4^+, мешающие обнаружению K^+, должны быть предварительно удалены.

3. Окислители или восстановители, реагирующие с реактивом, должны отсутствовать. Например, иодистоводородная кислота восстанавливает нитрит до окиси азота; при этом выделяется свободный иод, и реактив разрушается. Вредно действуют также перекись водорода, сероводород и т. п.

4. Для проведения реакции следует применять свежеприготовленный реактив, так как он со временем разлагается.

5. В разбавленных растворах осадок образуется только после долгого стояния.

6. Вследствие образования пересыщенных растворов потирание стеклянной палочкой о стенки сосуда или встряхивание ускоряет процесс образования осадка.

7. Прибавление к анализируемому раствору равного объема 0,05%-ного раствора $AgNO_3$ значительно повышает чувствительность реакции. Выпадающая при этом соль $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ менее растворима, чем $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Реакцию с $AgNO_3$ нельзя проводить в присутствии ионов, образующих малорастворимые соединения серебра.

8. Вместо $Na_3[Co(NO_2)_6]$ можно воспользоваться реактивом $NaPb[Co(NO_2)_6]$, с которым K^+ образует желтый кристаллический осадок $KPb[Co(NO_2)_6]$.

Реакцию с указанным реактивом нельзя проводить в присутствии SO_4^{--}, Cl^-, Br^-, I^- и других ионов, образующих осадки с ионами свинца.

Реакция с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли калия, прибавьте 2 капли раствора гидротартрата натрия и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Через некоторое время выпадет белый кристаллический осадок:

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 \longrightarrow \downarrow KHC_4H_4O_6 + NaCl$$

или в ионной форме: $K^+ + HC_4H_4O_6^- \longrightarrow \downarrow KHC_4H_4O_6$

Изучите свойства выпавшего осадка гидротартрата калия:

а) растворимость в холодной и горячей воде;

б) отношение к действию минеральных кислот и щелочей;

в) отношение к уксусной и винной кислотам.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при pH = 5—7*. В сильнощелочной среде происходит растворение осадка, сопровождающееся образованием средней соли $K_2C_4H_4O_6$. В сильнокислой среде осадок растворяется с выделением винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$. В сильнокислой среде осадок растворяется с выделением винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$.

2. NH_4^+, Rb^+, Cs^+ и катионы других групп должны быть предварительно удалены, так как они образуют с реактивом осадки (например,

* Определение и способы регулирования pH см. гл. III, § 16 и 17.

$NH_4HC_4H_4O_6$), которые могут быть приняты за осадок гидротартрата калия.

3. Сильные окислители должны отсутствовать.

4. Реакцию проводят без подогревания, так как растворимость гидротартрата калия сильно увеличивается с повышением температуры раствора.

5. Концентрации анализируемого раствора и раствора реактива должны быть высокими.

6. Потирание стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет образование осадка.

7. Если осадок не образуется сразу, то прежде чем сделать вывод об отсутствии K^+, следует смесь анализируемого раствора с реактивом оставить на сутки.

8. Если вместо $NaHC_4H_4O_6$ в качестве реактива используют винную кислоту $H_2C_4H_4O_6$, то к реагирующей смеси добавляют несколько капель раствора ацетата натрия (см. § 2).

Необходимо избегать большого избытка ацетата натрия, так как он благоприятствует образованию хорошо растворимой средней соли.

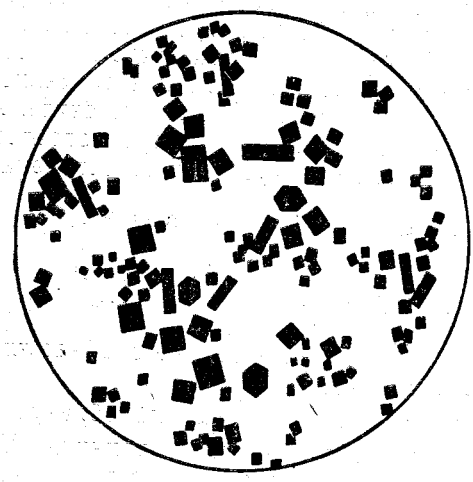


Рис. 40. Кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Микрокристаллоскопическая реакция с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Поместите каплю анализируемого раствора на предметное стекло и выпарьте ее почти досуха на крышке водяной бани. Капните на остаток реактивом, называемым тройным нитритом натрия, свинца и меди $2NaNO_2 + Pb(NO_2)_2 + Cu(NO_2)_2$, состав которого выражают формулой $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Затем предметное стекло поставьте под объектив микроскопа на предметный столик и, пользуясь сначала кремальерой и потом микрометрическим механизмом, постепенно опускайте объектив микроскопа до тех пор, пока в окуляре не будут ясно различимы образующиеся кристаллы. В присутствии ионов калия выделяются характерные черные кубические кристаллы, имеющие состав $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (рис. 40).

Реакцию следует проводить в нейтральной среде при pH = 7. Ионы Na^+ и Mg^{++} проведению реакции не мешают, а NH_4^+, Rb^+ и Cs^+ мешают, так как образуют с указанным реактивом такие же черные кристаллы, как и K^+.

Реакция окрашивания пламени. Возьмите стеклянную палочку с впаянной в нее платиновой проволокой (см. рис. 15, стр. 117) и внесите проволоку в бесцветное пламя. Если проволока чиста, то пламя не окрашивается. Если же пламя окрашивается, проволоку следует очистить. Для этого опустите ее в концентрированную хлористоводородную кислоту и затем снова внесите в пламя горелки. Повторяйте операцию до тех пор, пока пламя не перестанет окрашиваться. Чистую накаленную проволоку опустите в раствор хлорида калия или наберите на нее немного твердой соли. Внесите проволоку вместе с каплей раствора или частицами соли калия в бесцветное пламя горелки — пламя окрасится в характерный фиолетовый цвет.

Летучие соединения натрия окрашивают пламя в желтый цвет. Поэтому фиолетовая окраска пламени в присутствии солей натрия становится незаметной, но ее можно различить при рассматривании через кобальтовое стекло или синюю индиговую призму, не пропускающую желтых лучей. При рассматривании пламени в спектроскоп видны линии в красной и фиолетовой частях спектра.

Реакция с тетрафенилборатом натрия * $Na[B(C_6H_5)_4]$. С ионами калия тетрафенилборат натрия дает объемистый мелкокристаллический осадок $K[B(C_6H_5)_4]$, нерастворимый даже в 0,1 н. растворах минеральных кислот:

$$Na[B(C_6H_5)_4] + KCl \longrightarrow \downarrow K[B(C_6H_5)_4] + NaCl$$

Это позволяет осаждать калий в кислой среде в присутствии многих других катионов и анионов: Na^+, Li^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Cl^-, SO_4^{--}, PO_4^{---}, ClO_4^- и др.

Реакцию выполняют следующим образом. Поместите на черную стеклянную пластинку 1 каплю нейтрального или слабоуксусного исследуемого раствора и 1 каплю 2%-ного водного раствора тетрафенилбората натрия. В присутствии K^+ появляется муть или выделяется мелкокристаллический осадок (холостой опыт!). Реакция более чувствительна, чем реакции с гексанитрокобальтатом (III) и с гидротартратом натрия, что видно из сопоставления данных о чувствительности этих реакций:

	$Na[B(C_6H_5)_4]$	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	$NaHC_4H_4O_6$
Открываемый минимум, *мкг*	1	4	$1{,}2 \cdot 10^3$
Предельная концентрация	$1:5 \cdot 10^4$	$1:1{,}25 \cdot 10^4$	$1:5 \cdot 10^3$
Предельное разбавление	50000	12500	5000

Эта реакция применяется не только для качественного обнаружения, но и для количественного определения калия.

Открытию ионов калия мешает NH_4^+, так как аммоний образует с реактивом аналогичный осадок. Для устранения вредного влияния NH_4^+ осаждение тетрафенилбората калия ведут в щелочном растворе, соответствующем 3 н. раствору NaOH. Помещают в коническую пробирку 3—5 капель анализируемого раствора, прибавляют к ним 2—3 капли 2 н. раствора карбоната натрия, не содержащего K^+, и нагревают смесь на водяной бане. При этом в присутствии Mg^{++} и других ионов в осадок выпадают их карбонаты. Выпавший осадок карбонатов отделяют от ионов I группы центрифугированием. В случае нагревания смеси до полного удаления аммиака, образующегося в процессе взаимодействия аммония с карбонатом натрия, K^+ можно открыть в центрифуге любой реакцией из описанных выше. Если же нагревание не преследует своей целью полное удаление NH_4^+, то K^+ можно открыть реакцией с тетрафенилборатом в щелочном растворе в присутствии NH_4^+.

Когда мешающие ионы отсутствуют, обработку исследуемого раствора карбонатом натрия исключают.

§ 6. Обнаружение Rb^+-ионов

Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия. Rb^+ с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает желтый кристаллический осадок $Rb_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Реакция с гидротартратом натрия. При добавлении $NaHC_4H_4O_6$ к раствору, содержащему Rb^+, образуется белый кристаллический осадок $RbHC_4H_4O_6$.

---

* Синтез тетрафенилбората натрия описан в статье А. Ф. Иевиньш и З. Ю. Гудриниеце, ЖАХ, 9, 270 (1954).

Реакция с $Bi(NO_3)_3+NaNO_2$. С $Bi(NO_3)_3+NaNO_2+CH_3COOH$ Rb^+ образует при охлаждении желтый осадок $Rb_2Na[Bi(NO_2)_6]$.

Реакция с $H_2[SnCl_6](SnCl_4+2HCl)$. Из концентрированных растворов солей рубидия $H_2[SnCl_6]$ выделяет белый осадок:

$$2Rb^+ + H_2[SnCl_6] \rightleftarrows \downarrow Rb_2[SnCl_6] + 2H^+$$

Присутствие K^+ не мешает открытию Rb^+; Cs^+ мешает.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли рубидия окрашивают бесцветное пламя горелки в розово-фиолетовый цвет.

§ 7. Обнаружение Cs^+-ионов

Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия. Cs^+ с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает желтый кристаллический осадок $Cs_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Реакция с гидротартратом натрия. С $NaHC_4H_4O_6$ ионы Cs^+ реагируют с образованием белого кристаллического осадка $CsHC_4H_4O_6$.

Реакция с $Bi(NO_3)_3+NaNO_2$. С $Bi(NO_3)_3+NaNO_2+CH_3COOH$ ионы Cs^+ образуют при охлаждении желтый осадок $Cs_2Na[Bi(NO_2)_6]$.

Реакция с $H_2[SnCl_6](SnCl_4+2HCl)$. Из концентрированных растворов солей цезия $H_2[SnCl_6]$ выделяет белый осадок:

$$2Cs^+ + H_2[SnCl_6] \rightleftarrows \downarrow Cs_2[SnCl_6] + 2H^+$$

Ионы K^+ не мешают открытию Cs^+; Rb^+ мешают.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли цезия окрашивают бесцветное пламя горелки в розово-фиолетовый цвет.

§ 8. Анализ смеси катионов первой подгруппы (NH_4^+, K^+, Rb^+ и Cs^+)

Вариант 1

1. Обнаружение NH_4^+ проводят при помощи NaOH или KOH (см. § 3).

2. Удаление солей аммония. Выпаривают раствор и прокаливают остаток на пламени до исчезновения дыма.

3. Отделение Rb^+ и Cs^+ от K^+. Остаток, полученный от прокаливания солей аммония, растворяют в горячей воде, слегка подкисленной HCl, и осаждают Rb^+ и Cs^+ в виде $Rb_2Na[Bi(NO_2)_6]$ и $Cs_2Na[Bi(NO_2)_6]$ (осадок 1) с помощью $Bi(NO_3)_3+NaNO_2+CH_3COOH$. В фильтрате остается K^+.

4. Обнаружение K^+ в фильтрате проводят с помощью $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (см. § 5).

5. Открытие Rb^+ и Cs^+. Осадок 1 растворяют в 6 н. хлористоводородной кислоте, выпаривают для удаления избытка HCl и окислов азота и обрабатывают спиртовым раствором сульфата аммония. При этом образуется нерастворимый в спирте Cs_2SO_4. Осадок отфильтровывают, растворяют в воде и затем обнаруживают Cs^+ (§ 7). В фильтрате открывают Rb^+ (см. § 6).

Вариант 2

Смесь сухих хлоридов калия, рубидия и цезия, свободную от NH_4^+, растворяют в 5—10 каплях воды и раствор насыщают сухим HCl, затем прибавляют 10 *мл* абсолютного спирта, насыщенного HCl. При этом KCl выпадает в осадок. В раствор переходят RbCl и CsCl. Cs^+ и Rb^+ открывают, как указано в варианте 1.

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ 2-й ПОДГРУППЫ

§ 9. Обнаружение Li^+-ионов

Известно большое количество реакций ионов лития. Действие карбонатов, фосфатов и антимонатов уже рассмотрено в § 2.

Кроме того, ионы лития реагируют со многими другими реагентами.

1. Цинкуранилацетат (и уранилацетат) образуют с Li^+ зеленовато-желтый осадок $LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$.

2. Бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль (торон) в сильнощелочных растворах — желтое или оранжевое окрашивание раствора. Мешают соединения кальция, стронция, бария, бериллия и др.

3. Тексацианоферрат (III) калия в присутствии уротропина — желто-красный осадок $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$. Реакции мешают соединения магния.

4. 8-Оксихинолин — красное окрашивание раствора и др.

Реакция с фторидом аммония или калия. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора хлорида лития, прибавьте к нему столько же капель раствора фторида аммония и 2—3 капли раствора аммиака. Смесь нагрейте до кипения. При этом медленно выделяется белый аморфный осадок фторида лития:

$$LiCl + NH_4F \longrightarrow \downarrow LiF + NH_4Cl$$

или в ионной форме:

$$Li^+ + F^- \longrightarrow \downarrow LiF$$

Подействуйте на полученный осадок уксусной кислотой (3 капли). Осадок растворяется.

Фториды других щелочных металлов растворимы в воде и не осаждаются фторидом аммония. Реакцию с NH_4F применяют для открытия и отделения Li^+ от остальных катионов щелочных металлов. Однако Mg^{++} с F^- образует белый осадок MgF_2, поэтому Mg^{++} мешает открытию Li^+.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в щелочной среде в присутствии аммиака при pH = 9—10.

2. Катионы щелочноземельных металлов, а также Pb^{++}, Cu^{++} и другие, образующие с F^- малорастворимые фториды, должны быть предварительно отделены.

3. В присутствии большого количества примесей во избежание ошибки выделившийся осадок LiF следует отделить, промыть водой, растворить в уксусной кислоте и переосадить.

4. Отделение Li^+ от Na^+ — довольно трудный процесс. Лучшим методом отделения является осаждение Li_3PO_4 при помощи фосфорнокислого холина в 50%-ном изопропиловом спирте.

Реакция с феррипериодатом калия. Периодаты образуют с растворами солей железа (III) осадки, растворимые в избытке гидроокиси калия и периодата. При этом образуется калиевая соль феррипериодной кислоты, характеризующаяся наличием комплексного аниона $[Fe(IO_6)]^{--}$. Феррипериодатный комплекс служит избирательным реагентом на ионы лития.

Среди ионов щелочных металлов только Li^+ реагирует с $[Fe(IO_6)]^{--}$ даже в разбавленных растворах и на холоду с образованием малорастворимого бледно-желтого осадка $LiK[Fe(IO_6)]$.

Реакцию выполняют следующим образом. Смешайте в пробирке 1 каплю нейтрального или щелочного испытуемого раствора с 1 каплей насыщенного раствора хлорида натрия и затем с 2 каплями реактива. Одновременно поставьте «холостой» опыт с дистиллированной водой. Обе пробирки опустите на 15—20 *сек* в воду, нагретую до 50° С. В присутствии ионов лития появляется бледно-желтая муть, собирающаяся в осадок. В это же время содержимое пробирки, в которой проводится «холостой» опыт, остается прозрачным.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при pH > 9.

2. Все катионы щелочных металлов не мешают этой реакции.

3. Насыщенный раствор хлорида натрия при 90—100° С дает осадок с реактивом. Поэтому не следует нагревать воду в водяной бане при температуре больше 50° С.

4. Соли аммония мешают реакции, снижая щелочность раствора. Поэтому они должны быть предварительно удалены кипячением с KOH или путем выпаривания исследуемого раствора и прокаливания остатка.

5. Катионы двухвалентных металлов также образуют осадки с ферриперйодатным комплексом. Для их удаления применяют щелочной раствор 8-оксихинолина, образующий с ними осадки.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соединения лития окрашивают бесцветное пламя горелки в карминово-красный цвет. Эта реакция весьма чувствительна. В присутствии солей натрия окраска, вызываемая литием, совершенно маскируется. В этом случае применяют индиговую призму или кобальтовое стекло, не пропускающее желтых лучей натрия.

§ 10. Обнаружение Na^+-ионов

Реакция с антимонатом калия $K[Sb(OH)_6]$. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли натрия, прибавьте к нему столько же раствора $K[Sb(OH)_6]$ и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает белый кристаллический осадок:

$$NaCl + K[Sb(OH)_6] \longrightarrow \downarrow Na[Sb(OH)_6] + KCl$$

или в ионной форме:

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- \longrightarrow \downarrow Na[Sb(OH)_6]$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в строго нейтральной среде при pH = 7. В сильнощелочной среде осадок не образуется. В кислой среде (при pH < 7) из раствора реактива выпадает белый аморфный осадок сурьмяной кислоты

$$K[Sb(OH)_6] + H^+ \longrightarrow K^+ + H[Sb(OH)_6]$$
$$H[Sb(OH)_6] \rightleftarrows \downarrow HSbO_3 + 3H_2O$$

который ошибочно может быть принят за осадок антимоната натрия.

Начинающему студенту трудно добиться строго нейтральной среды. Поэтому данная реакция обнаружения Na^+-ионов часто вводит экспериментатора в заблуждение.

2. Ионы аммония, лития, магния и других элементов мешают обнаружению Na^+. В присутствии солей аммония получается осадок сурьмяной кислоты, а в присутствии Li^+, Mg^{++} и других ионов — белые кристаллические осадки антимонатов этих элементов.

Для устранения вредного влияния посторонних ионов испытуемый раствор следует прокипятить с несколькими каплями разбавленного раствора KOH (реакция щелочная). При этом соли аммония разрушаются и в осадок выпадают гидроокиси мешающих катионов. Осадок отделяют центрифугированием. Раствор нейтрализуют разбавленной HCl до нейтральной реакции. Избыток воды выпаривают и затем приступают к выполнению реакции на Na^+-ионы.

3. Осаждение $Na[Sb(OH)_6]$ лучше идет на холоду, потому что растворимость осадка при нагревании сильно возрастает.

4. Осаждение следует вести из концентрированных растворов, так как из разбавленных растворов осадок выпадает медленно или совсем не образуется (разбавленные растворы необходимо предварительно концентрировать выпариванием).

5. Раствор $Na[Sb(OH)_6]$ склонен к пересыщению, поэтому образование осадка можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки пробирки. Если осадок все же не образуется, то прежде чем сделать

вывод об отсутствии Na^+, следует оставить смесь анализируемого раствора и реактива на сутки, так как реакция мало чувствительна: открываемый минимум — 0,3 *мкг*, предельная концентрация — $1 : 3{,}3 \cdot 10^3$, предельное разбавление — 3300.

Реакция с уранилацетатом $UO_2(CH_3COO)_2$. Поместите каплю раствора NaCl на предметное стекло и выпарьте почти досуха на водяной бане. Рядом поместите 2 капли раствора уранилацетата в разбавленной уксусной кислоте. Стеклянной палочкой соедините реактив с остатком.

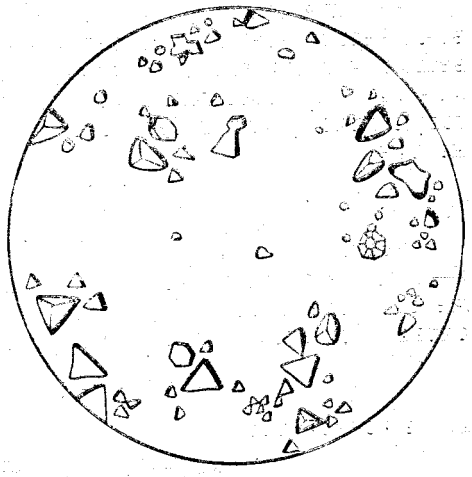


Рис. 41. Кристаллы $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$.

Вскоре после этого выделяются зеленовато-желтые или бесцветные тетраэдры и октаэдры уранилацетата натрия $NaUO_2(CH_3COO)_3$ или $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$, которые легко различимы под микроскопом (рис. 41).

$$3UO_2(CH_3COO)_2 + 2NaCl \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 2NaUO_2(CH_3COO)_3 + UO_2Cl_2$$

Эту реакцию можно проводить в присутствии других катионов, в том числе K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+.

Чувствительность реакции повышается в присутствии солей магния и цинка. При этом образуются кристаллы более сложного состава, например $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$.

Реакция специфична для Na^+-ионов. Mg^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Al^{+++}, Ni^{++}, Co^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Cu^{++} мешают указанной реакции только при концентрациях, превышающих 0,005 *г* на 1 *мл*.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соединения натрия окрашивают пламя в характерный желтый цвет.

§ 11. Обнаружение Mg^{++}-ионов

Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4. а) Поместите в пробирку по 2—3 капли растворов $MgCl_2$ и NH_4Cl, прибавьте к полученной смеси 2—3 капли раствора Na_2HPO_4. Тщательно перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой и затем добавьте к раствору NH_4OH до щелочной реакции. Выпадает белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата $MgNH_4PO_4$:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 \longrightarrow \downarrow\mathbf{MgHPO_4} + 2NaCl$$
$$MgHPO_4 + NH_4OH \longrightarrow \downarrow\mathbf{MgNH_4PO_4} + H_2O$$

или в ионной форме:

$$Mg^{++} + HPO_4^{--} + NH_4OH \longrightarrow \downarrow\mathbf{MgNH_4PO_4} + H_2O$$

б) Для микрокристаллоскопического обнаружения Mg^{++} в виде $MgNH_4PO_4$ поместите каплю анализируемого раствора на предметное стекло. К ней прибавьте из капиллярной пипетки сначала каплю раствора NH_4Cl, затем каплю концентрированного раствора NH_3. Наконец, внесите в раствор кристаллик гидрофосфата натрия $Na_2HPO_4 \cdot 6H_2O$. Предметное стекло рекомендуется осторожно нагреть на крышке водяной бани. При этом образуются кристаллы в виде шестилучевых звезд

(рис. 42). Из разбавленных растворов выделяются кристаллы иного вида (рис. 43).

Образующийся осадок $MgNH_4PO_4$ растворяется в кислотах. Реакции направляются в сторону образования слабых электролитов: ионов гидрофосфата HPO_4^{--} и дигидрофосфата $H_2PO_4^-$. При действии сильных кислот образуется также ортофосфорная кислота H_3PO_4:

$$MgNH_4PO_4 + H^+ \longrightarrow Mg^{++} + NH_4^+ + HPO_4^{--}$$

$$HPO_4^{--} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftarrows H_3PO_4$$

Образование тех или иных продуктов реакции зависит от кислотности раствора, т. е. от силы и концентрации кислоты, взятой для растворения осадка. При действии CH_3COOH на $MgNH_4PO_4$ образуются

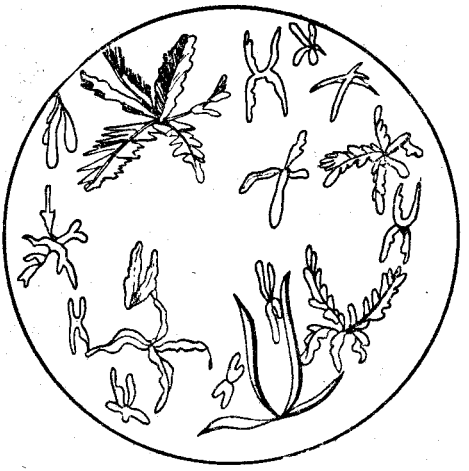


Рис. 42. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, выделяемые из концентрированных растворов.

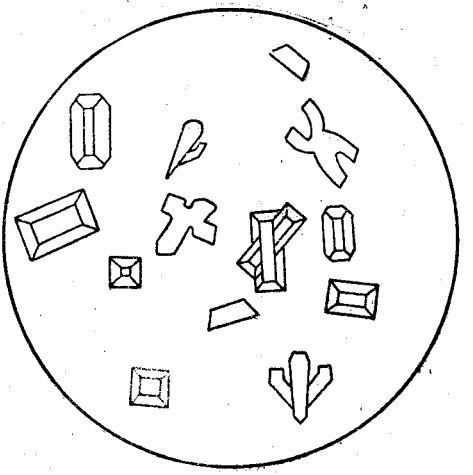


Рис. 43. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, выделяемые из разбавленных растворов.

только HPO_4^{--} и $H_2PO_4^-$ и не образуется H_3PO_4, так как уксусная кислота более слабая кислота, чем H_3PO_4. Поэтому реакцию растворения $MgNH_4PO_4$ в уксусной кислоте следует представлять так:

$$MgNH_4PO_4 + CH_3COOH \longrightarrow Mg^{++} + NH_4^+ + HPO_4^{--} + CH_3COO^-$$

$$HPO_4^{--} + CH_3COOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + CH_3COO^-$$

$$MgNH_4PO_4 + 2CH_3COOH \longrightarrow Mg^{++} + NH_4^+ + H_2PO_4^- + 2CH_3COO^-$$

Однако следует иметь в виду, что при растворении $MgNH_4PO_4$ в сильных кислотах образуется преимущественно фосфорная кислота.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение рекомендуется проводить при $pH > 7$.

2. Li^+ и другие катионы (кроме катионов I аналитической группы) должны быть предварительно удалены, потому что большинство катионов других аналитических групп образует в этих условиях нерастворимые фосфаты.

При проведении микрокристаллоскопической реакции в присутствии Ca^{++}, часто сопутствующего Mg^{++}, в исследуемый раствор при-

бавляют лимонную кислоту. Это дает возможность проводить реакцию в присутствии Ca^{++}.

3. При осаждении $MgNH_4PO_4$ следует добавлять небольшой избыток NH_4Cl во избежание выпадения в щелочной среде аморфного осадка $Mg(OH)_2$. Однако большой избыток NH_4Cl препятствует осаждению $MgNH_4PO_4$ вследствие образования комплексных ионов $[MgCl_3]^-$ и $[MgCl_4]^{--}$:

$$Mg^{++} + 3Cl^- \rightleftarrows [MgCl_3]^-$$
$$Mg^{++} + 4Cl^- \rightleftarrows [MgCl_4]^{--}$$

4. Нагревание раствора до 75—100 °С благоприятствует образованию кристаллического осадка.

5. Растворы $MgNH_4PO_4$ склонны к пересыщению, поэтому для ускорения выпадения осадка рекомендуется потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки.

6. При малом содержании Mg^{++} или при работе с разбавленными растворами окончательный вывод о присутствии или отсутствии Mg^{++} можно сделать лишь через 1—2 *ч* после проведения реакции.

Реакция с 8-оксихинолином (оксином) C_9H_6NOH. Поместите каплю раствора, содержащего Mg^{++}, в пробирку или на фарфоровую пластинку, добавьте по капле растворов NH_4Cl, NH_4OH и 8-оксихинолина. При этом образуется зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:

$$2C_9H_6NOH + Mg^{++} \longrightarrow \downarrow Mg(C_9H_6NO)_2 + 2H^+$$

Ионы NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{++}, Sr^{++} и Ca^{++} не дают осадков с 8-оксихинолином.

Эту реакцию применяют для отделения Mg^{++} от остальных катионов I группы, в том числе и от Li^+, а также для количественного определения магния.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение рекомендуется проводить при pH = 8—13.

Оксихинолиты других ионов осаждаются при различных значениях pH:

Катион	Fe^{+++}	Cu^{++}	Mo^{IV}	Al^{+++}	Ti^{IV}	Zn^{++}	Cd^{++}
pH	3—12	3—14	4—7	4—10	5—10	5—13	5—14

2. Реактив осаждает катионы многих других элементов, поэтому катионы, помимо I и II аналитических групп, должны отсутствовать.

3. Если реакцию приходится вести в присутствии других катионов, осаждаемых оксихинолином, то применяют методы маскировки мешающих ионов (см. гл. III, § 14).

4. Осаждение лучше проводить при нагревании.

Реакция с *п*-нитробензолазорезорцином («магнезон»). Поместите 2—3 капли исследуемого нейтрального или слабокислого раствора на капельную пластинку, прибавьте 1—2 капли раствора магнезона, обладающего в щелочной среде красно-фиолетовой окраской. Если раствор окрашивается в желтый цвет (что указывает на кислый характер среды), добавьте 1—3 капли раствора NaOH и KOH. В присутствии ионов магния раствор окрашивается в синий цвет или выпадает такого же цвета осадок.

Механизм реакции основан на осаждении $Mg(OH)_2$, сопровождающемся явлением адсорбции красителя на поверхности гидроокиси магния. Адсорбция некоторых красителей так называемых азо- и антрахинонового ряда сопровождается изменением первоначального цвета неадсорбированного красителя. Так как адсорбция красителя на поверхности $Mg(OH)_2$ протекает мгновенно, то это явление служит прекрасным средством для обнаружения ионов магния. Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} и Al^{+++} не мешают этой реакции. Соли аммония препятствуют осаждению $Mg(OH)_2$, поэтому их необходимо предварительно удалить.

Капельная реакция Н. А. Тананаева. Поместите на фильтровальную бумагу каплю раствора фенолфталеина, каплю нейтрального раствора испытуемого вещества и каплю раствора аммиака. При этом появляется красное пятно, обусловленное щелочностью аммиачного раствора и образующейся гидроокиси магния. Появление окрашивания еще не дает оснований сделать какие-либо выводы относительно присутствия Mg^{++}. При подсушивании мокрого пятна над пламенем горелки избыток NH_3 улетучивается, гидроокись магния обезвоживается и красное пятно обесцвечивается. Если затем смочить высушенное пятно дистиллированной водой, то вновь появляется красная окраска, обусловленная образованием $Mg(OH)_2$.

Действие реактивов на катионы

Реактивы	Li^+	Na^+	K^+
NaOH, KOH			
$(NH_4)_2CO_3$ (при кипячении или стоянии)	Белый осадок Li_2CO_3 осаждается не полностью Растворяется в кислотах и солях аммония		
Na_2CO_3, K_2CO_3 (при нагревании)	Белый осадок Li_2CO_3		
Na_2HPO_4	Белый осадок Li_3PO_4; в присутствии NaOH выпадает Li_2NaPO_4 Осаждается не полностью, растворяется в кислотах и солях аммония		
$K[Sb(OH)_6]$	Белый кристаллический осадок $Li[Sb(OH)_6]$ (из концентрированных растворов) Растворяется в KOH, NaOH и HCl	Белый кристаллический осадок **$Na[Sb(OH)_6]$** Растворяется в NaOH, KOH и HCl	
$NaHC_4H_4O_6$ или $H_2C_4H_4O_6 + CH_3COONa$			Белый кристаллический осадок **$KHC_4H_4O_6$** Растворяется в кислотах KOH и NaOH
$Na_3[Co(NO_2)_6]$			Желтый кристаллический осадок **$K_2Na[Co(NO_2)_6]$** Растворяется в минеральных кислотах
$H_2[PtCl_6]$			Желтый кристаллический осадок **$K_2[PtCl_6]$**
$UO_2(CH_3COO)_2$ или $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$	Зеленовато-желтый кристаллический осадок $LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$	Зеленовато-желтый кристаллический осадок **$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$**	
NH_4F или NaF	Белый аморфный осадок **LiF** Растворяется в уксусной и минеральных кислотах		
8-Оксихинолин $C_9H_6N(OH)$			
$Na[B(C_6H_5)_4]$ $Na[B(C_6H_5)_4] + 3$ н. NaOH			**$K[B(C_6H_5)_4]$** **$K[B(C_6H_5)_4]$**

ТАБЛИЦА 8

первой аналитической группы

ионы				
Rb^+	Cs^+	Fr^+	NH_4^+	Mg^{++}
			Выделяется **NH_3** (при кипячении)	Белый осадок $Mg(OH)_2$ Растворяется в кислотах и солях аммония
				Белый осадок $Mg_2(OH)_2CO_3$ Осаждается не полностью, растворяется в кислотах и солях аммония
			Выделяется **NH_3** (при кипячении)	Белый осадок $MgCO_3 \xrightarrow{H_2O} Mg_2(OH)_2CO_3$
			Выделяется NH_3 (при кипячении)	Белый осадок $MgHPO_4$; в присутствии NH_4OH выпадает **$MgNH_4PO_4$** Растворяется в кислотах
			Белый аморфный осадок $H[Sb(OH)_6]$ Растворяется в HCl, NaOH и KOH	Белый осадок $Mg[Sb(OH)_6]_2$ Растворяется в HCl
Белый кристаллический осадок $RbHC_4H_4O_6$	Белый кристаллический осадок $CsHC_4H_4O_6$	Белый кристаллический осадок $FrHC_4H_4O_6$	Белый кристаллический осадок $NH_4HC_4H_4O_6$	
Растворяются в кислотах, KOH и NaOH				
Желтый кристаллический осадок $Rb_2Na[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $Cs_2Na[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $Fr_2Na[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	
Растворяются в минеральных кислотах				
Желтый кристаллический осадок $Rb_2[PtCl_6]$	Желтый кристаллический осадок $Cs_2[PtCl_6]$	Желтый кристаллический осадок $Fr_2[PtCl_6]$	Желтый кристаллический осадок **$(NH_4)_2[PtCl_6]$**	
				Белый осадок **MgF_2** растворяется в NH_3
				Зеленовато-желтый кристаллический осадок **$Mg(C_9H_6NO)_2$** Растворяется в уксусной и минеральных кислотах
			$NH_4[B(C_6H_5)_4]$ NH_3	$Mg(OH)_2$

Цветная реакция Тананаева дает возможность открывать Mg^{++} в присутствии K^+, Na^+, Ca^{++}, Sr^{++} и Ba^{++}. Катионы других аналитических групп должны быть удалены. Выполнение реакции на фильтровальной бумаге показано на рис. 12 (см. гл. III, § 5).

Реакция с гипоиодитом. Свежеосажденный белый осадок $Mg(OH)_2$ окрашивается в красно-бурый цвет при действии гипоиодита вследствие адсорбции элементарного иода на поверхности осадка гидроокиси магния. Красно-бурая окраска обесцвечивается при обработке осадка иодидом или гидроокисью калия, спиртом и другими растворителями, растворяющими иод, а также при действии сульфита или тиосульфата, восстанавливающими элементарный иод.

При выполнении данной реакции реактивом служит раствор иода в иодиде калия, обесцвеченный добавлением возможно малого количества KOH или NaOH. В образующемся растворе гипоиодита устанавливается подвижное равновесие:

$$2NaOH + I_2 \rightleftarrows NaIO + NaI + H_2O$$

или в ионной форме:

$$I_2 + 2OH^- \rightleftarrows IO^- + I^- + H_2O$$

На фарфоровую пластинку поместите 5—10 капель 1 н. раствора иода, растворенного в 20%-ном растворе. KI, добавьте по каплям 1 н. раствор KOH (или NaOH) до появления лимонно-желтой окраски и затем 1—2 капли нейтрального или слегка подкисленного исследуемого раствора.

В присутствии Mg^{++} появляются красно-бурые хлопья *.

При действии реактива на раствор, содержащий Mg^{++}, выпадает $Mg(OH)_2$, вследствие чего динамическое равновесие, установленное между иодом и щелочью, с одной стороны, и иодидом и гипоиодитом, с другой, нарушается. Реакция сдвигается справа налево и в растворе появляется некоторое количество иода, адсорбирующегося на поверхности выпадающей гидроокиси магния с образованием красно-бурого осадка.

Реакцию можно представить следующей схемой:

$$xMg^{++} + 2xOH^- + \frac{y}{2} I_2 \longrightarrow [Mg(OH)_2]_x I_y$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в щелочной среде при $pH < 10$; избыток щелочи вреден.

2. Соли аммония и ионы III, IV и V аналитических групп должны отсутствовать.

3. Восстановители мешают реакции.

4. Фосфаты и оксалаты также мешают реакции вследствие образования компактных осадков фосфата и оксалата магния, не способных адсорбировать элементарный иод в отличие от хорошо развитой поверхности аморфного осадка $Mg(OH)_2$.

§ 12. Обзор действия реактивов на катионы первой аналитической группы

В процессе выполнения общих и частных реакций необходимо составить сводную таблицу действия реактивов на катионы изучаемой группы (см. гл. III, § 25).

На основании данных табл. 8 самостоятельно сделайте соответствующие выводы и занесите их в свой лабораторный журнал.

§ 13. Анализ смеси катионов второй подгруппы (Li^+, Na^+, Mg^{++})

Вариант 1

1. Обнаружение Mg^{++}. К анализируемому раствору прибавляют раствор химически чистого KOH и кипятят. Выпадает $Mg(OH)_2$. Осадок отфильтровывают, растворяют в уксусной кислоте и открывают Mg^{++} (см. § 11).

2. Обнаружение Li^+. Фильтрат, полученный в предыдущем опыте, обрабатывают K_2CO_3 при нагревании. В присутствии Li^+ выпадает осадок Li_2CO_3. Осадок отфильтровывают и проводят с ним поверочные реакции (см. § 9).

3. Обнаружение Na^+. В полученном фильтрате обнаруживают Na^+ (см. § 10).

Вариант 2

1. Обнаружение Mg^{++}. К испытуемому раствору прибавляют 8-оксихинолин (см. § 11). В присутствии Mg^{++} образуется зеленовато-желтый кристаллический осадок.

2. Обнаружение Li^+ и Na^+ проводят, как в варианте 1.

* Цвет осадка зависит от концентрации Mg^{++}-ионов.

Вариант 3

1. Отделение Li^+ и Mg^{++} от Na^+. К исследуемому раствору прибавляют K_2CO_3 и кипятят. При этом образуется осадок, содержащий Li_2CO_3 и $MgCO_3$, а ионы натрия остаются в растворе. Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием и растворяют при кипячении в хлористоводородной кислоте до полного разложения карбонатов и угольной кислоты.

2. Обнаружение Na^+. Фильтрат, содержащий Na^+, используют для открытия Na^+ (§ 10).

3. Обнаружение Li^+ и Mg^{++}. Раствор, содержащий только Li^+ и Mg^{++}, анализируют, как описано в варианте 1.

Другие варианты

Во многих случаях Li^+ отделяют экстрагированием LiCl безводным амиловым спиртом или ацетоном, в которых хлориды других щелочных металлов не растворяются.

Один из вариантов систематического хода анализа смеси ионов натрия, лития и магния приведен в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Схема хода анализа смеси катионов 2-й подгруппы первой аналитической группы

Операции	Реактивы	Катионы		
		Mg^{++}	Li^+	Na^+
Осаждение $Mg(OH)_2$	KOH	Осадок 1 **$Mg(OH)_2$**	Раствор 1 Li^+, Na^+, K^+, OH^-	
Растворение $Mg(OH)_2$	HCl	Mg^{++}		
Обнаружение Mg^{++}	Na_2HPO_4 + + NH_4OH	**$MgNH_4PO_4$**		
Подкисление раствора 1 и выпаривание	HCl		LiCl, NaCl, KCl	
Экстракция	Амиловый спирт или ацетон		Раствор 2 LiCl	Сухой остаток 2 NaCl, KCl
Удаление спирта Растворение LiCl	H_2O		Li^+	
Обнаружение Li^+ по окрашиванию пламени			Карминово-красное окрашивание	
Обнаружение Li^+ по образованию осадка	$K_2[Fe(IO_6)]$		**$LiK[Fe(IO_6)]$** бледно-желтый	
Растворение сухого остатка 2	H_2O			Na^+, K^+
Обнаружение Na^+	$K[Sb(OH)_6]$			**$Na[Sb(OH)_6]$**

§ 14. Анализ смеси NH_4^+-, Na^+-, K^+- и Mg^{++}-ионов

Анализ смеси NH_4^+, Na^+, K^+ и Mg^{++} может быть проведен разными способами.

Обычно анализ начинают с испытания реакции среды и определения pH раствора. Для этого каплю анализируемого раствора наносят

стеклянной палочкой на индикаторную бумагу или помещают каплю индикатора в исследуемый раствор (см. гл. III, § 16).

Эта проверка имеет большое значение, позволяя сделать некоторые заключения, например сильнощелочная реакция раствора, не содержащего осадка и не пахнущего аммиаком, указывает на присутствие гидролизующихся солей типа Na_2CO_3 или свободных щелочей, и на отсутствие Mg^{++} и NH_4^+; кислая реакция — на присутствие аммонийных солей сильных кислот или свободных кислот.

В дальнейшем мы не будем повторять о необходимости проверки реакции среды, но это испытание нужно проводить систематически в процессе анализа разнообразных смесей и индивидуальных соединений.

Предварительно из отдельной пробы открывают аммоний, который мешает дальнейшему обнаружению K^+ и Na^+. Если NH_4^+ отсутствует, то приступают к открытию других ионов. Если же предварительным опытом установлено, что анализируемый раствор содержит NH_4^+-ионы, то их следует удалить перед проведением реакций на K^+ и Na^+ (см. § 4).

Ход анализа

Вариант 1

Рекомендуемый вариант систематического хода анализа смеси катионов I аналитической группы представлен в табл. 10.

1. Обнаружение и отделение NH_4^+-ионов. Поместите в две пробирки по 5 капель анализируемой смеси. В одну пробирку (проба I), в которой предполагается открыть K^+, добавьте 5 капель 2 н. раствора Na_2CO_3 или NaOH. В другую пробирку (проба II), в которой будете обнаруживать Na^+, прилейте 5 капель 2 н. раствора K_2CO_3 или KOH. Затем содержимое пробирок нагрейте на слабом пламени горелки до кипения. При этом в случае присутствия в анализируемом растворе солей аммония из обеих пробирок выделяется NH_3, который обнаруживают указанными в § 3 методами. Обнаружению NH_4^+ другие катионы не мешают.

При наличии солей аммония необходимо кипятить раствор до полного исчезновения запаха аммиака.

2. Обнаружение и отделение Mg^{++}-ионов. При кипячении исследуемого раствора с Na_2CO_3(NaOH) или K_2CO_3(KOH) ионы калия и натрия остаются в растворе, а Mg^{++} выпадает в осадок в виде оксикарбоната или гидроокиси (см. § 2).

Если анализу подвергается смесь, содержащая только Na^+, K^+ и Mg^{++}, то в случае выделения осадка оксикарбоната, образующегося при кипячении отдельной порции исследуемого раствора с Na_2CO_3 или K_2CO_3, можно сделать вывод о присутствии Mg^{++}.

Выпавшие при кипячении анализируемого раствора с Na_2CO_3 или NaOH осадки $Mg_2(OH)_2CO_3$ или $Mg(OH)_2$ отделите от раствора фильтрованием или центрифугированием, растворите их в CH_3COOH или HCl и проделайте поверочные реакции на Mg^{++} (§ 11). Так как Na^+, K^+, NH_4^+ обнаружению Mg^{++} с реактивом Na_2HPO_4 не мешают, то ионы магния могут быть обнаружены также из отдельной пробы раствора дробным методом.

Для проведения реакции на Mg^{++} дробным методом поместите в пробирку 2 капли исходного анализируемого раствора и прибавьте по 2 капли 2 н. раствора NH_4Cl, 6 н. раствора NH_4OH и 2 н. раствора Na_2HPO_4. Реакция раствора должна быть щелочной. Содержимое

Схема хода анализа смеси катионов первой аналитической группы (NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{++})

Вариант 1

	Операции	Реактивы	Катионы		
			NH_4^+	K^+, Na^+	Mg^{++}
Проба I Открытие NH_4^+, Mg^{++}, K^+	Обнаружение и отделение NH_4^+, Mg^{++}	Na_2CO_3 или NaOH (при кипячении до исчезновения запаха NH_3)	Выделение газа **NH_3** Характерный запах	Раствор 1 K^+, Na^+	Белый осадок* **$Mg(OH)_2$** или **$Mg_2(OH)_2CO_3$** (поверочные реакции см. § 11)
	Обнаружение K^+ (раствор 1)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (при подкислении уксусной кислотой)		Желтые кристаллы **$K_2Na[Co(NO_2)_6]$**	
Проба II Открытие NH_4^+, Mg^{++}, Na^+	Обнаружение и отделение NH_4^+ и Mg^{++}	K_2CO_3 или KOH (при кипячении до исчезновения запаха NH_3)	Выделение газа **NH_3** Характерный запах	Раствор 2 K^+, Na^+	Белый осадок* **$Mg(OH)_2$** или **$Mg_2(OH)_2CO_3$** (поверочные реакции см. § 11)
	Обнаружение Na^+ (раствор 2)	$UO_2(CH_3COO)_2$ (при подкислении уксусной кислотой)		Зеленовато-желтые кристаллы** **$CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$**	
		$K[Sb(OH)_6]$ (при нейтрализации уксусной кислотой)		Белые кристаллы **$Na[Sb(OH)_6]$**	

* Обнаружение Mg^{++} можно также проводить дробным методом из отдельной пробы анализируемого раствора при помощи смеси $Na_2HPO_4 + NH_4OH + NH_4Cl$; Na^+, K^+, NH_4^+ не мешают обнаружению Mg^{++}.

** Обнаружение Na^+ в виде уранилацетата натрия можно также проводить дробным методом из отдельной пробы исходного раствора; Mg^{++} и NH_4^+ не мешают открытию Na^+.

пробирки нагрейте. В присутствии Mg^{++} выпадает белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата $MgNH_4PO_4$ (см. § 11).

С фильтратом, полученным из первой пробирки, в которую был прибавлен Na_2CO_3 или NaOH, проведите реакции на K^+ (см. § 5); с фильтратом из второй пробирки, в которую был прибавлен K_2CO_3 или KOH, — выполните реакции для обнаружения Na^+ (см. § 10).

3. Обнаружение K^+-ионов. Если ионы аммония в анализируемом растворе отсутствуют, то обнаружение K^+ можно провести и из общей пробы при помощи $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (см. § 5). В присутствии K^+ выпадает желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

В этом случае открытие K^+ можно провести также при помощи $Na[B(C_6H_5)_4]$. В присутствии ионов калия выпадает белый кристаллический осадок $K[B(C_6H_5)_4]$, нерастворимый в минеральных кислотах (см. § 5).

Если же аммоний присутствует, то предварительно удалите его из раствора кипячением с Na_2CO_3 или NaOH, как указано выше. Затем фильтрат подкислите уксусной кислотой и проведите реакцию на K^+ при помощи $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (см. § 5).

В этом случае открытие K^+ можно провести также при помощи $Na[B(C_6H_5)_4]$ в среде 3 н. раствора NaOH (см. § 5).

4. Обнаружение Na^+-ионов. Если в анализируемом растворе отсутствуют NH_4^+ и Mg^{++}, то можно в отдельной пробе анализируемого раствора обнаружить Na^+ при помощи $K[Sb(OH)_6]$ или $UO_2(CH_3COO)_2$ (см. § 10).

Если присутствуют соли аммония и магния, то для открытия Na^+ с помощью $K[Sb(OH)_6]$ предварительно удалите их из раствора кипячением с K_2CO_3 или KOH, как указано выше. Затем фильтрат нейтрализуйте уксусной кислотой и при помощи раствора $K[Sb(OH)_6]$ проведите реакции обнаружения Na^+.

Na^+ можно также открыть по образованию характерных кристаллов уранилацетата натрия $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$.

5. Дополнительные поверочные реакции. Для проверки полученных результатов анализа рекомендуется проделать дополнительные поверочные реакции:

1) для обнаружения Na^+ — реакцию окрашивания пламени (см. § 10);

2) для обнаружения K^+ — микрокристаллоскопическую реакцию с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ и реакцию окрашивания пламени (см. § 5);

3) для обнаружения Mg^{++} — капельную реакцию Н. А. Тананаева и реакцию с гипоиодитом (см. § 11).

Вариант 2

Схема этого варианта хода анализа смеси катионов I аналитической группы приведена в табл. 11.

1. Обнаружение NH_4^+-ионов. Прилейте к 1—2 каплям анализируемого раствора, помещенного на часовое стекло или в пробирку, снабженную насадкой, 2—3 капли 2 н. раствора NaOH, чтобы раствор был щелочным. Далее поступайте так, как описано в § 3.

Выделение аммиака указывает на присутствие NH_4^+, а образование осадка $Mg(OH)_2$ — на присутствие Mg^{++}. Если $Mg(OH)_2$ не выпадает, то это еще не означает, что Mg^{++} отсутствует.

2. Обнаружение Mg^{++}-ионов. Поместите каплю анализируемого раствора на предметное стекло. Прибавьте к ней каплю раствора NH_4Cl,

ТАБЛИЦА 11

Схема хода анализа смеси катионов первой аналитической группы [NH_4^+, Na^+, K^+ и Mg^{++}]

Вариант 2

Операции	Реактивы	Катионы		
		NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^{++}		
Обнаружение NH_4^+ (отдельная проба)	NaOH или KOH (при нагревании)	Выделение газа **NH_3**. Характерный запах	Раствор 1 K^+, Na^+	Белый осадок **$Mg(OH)_2$**
Обнаружение Mg^{++} (отдельная проба)	Na_2HPO_4 ($NH_4OH + NH_4Cl$)		Раствор 2 NH_4^+, K^+, Na^+	Белые кристаллы **$MgNH_4PO_4$**
Удаление солей аммония путем выпаривания части анализируемого раствора и прокаливания сухого остатка*	HCl	$NH_3\uparrow + HCl\uparrow$	Сухой остаток (соли калия, натрия и магния)	
Растворение сухого остатка	Вода, HCl		Раствор 3 K^+, Na^+, Mg^{++}	
Обнаружение K^+ (отдельные пробы из раствора 3)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$		Желтые кристаллы **$K_2Na[Co(NO_2)_6]$**	
	$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$		Черные кристаллы **$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$**	
Обнаружение Na^+ (отдельная проба из раствора 3)	$UO_2(CH_3COO)_2$		Зеленовато-желтые кристаллы **$CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$**	

* При выпаривании досуха раствора, содержащего $MgCl_2$, и последующем прокаливании сухого остатка в фарфоровой чашке образуется нерастворимая в воде хлорокись магния:

$$MgCl_2 + HOH \underset{}{\overset{t}{\rightleftharpoons}} Mg(OH)Cl + HCl$$

$$2Mg(OH)Cl \xrightarrow{t} O\begin{matrix} Mg-Cl \\ Mg-Cl \end{matrix} + H_2O$$

Однако Mg_2OCl_2 растворяется в хлористоводородной кислоте. Поэтому при растворении сухого остатка к воде необходимо добавлять HCl.

каплю NH_4OH и маленький кристаллик $Na_2HPO_4 \cdot 6H_2O$. Далее поступайте так, как описано в § 11.

Выделение характерных кристаллов $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ указывает на присутствие Mg^{++}.

3. Удаление солей аммония. Обнаружению K^+ и Na^+ мешает аммоний, поэтому его предварительно удаляют путем прокаливания. Для этого 5—10 капель исследуемого раствора выпарьте досуха в маленьком тигле или фарфоровой чашке. Полученный осадок прокалите до прекращения выделения белого дыма. По охлаждении остаток смочите **3—4 каплями** 2 н. раствора HCl и снова выпарьте досуха (под тягой).

К остатку прибавьте каплю хлористоводородной кислоты, несколько капель воды и слегка нагрейте. Осадок отцентрифугируйте, а раствор проверьте на присутствие K^+ и Na^+. Удаление и разложение солей аммония может быть также проведено другими способами (см. § 4).

4. Обнаружение K^+-ионов. Для обнаружения K^+ к одной капле свободного от солей аммония раствора на фарфоровой пластинке прибавьте 1—2 капли раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Образующийся при этом желтый осадок указывает на присутствие K^+.

Для обнаружения K^+ можно также применить микрокристаллоскопическую реакцию с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (см. § 5). Образование характерных черных кристаллов $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ указывает на присутствие K^+.

5. Обнаружение Na^+-ионов. Выпарьте почти досуха на предметном стекле одну каплю свободного от солей аммония раствора, полученного, как указано при обнаружении ионов калия. Рядом с сухим остатком поместите каплю раствора уранилацетата. Далее поступайте так, как описано в § 10. Выделение характерных зеленовато-желтых кристаллов указывает на присутствие Na^+.

6. Дополнительные поверочные реакции. Для проверки полученных результатов анализа рекомендуется проделать опыты на окрашивание бесцветного пламени горелки.

§ 15. Анализ смеси NH_4^+-, K^+-, Rb^+-, Cs^+-, Li^+-, Na^+-, Mg^{++}-ионов

Анализ смеси всех катионов I группы начинают с обнаружения NH_4^+ (см. § 3). Убедившись в наличии NH_4^+, удаляют соли аммония одним из известных методов (см. § 4), так как они мешают открытию других катионов первой аналитической группы.

Для разделения катионов I группы на подгруппы раствор солей катионов, свободный от NH_4^+, обрабатывают групповым реактивом $H_2C_4H_4O_6$ ($NaHC_4H_4O_6$) (см. § 2) *. Выпавшие осадки тартратов калия, рубидия и цезия переводят специальными методами в хлориды. Смесь хлоридов калия, рубидия и цезия анализируют, как указано в § 8. Раствор, содержащий смесь Li^+, Na^+, Mg^{++}, анализируют, как указано в § 12.

Обнаружению Na^+ в виде уранилацетата натрия мешают ионы лития, а в виде $Na[Sb(OH)_6]$ — ионы лития и магния. Следовательно, Li^+ и Mg^{++} должны быть предварительно удалены из смеси, содержащей Na^+.

Для этого к нескольким каплям исходного раствора добавляют K_2CO_3 и смесь кипятят до полного удаления солей аммония, разлагающихся с выделением NH_3. При этом образуется осадок Li_2CO_3 и $Mg_2(OH)_2CO_3$. Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием и далее поступают так, как описано в § 13.

---

* В случае применения в качестве группового реактива солей натрия необходимо предварительно в отдельной пробе обнаружить Na^+ (см. § 10).

ГЛАВА V

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Ra^{++}

§ 1. Характеристика второй аналитической группы катионов

Групповым реактивом II аналитической группы катионов является $(NH_4)_2CO_3$. Катионы II группы осаждаются при pH = 9—9,2 групповым реактивом в присутствии $NH_4Cl + NH_4OH$ в виде карбонатов. Это отличает II группу катионов от I группы, катионы которой в этой буферной смеси не осаждаются. В отличие от катионов остальных групп (III, IV и V) катионы II группы не осаждаются сероводородом и сульфидом аммония.

Большинство соединений катионов II аналитической группы бесцветно и мало растворимо в воде. Окрашены: хроматы, бихроматы, манганаты, перманганаты и гексанитрокобальтаты (III).

Все катионы II аналитической группы устойчивы по отношению к окислителям и восстановителям.

§ 2. Общие реакции катионов второй аналитической группы

Действие едкого кали или едкого натра. Растворы KOH и NaOH, реагируя с концентрированными растворами солей кальция, стронция и бария, образуют белые аморфные осадки гидроокисей. При этом наряду с гидроокисями частично осаждаются карбонаты кальция, стронция и бария вследствие загрязнения реактивов карбонатами, образующимися при поглощении едкими щелочами двуокиси углерода из воздуха:

$$Ca^{++} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

Гидроокиси кальция, стронция и бария являются сильными основаниями и относительно хорошо растворимы в воде. Растворимость $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ в отличие от $Ca(OH)_2$ сильно возрастает с повышением температуры и в горячей воде довольно значительна. Поэтому гидроокиси бария, стронция и кальция следует считать практически растворимыми в воде соединениями.

Действие аммиака. Не содержащий карбонатов водный раствор аммиака при действии на соли кальция, стронция, бария не осаждает гидроокисей, однако при стоянии смеси на воздухе происходит поглощение двуокиси углерода из воздуха и раствор мутнеет вследствие образования карбонатов.

Действие карбоната аммония. $(NH_4)_2CO_3$ является групповым реактивом на катионы II аналитической группы и используется в качественном анализе для их отделения от катионов I группы (см. § 7). При

взаимодействии с растворами солей кальция, стронция и бария $(NH_4)_2CO_3$ осаждает соответствующие карбонаты:

$$Sr^{++} + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow \downarrow SrCO_3 + 2NH_4^+$$

Карбонаты кальция, стронция и бария — белого цвета, практически нерастворимы в воде. Все они растворяются в уксусной, хлористоводородной и азотной кислотах с выделением двуокиси углерода:

$$SrCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Sr^{++} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Карбонаты катионов II аналитической группы растворяются также в воде при насыщении ее двуокисью углерода. При этом образуются бикарбонаты:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Действие карбонатов калия и натрия. K_2CO_3 и Na_2CO_3 действуют на соли кальция, стронция и бария аналогично $(NH_4)_2CO_3$:

$$Ba^{++} + CO_3^{--} \longrightarrow \downarrow BaCO_3$$

но при этом достигается полнота осаждения и устраняются помехи, всегда наблюдающиеся при осаждении карбонатов смесью $(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + NH_4Cl$.

Предпочтение, отдаваемое карбонату аммония, основано на нежелании вводить в смесь катионы натрия или калия.

Действие хроматов. При взаимодействии растворимых в воде хроматов (например, K_2CrO_4) с растворами солей кальция, стронция и бария выпадают осадки хроматов $BaCrO_4$ и (из концентрированных растворов) $SrCrO_4$. Это — кристаллические вещества желтого цвета. Хромат кальция сравнительно хорошо растворим в воде: $P_{CaCrO_4} = 1{,}5 \cdot 10^{-1}$ *моль/л*; $P_{SrCrO_4} = 6 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; $P_{BaCrO_4} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. В спирте их растворимость понижается.

В кислой среде растворимость хроматов катионов II группы значительно увеличивается. Так, хроматы кальция и стронция не осаждаются в присутствии уксусной кислоты ($pH < 7$), а при повышении концентрации ионов водорода (например, в солянокислом растворе) осадок $BaCrO_4$ не образуется. Реакцию образования хроматов в уксуснокислой среде используют в качественном анализе для отделения Ba^{++} от Ca^{++} и Sr^{++}.

В качестве реактива вместо растворимых хроматов можно употреблять растворимые бихроматы. При действии $K_2Cr_2O_7$ на смесь Ba^{++}, Ca^{++} и Sr^{++} образуется осадок $BaCrO_4$. При этом Ca^{++} и Sr^{++} остаются в растворе и не мешают открытию Ba^{++}.

Действие гидрофосфата натрия. При добавлении раствора Na_2HPO_4 к раствору солей кальция, стронция и бария при $pH = 5—6$ выпадают белые аморфные осадки гидрофосфатов — $CaHPO_4$, $SrHPO_4$ и $BaHPO_4$:

$$Ba^{++} + HPO_4^{--} \longrightarrow \downarrow BaHPO_4$$

В нейтральной ($pH = 7$) или в щелочной ($pH > 7$) средах образуются средние фосфаты $Ca_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$ и $Ba_3(PO_4)_2$:

$$3Ba^{++} + 2HPO_4^{--} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ba_3(PO_4)_2 + 2H_2O$$

Фосфаты щелочноземельных металлов растворяются даже в уксусной кислоте с образованием дигидрофосфатов:

$$Ba_3(PO_4)_2 + 4CH_3COOH \longrightarrow 3Ba^{++} + 2H_2PO_4^- + 4CH_3COO^-$$

Растворение фосфатов щелочноземельных металлов в уксусной кислоте с образованием растворимых дигидрофосфатов объясняется тем, что $K_{CH_3COOH} > K_{H_2PO_4^-} > K_{HPO_4^{--}}$.

Сравнивая константы диссоциации уксусной и фосфорной кислот ($K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$; $K_{H_3PO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$; $K_{H_2PO_4^-} = 2{,}0 \cdot 10^{-7}$; $K_{HPO_4^{--}} = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$), легко убедиться, что константа электролитической диссоциации уксусной кислоты больше второй и третьей констант электролитической диссоциации фосфорной кислоты, но уступает по величине первой константе диссоциации фосфорной кислоты. Это означает, что уксусная кислота слабее фосфорной кислоты, диссоциирующей по первой ступени, но сильнее фосфорной кислоты, диссоциирующей по второй и третьей ступеням. Поэтому при взаимодействии уксусной кислоты с фосфатами щелочноземельных металлов происходит их растворение с образованием дигидрофосфатов, но выделения свободной фосфорной кислоты не наблюдается.

В присутствии фосфатов при анализе, например, смеси катионов I, II и III групп возникают некоторые осложнения, вызываемые выпадением в осадок фосфатов бария, стронция, кальция и магния, как только по условиям систематического хода анализа приходится создавать нейтральную или щелочную среду (см. гл VI, § 22).

Действие оксалата аммония. При взаимодействии раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ с растворами солей кальция, стронция и бария образуются белые кристаллические осадки оксалатов (CaC_2O_4, SrC_2O_4 и BaC_2O_4):

$$Ba^{++} + C_2O_4^{--} \longrightarrow \downarrow BaC_2O_4$$

При осаждении на холоду или при быстром добавлении реактива получаются мелкокристаллические осадки, при нагревании и медленном осаждении — крупнокристаллические.

Оксалаты щелочноземельных металлов малорастворимы в воде ($P_{SrC_2O_4} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$, $P_{BaC_2O_4} = 4 \cdot 10^{-4}$, $P_{CaC_2O_4} = 6{,}2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*).

Особое значение в качественном анализе имеет оксалат кальция CaC_2O_4 ($ПР_{CaC_2O_4} = 3{,}8 \cdot 10^{-9}$). Способность Ca^{++} образовывать с оксалатами малорастворимый в воде CaC_2O_4 используют для обнаружения Ca^{++} в присутствии катионов I группы.

Все оксалаты растворяются в хлористоводородной и азотной кислотах

$$CaC_2O_4 + 2H^+ \rightleftarrows Ca^{++} + H_2C_2O_4$$

но при подщелачивании вновь выпадают в осадок.

Карбонат кальция растворяется в уксусной кислоте, а его оксалат не растворяется. Это объясняется тем, что растворимость карбоната и оксалата кальция в 0,1 *М* уксусной кислоте равна

$$P_{CaCO_3} = [Ca^{++}] = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-8}\left(\frac{1{,}35 \cdot 10^{-3}}{4{,}13 \cdot 10^{-7}} + 1\right)} = 7{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$P_{CaC_2O_4} = [Ca^{++}] = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-9}\left(\frac{1{,}35 \cdot 10^{-3}}{5{,}9 \cdot 10^{-2}} + 1\right)} = 6{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Следовательно, карбонат кальция растворяется в CH_3COOH; растворимость оксалата кальция в уксусной кислоте примерно такая же, как и в воде.

Присутствие $C_2O_4^{--}$-ионов в испытуемом растворе очень затрудняет ход анализа смеси катионов I, II и III аналитических групп (так как при этом образуются осадки оксалатов катионов II и III групп).

Поэтому, прежде чем приступить к анализу, оксалаты нужно удалить из раствора.

Оксалаты щелочноземельных металлов разлагаются при нагревании и прокаливании. Так, при умеренных температурах образуются карбонаты:

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{t} CaCO_3 + CO\uparrow$$

При более высоких температурах происходит еще более глубокое разложение:

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{t} CaO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

Этой реакцией термического разложения и пользуются в анализе для разрушения оксалатов.

Кроме того, оксалаты щелочноземельных и других металлов можно разложить путем окисления их концентрированной азотной кислотой и (реже) другими сильными окислителями.

Все оксалаты при обработке Na_2CO_3 переходят в карбонаты:

$$CaC_2O_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3 + Na_2C_2O_4$$

Действие гексацианоферрата (II) калия. Раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с растворами солей кальция белый кристаллический осадок двойной соли железистосинеродистой кислоты — гексацианоферрат (II) кальция и калия $CaK_2[Fe(CN)_6]$; в присутствии аммиака и хлорида аммония образуется менее растворимая тройная соль $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$.

Аналогичные соли образует Ba^{++} из концентрированных растворов. Эта реакция дает возможность обнаружить Ca^{++} в присутствии Sr^{++} после предварительного отделения Ba^{++}.

Малорастворимые соли железистосинеродистой кислоты можно перевести в карбонаты многократным кипячением с Na_2CO_3.

Действие серной кислоты, сульфата аммония или гипсовой воды. H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ и другие растворимые в воде сульфаты образуют при взаимодействии с растворами солей кальция, стронция и бария белые кристаллические осадки сульфатов [$P_{CaSO_4} = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; $P_{SrSO_4} = 6 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*; $P_{BaSO_4} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*)].

Наименее растворим сульфат бария; сульфат кальция значительно растворяется в воде; сульфат стронция по растворимости занимает промежуточное положение. Вследствие этого при добавлении серной кислоты к смеси катионов II группы осадок $BaSO_4$ выделяется моментально, даже из разбавленных растворов, а $SrSO_4$ — спустя некоторое время. $CaSO_4$ может выделиться только из концентрированных растворов солей кальция.

Реакцию с SO_4^{--} используют в анализе для обнаружения в исследуемом растворе Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}.

Если на анализируемую смесь, в которой предполагается присутствие катионов II аналитической группы, подействовать сильно разбавленным раствором H_2SO_4, то моментальное появление белого мелкокристаллического осадка условно может служить указанием на присутствие Ba^{++}; медленное (спустя некоторое время) выделение белого осадка — Sr^{++}; выделение же осадка только из концентрированных растворов указывает на присутствие Ca^{++}. Конечно, нельзя делать безусловного вывода о присутствии Ba^{++}, Sr^{++} и Ca^{++} по скорости выпаде-

ния осадков при действии H_2SO_4. Следует также учитывать, что в этом случае имеет значение и концентрация ионов.

Осаждение $CaSO_4$ всегда бывает неполным. В этом можно убедиться, если к фильтрату, полученному после осаждения $CaSO_4$, добавить более чувствительный реактив — оксалат аммония. При наличии Ca^{++} образуется осадок CaC_2O_4.

Гипсовая вода (насыщенный водный раствор $CaSO_4$) при нагревании осаждает $BaSO_4$ и $SrSO_4$ из растворов солей бария и стронция. Насыщенный раствор сульфата стронция при взаимодействии с солями бария образует осадок $BaSO_4$; с солями кальция он не реагирует, так как концентрация SO_4^{--} в таком растворе мала.

Простой расчет показывает, что величина $[SO_4^{--}]$ в растворе $CaSO_4$ достаточна для осаждения Sr^{++} и Ba^{++} даже из самых разбавленных растворов:

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{++}][SO_4^{--}] = 6{,}26 \cdot 10^{-5}$$

Растворимость $CaSO_4$ равна:

$$P_{CaSO_4} = [SO_4^{--}] = \sqrt{6{,}26 \cdot 10^{-5}} = 7{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Равновесная концентрация SO_4^{--}-ионов в насыщенном растворе $CaSO_4$ равна $7{,}9 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, что вполне достаточно для осаждения $BaSO_4$ и $SrSO_4$, так как $ПР_{BaSO_4} = 9{,}9 \cdot 10^{-11}$, а $ПР_{SrSO_4} = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$. Для образования осадка сульфатов необходимо, чтобы

$$[Ba^{++}] = \frac{ПР_{BaSO_4}}{[SO_4^{--}]} = \frac{9{,}9 \cdot 10^{-11}}{7{,}9 \cdot 10^{-3}} = 1{,}25 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}$$

$$[Sr^{++}] = \frac{ПР_{SrSO_4}}{[SO_4^{--}]} = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-7}}{7{,}9 \cdot 10^{-3}} = 4{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Следует, однако, иметь в виду, что рассчитанные предельные концентрации Ba^{++} и Sr^{++} нельзя считать достаточными, так как $BaSO_4$, и особенно $SrSO_4$, дают пересыщенные растворы.

Для того чтобы осадить $BaSO_4$ в присутствии Sr^{++}, растворимость сульфата которого равна

$$P_{SrSO_4} = [SO_4^{--}] = \sqrt{3{,}6 \cdot 10^{-7}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

вполне достаточно, чтобы

$$[Ba^{++}] = \frac{9{,}9 \cdot 10^{-11}}{6 \cdot 10^{-4}} = 1{,}65 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

На этом основании насыщенный водный раствор сульфата кальция может служить реактивом на Ba^{++} и Sr^{++}, а насыщенный раствор сульфата стронция — реактивом на Ba^{++}.

Для понижения растворимости сульфатов катионов II группы добавляют избыток осаждающего реактива.

Следует иметь в виду, что $CaSO_4$ растворяется в концентрированном растворе $(NH_4)_2SO_4$ с образованием комплексного аниона $[Ca(SO_4)_2]^{--}$. В некоторых случаях это свойство Ca^{++} используют для отделения и для обнаружения Sr^{++} в виде $SrSO_4$.

Мелкокристаллические осадки сульфатов щелочноземельных металлов иногда проходят через фильтр, забивают его поры, трудно отделяются фильтрованием и плохо промываются. Поэтому в количественном анализе для отфильтровывания сульфатов употребляют так называемые баритовые фильтры *.

* Фильтровальная бумага бывает различной плотности. Самую плотную бумагу, применяемую для отделения мелкокристаллических осадков (например, $BaSO_4$), называют баритовыми фильтрами.

Действие растворимых фторидов. При добавлении NaF, NH_4F и других растворимых фторидов к раствору, содержащему Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, образуются осадки фторидов. При нагревании с концентрированной H_2SO_4 или $HClO_4$ фториды разлагаются с образованием фтористого водорода:

$$CaF_2 + 2HClO_4 \longrightarrow Ca(ClO_4)_2 + 2HF$$

Для переведения в раствор неразлагаемых кислотами природных фторидов применяют сплавление их с Na_2CO_3, K_2CO_3, NaOH или со смесями карбонатов щелочных металлов и SiO_2. Рентгеноскопические и петрографические исследования продуктов сплавления фторидов с такими смесями показали, что реакции идут согласно уравнениям:

$$CaF_2 + 3SiO_2 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_4Ca(SiO_3)_3 + 2NaF + 3CO_2\uparrow$$

$$CaF_2 + NaKCO_3 \longrightarrow CaCO_3 + NaF + KF$$

При выщелачивании полученного плава водой в раствор переходят фториды, избыток карбонатов, примеси сульфатов и силикаты щелочных металлов. Осадок отфильтровывают, разлагают хлористоводородной кислотой и анализируют обычными методами. Если полученный фильтрат, содержащий фториды, пропустить через катионит в Н-форме (см. гл. III, § 10), то происходят следующие реакции обмена:

$$RH + NaF \longrightarrow RNa + HF$$

$$2RH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RNa + CO_2 + H_2O$$

$$2RH + Na_2SiO_3 \longrightarrow 2RNa + H_2SiO_3$$

$$2RH + Na_2SO_4 \longrightarrow 2RNa + H_2SO_4$$

Полученный фильтрат анализируют обычными методами, описанными в гл. XII. Хроматографический метод анализа является лучшим для количественного определения фторидов в неразлагаемых кислотами фторидах, какими являются фторид алюминия, криолит, фторид кальция и др.

§ 3. Обнаружение Ca^{++}-ионов

Реакция с оксалатом аммония. Поместите в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли кальция и добавьте 1—2 капли уксусной кислоты (до $pH < 7$). Реакцию среды проверьте при помощи метилового красного. Добавьте несколько капель раствора оксалата аммония. При этом из концентрированного раствора сразу, а из разбавленного — постепенно выпадает белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

или в ионной форме:

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4$$

Получив осадок CaC_2O_4, изучите действие на него уксусной и минеральных кислот.

Условия проведения реакции. 1. Начинать осаждение лучше при $pH < 7$ в растворе, подкисленном уксусной кислотой; оканчивать — при $pH = 6$—6,5 или даже несколько больше 7 (в слабоаммиачной среде).

2. Нагревание способствует осаждению, поэтому раствор нагревают до температуры кипения.

3. Для получения крупнокристаллического осадка реактив прибавляют по каплям; после выделения осадка и подщелачивания добавляют избыток осадителя.

4. Ионы бария и стронция должны быть предварительно удалены, так как они также образуют малорастворимые осадки оксалатов.

5. Катионы I аналитической группы, за исключением Mg^{++}, выпадающего из концентрированных растворов в виде MgC_2O_4 см. гл. IV, § 2), не мешают обнаружению Ca^{++} в виде CaC_2O_4.

6. Сильные окислители, окисляющие оксалат-ионы, должны отсутствовать.

7. Если осадок сразу не образуется, то, прежде чем сделать вывод об отсутствии Ca^{++}, следует смесь анализируемого раствора с реактивом оставить на несколько часов.

Реакция с гексацианоферратом (II) калия. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли кальция, прибавьте 5 капель буферной смеси ($NH_4OH + NH_4Cl$) и 2—3 капли насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. При кипячении полученной смеси выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте:

$$CaCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] + NH_4Cl \longrightarrow \downarrow CaKNH_4[Fe(CN)_6] + 3KCl$$

или в ионной форме:

$$Ca^{++} + K^+ + NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{=} \longrightarrow \downarrow CaKNH_4[Fe(CN)_6]$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию можно проводить в растворе при $pH < 7$, что соответствует слегка подкисленному уксусной кислотой раствору, либо при $pH > 7$, что соответствует слабоаммиачному раствору. Чувствительность этой реакции заметно увеличивается, если проводить ее при $pH > 7$.

2. Осаждение ведут при кипячении.

3. Раствор реактива должен быть концентрированным!

4. Осаждение в щелочной среде (при $pH > 7$) проводят в присутствии буферной смеси $NH_4Cl + NH_4OH$.

5. Прибавление 1 капли спирта способствует быстрому и полному выделению осадка.

6. Реакцию можно проводить в присутствии Sr^{++}, который в разбавленных растворах не образует осадка с $K_4[Fe(CN)_6]$; Ba^{++} должен быть предварительно отделен.

7. Если осаждение велось в аммиачной среде, то выпавший осадок следует попробовать растворить в уксусной кислоте. Осадок $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ нерастворим в CH_3COOH, а $SrCO_3$, который может выпасть в аммиачной среде вследствие загрязнения реактива карбонатом аммония, растворяется в уксусной кислоте. Отношение образовавшегося осадка к уксусной кислоте дает возможность отличать $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ от $SrCO_3$.

8. Соединения, окисляющие и разлагающие $K_4[Fe(CN)_6]$, должны отсутствовать.

Микрокристаллоскопическая реакция с серной кислотой. Поместите 1 каплю раствора хлорида кальция на предметное стекло, затем прибавьте 1 каплю разбавленной H_2SO_4 и слегка упарьте смесь на водяной бане. При этом образуются красивые характерные пучки игл — кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, легко различимые под микроскопом (рис. 44). Крупные кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ легко отличимы по форме от мелких кристаллов сульфатов бария и стронция.

При малом содержании в растворе Sr^{++} и Ba^{++} для контроля применяют реакцию, основанную на растворении $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в растворе сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ или в растворе тартрата натрия и последующей кристаллизации тартрата кальция $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ в виде

характерных призм (поверочная реакция). Сульфаты стронция и бария не образуют в этих условиях соответствующих кристаллических тартратов.

В присутствии большого количества Sr^{++} и Ba^{++} к анализируемому раствору добавляют 1 каплю разбавленной H_2SO_4. Полученную смесь сульфатов щелочноземельных металлов выпаривают досуха и сухой остаток нагревают с водой; $CaSO_4$, как наиболее легко растворимый в воде, переходит в раствор. При упаривании полученного раствора на предметном стекле выпадают кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

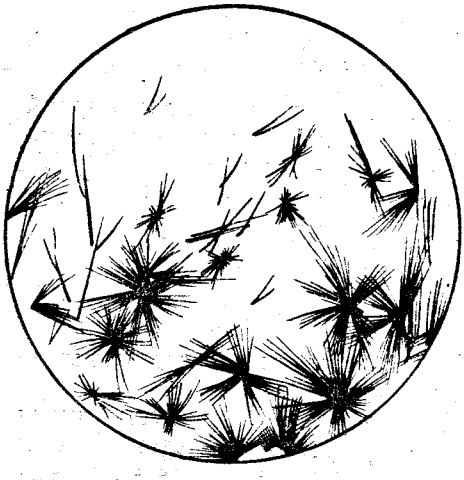
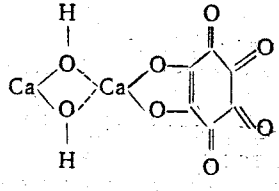


Рис. 44. Кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Капельная реакция с родизонатом натрия. Нейтральные растворы солей кальция не реагируют с родизонатом натрия $Na_2C_6O_6$ (отличие от Ba^{++} и Sr^{++}). В щелочном растворе Ca^{++} мгновенно образует с родизонатом осадок фиолетового цвета:



Поместите 1 каплю нейтрального или слабокислого исследуемого раствора на фарфоровую пластинку или листок фильтровальной бумаги. Добавьте 1 каплю свежеприготовленного 0,2%-ного раствора родизоната натрия и 1 каплю 0,5 н. раствора NaOH. В присутствии Ca^{++} появляется осадок фиолетового цвета.

Реакция более чувствительна, чем ранее описанные:

	Родизонат натрия	$K_4[Fe(CN)_6]$	$(NH_4)_2C_2O_4$
Открываемый минимум, *мкг*	1	25	100
Предельная концентрация	$1:5 \cdot 10^4$	$1:2 \cdot 10^3$	$1:6 \cdot 10^4$
Предельное разбавление	50 000	2000	60 000

Реакции мешают Sr^{++} и Ba^{++} (см. § 4 и 5). В присутствии ионов стронция и бария эту реакцию проводят иначе. С этой целью ионы щелочноземельных металлов переводят в сульфаты, которые по-разному взаимодействуют с родизонатом натрия, что можно представить следующим образом:

	Родизонат натрия	Родизонат натрия + NaOH
$CaSO_4$	−	+
$SrSO_4$	+	−
$BaSO_4$	−	−

Знак (+) означает, что данный сульфат может быть обнаружен в присутствии других. Это означает, что Ca^{++} в щелочной среде может быть открыт в присутствии Sr^{++} и Ba^{++}.

В этом случае испытание проводят в микротигле. 1 каплю испытуемого раствора выпаривают досуха, добавляют 0,5 *г* твердого $(NH_4)_2SO_4$,

нагревают и прокаливают до полного удаления солей аммония (до исчезновения белого дыма). Затем к охлажденному остатку добавляют 1 каплю родизоната натрия и 1 каплю разбавленного раствора NaOH. В присутствии $CaSO_4$ белый осадок постепенно окрашивается в фиолетовый цвет.

$SrSO_4$ в смеси с $BaSO_4$ и $CaSO_4$ может быть открыт тем же реактивом в нейтральном растворе (см. § 4).

Реакция окрашивания пламени (см. гл. III, § 8). Летучие соли кальция, внесенные в бесцветное пламя горелки, окрашивают его в кирпично-красный цвет.

§ 4. Обнаружение Sr^{++}-ионов

Реакция с серной кислотой, сульфатом аммония или гипсовой водой. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли стронция, например $SrCl_2$, и прибавьте несколько капель раствора $(NH_4)_2SO_4$ или H_2SO_4. При этом выпадает белый осадок:

$$SrCl_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow \downarrow SrSO_4 + 2NH_4Cl$$

или в ионной форме:

$$Sr^{++} + SO_4^{--} \longrightarrow \downarrow SrSO_4$$

Сульфат стронция $SrSO_4$ может осаждаться также при действии гипсовой воды на растворы, содержащие Sr^{++}.

Условия проведения реакции. 1. Концентрацию ионов водорода в растворе можно варьировать в широких пределах. Однако следует иметь в виду, что осадок $SrSO_4$ заметно растворяется в сильных кислотах.

2. Осаждение ведут насыщенным раствором сульфата аммония или насыщенным раствором гипсовой воды при нагревании.

3. Катионы, образующие с SO_4^{--} осадки малорастворимых сульфатов, должны отсутствовать, поэтому указанную реакцию открытия Sr^{++} применяют лишь после обнаружения и отделения Ba^{++}.

4. Присутствие Ca^{++} не мешает обнаружению Sr^{++} при помощи концентрированного раствора $(NH_4)_2SO_4$.

5. Осадок $SrSO_4$, как правило, выпадает не сразу. Если осадок $SrSO_4$ сразу после проведения реакции не выпадает, то реагирующей смеси дают постоять 5—6 *ч* и только после этого делают окончательный вывод.

Капельная реакция с родизонатом натрия. На фильтровальную бумагу поместите каплю нейтрального анализируемого раствора и затем каплю водного раствора родизоната натрия. При наличии Sr^{++} образуется красно-бурое пятно. Отсутствие пятна (при условии отсутствия катионов тяжелых металлов) служит доказательством, что Sr^{++} в растворе нет.

Родизонат натрия реагирует в нейтральных растворах с Ba^{++} также с образованием красно-бурого осадка, однако родизонат стронция растворяется на холоду в хлористоводородной кислоте, а родизонат бария превращается в ярко-красное соединение — гидрородизонат бария. Следовательно, этой реакцией можно пользоваться для обнаружения Sr^{++} и Ba^{++}, а также для обнаружения каждого из ионов в присутствии другого. Для этого полученное, как описано ранее, красно-бурое пятно смачивают хлористоводородной кислотой. Исчезновение окраски свидетельствует о присутствии только Sr^{++}. Если цвет пятна при подкислении превращается из красно-бурого в ярко-красный, это свидетельствует

о присутствии Ba^{++}, но не дает возможности сделать вывод о присутствии Sr^{++}.

Для обнаружения Sr^{++} в присутствии Ba^{++} последний переводят в хромат или сульфат бария, не реагирующие с родизонатом натрия. С этой целью листок фильтровальной бумаги пропитывают раствором K_2CrO_4. На бумагу помещают каплю исследуемого раствора (раствор не должен содержать других ионов, кроме катионов I и II аналитических групп). В присутствии Ba^{++} образуется хромат бария. Затем прибавляют 1 каплю раствора родизоната натрия. При наличии Sr^{++} появляется красно-бурое пятно или кольцо, окаймляющее пятно хромата бария. Реакция может быть рекомендована в тех случаях, когда есть сомнение в наличии ионов стронция, не всегда успешно обнаруживаемых при помощи $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии Ca^{++}.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

§ 5. Обнаружение Ba^{++}-ионов

Реакция с хроматом (или бихроматом) калия. Налейте в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли бария, например $BaCl_2$, и прибавьте несколько капель раствора K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$. Нагрейте пробирку на водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический осадок:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow \downarrow \mathbf{BaCrO_4} + 2KCl$$

или

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

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows \downarrow \mathbf{2BaCrO_4} + 2KCl + 2HCl$$

или

$$2Ba^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2BaCrO_4} + 2H^+$$

В присутствии ацетата натрия происходит количественное осаждение $BaCrO_4$ бихроматом калия.

Объясним, для какой цели при отделении Ba^{++} действием $K_2Cr_2O_7$ прибавляют ацетат натрия. Чтобы понять различие в действии растворимых хроматов и бихроматов, рассмотрим следующие равновесия, существующие в растворах этих реактивов:

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^- \qquad (а)$$

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + 2CrO_4^{--} \qquad (б)$$

или

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{--} + 2H^+$$

В водном растворе хромата концентрация CrO_4^{--} достаточно высока для того, чтобы в надлежащих условиях осадить хроматы бария и даже стронция из концентрированных растворов его солей. С повышением концентрации ионов водорода равновесие указанных реакций сдвигается в сторону образования $HCrO_4^-$ и $Cr_2O_7^{--}$. Хромат бария, однако, настолько плохо растворяется, что концентрация CrO_4^{--} в уксуснокислом растворе все же оказывается достаточной для его осаждения, но недостаточной для осаждения хроматов стронция и кальция.

Полному осаждению Ba^{++} в виде хромата мешает относительно большая концентрация ионов водорода, увеличивающаяся по мере связывания CrO_4^{--} в $BaCrO_4$.

Для того чтобы достигнуть полноты осаждения $BaCrO_4$, необходимо уменьшить концентрацию ионов водорода. Для этого добавляют

раствор ацетата натрия, который связывает ионы водорода, образуя молекулы слабодиссоциированной уксусной кислоты:

$$H^+ + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOH + Na^+$$

В результате получается буферная смесь, состоящая из уксусной кислоты и ее натриевой соли (см. гл. I, § 17).

Если реакцию проводят со смесью Ca^{++}, Sr^{++} и Ba^{++}, то в кислом растворе хроматы щелочноземельных металлов не осаждаются, но при добавлении ацетата натрия, вследствие сильного понижения концентрации ионов водорода, выпадает $BaCrO_4$.

Вычислим, при какой величине pH раствора растворяется $BaCrO_4$. Соединение считается практически нерастворимым, если величина его растворимости $P_{KtAn} = [Kt^{++}] = 10^{-4} - 10^{-5}$ *г-ион/л*.

Для осаждения $BaCrO_4$ при $[Ba^{++}] = 10^{-5}$ *г-ион/л* необходимо, чтобы

$$[CrO_4^{--}] = \frac{ПР_{BaCrO_4}}{[Ba^{++}]} = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-10}}{10^{-5}} = 2{,}3 \cdot 10^{-5}\ г\text{-}ион/л$$

Для реакции (а)

$$K = \frac{[HCrO_4^-]^2}{[Cr_2O_7^{--}]} = 2{,}3 \cdot 10^{-2} \qquad (1)$$

Для реакции (б)

$$K_{HCrO_4^-} = \frac{[H^+][CrO_4^{--}]}{[HCrO_4^-]} = 3{,}2 \cdot 10^{-7} \qquad (2)$$

откуда

$$[HCrO_4^-] = \frac{[H^+][CrO_4^{--}]}{3{,}2 \cdot 10^{-7}}$$

Подставляем это значение $[HCrO_4^-]$ в уравнение (1):

$$\frac{[H^+]^2[CrO_4^{--}]^2}{[Cr_2O_7^{--}]} = (3{,}2 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-2} = 2{,}35 \cdot 10^{-15}$$

откуда величина $[H^+]$ в 1 *М* растворе бихромата будет равна:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{2{,}35 \cdot 10^{-15}}{[CrO_4^{--}]^2}} = \frac{4{,}84 \cdot 10^{-8}}{[CrO_4^{--}]}$$

Но так как величина $[CrO_4^{--}]$ должна быть равна (см. выше) $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л*, то

$$[H^+] = \frac{4{,}84 \cdot 10^{-8}}{2{,}3 \cdot 10^{-5}} = 2{,}1 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л \quad \text{и} \quad pH = 2{,}68$$

Следовательно, хромат бария будет растворяться при pH = 2,68 и ниже. В ацетатной буферной смеси $[H^+] = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л* или pH = 4.74 при $C_{HAn} = C_{KtAn}$.

$[H^+]$ в 0,1 *М* CH_3COOH равняется $1{,}34 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л* или pH = 2,87. Это показывает, что $BaCrO_4$ не растворяется ни в уксусной кислоте, ни, тем более, в ацетатной буферной смеси.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в слабокислой среде (pH=3—5).

ТАБЛИЦА 12

Действие некоторых реактивов на катионы второй аналитической группы

Реактивы	Катионы		
	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
$NaOH$ или KOH	Белые осадки из концентрированных растворов $Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$ Заметно растворяются в воде *
NH_4OH	Осадков не образует **		
$(NH_4)_2CO_3$ Na_2CO_3 или K_2CO_3	Белые осадки **$CaCO_3$**	**$SrCO_3$**	**$BaCO_3$** Растворяются в минеральных и уксусной кислотах
K_2CrO_4		Желтые осадки **$SrCrO_4$** (из концентрированных растворов) Растворяется в минеральных и уксусной кислотах	**$BaCrO_4$** Растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте
$K_2Cr_2O_7$ (в присутствии CH_3COONa)			Желтый осадок **$BaCrO_4$**
Na_2HPO_4 при pH=5–6 при pH ⩾ 7	Белые осадки $CaHPO_4$ **$Ca_3(PO_4)_2$**	$SrHPO_4$ **$Sr_3(PO_4)_2$**	$BaHPO_4$ **$Ba_3(PO_4)_2$** Растворяются в минеральных и уксусной кислотах
$(NH_4)_2C_2O_4$	Белые осадки **CaC_2O_4**	**SrC_2O_4**	**BaC_2O_4** Не растворяются в уксусной кислоте Растворяются в минеральных кислотах
$K_4[Fe(CN)_6]$	Белый осадок **$CaK_2[Fe(CN)_6]$** Растворяется в минеральных кислотах		Белый осадок (из концентрированных растворов) **$BaK_2[Fe(CN_6)]$** Растворяется в минеральных кислотах
H_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$ (насыщенный раствор)	**$CaSO_4$** Заметно растворяется в воде и в растворе $(NH_4)_2SO_4$ (с образованием $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$)	Белые осадки **$SrSO_4$**	**$BaSO_4$** Не растворяются в разбавленных кислотах Растворяются в концентрированной H_2SO_4 с образованием бисульфатов

Продолжение табл. 12

Реактивы	Катионы		
	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
$CaSO_4$		$SrSO_4$	**$BaSO_4$**
$SrSO_4$			**$BaSO_4$**
NH_4F или NaF	Белые осадки		
	CaF_2	SrF_2	**BaF_2**
	Разлагаются при нагревании с концентрированной H_2SO_4 или $HClO_4$ с образованием HF		
Родизонат натрия	Фиолетовый осадок $CaC_6O_6 \cdot Ca(OH)_2$ (в щелочном растворе) Растворяется в HCl	Красно-бурые осадки	
		SrC_6O_6 Растворяется в HCl	**BaC_6O_6** При действии HCl образуется гидродизонат бария ярко-красного цвета

* Если щелочь загрязнена CO_3^{--}-ионами, то выпадают белые осадки карбонатов, растворимые только в кислотах.

** При стоянии на воздухе растворы мутнеют вследствие поглощения CO_2 и образования карбонатов. Если реактив содержит примеси карбоната, то осадок карбонатов II группы может выпасть сразу.

2. При осаждении Ba^{++} в кислой среде раствором бихромата калия рекомендуется добавлять ацетат натрия.

3. При осаждении Ba^{++} в нейтральной среде раствором хромата калия следует добавлять буферную смесь ($CH_3COOH + CH_3COONa$).

4. Осаждение ведут при нагревании, способствующем выделению в осадок $BaCrO_4$.

5. Катионы серебра, свинца, ртути, висмута, кадмия, олова, кобальта, никеля и других, образующие с хромат-ионами осадки, должны отсутствовать.

6. Вещества, восстанавливающие CrO_4^{--} до хрома (III), должны быть предварительно удалены.

Совместное осаждение (соосаждение) сульфатов бария и свинца. Сульфат свинца растворяется в уксуснокислом растворе ацетата аммония. При этом образуется комплексное соединение (см. гл. VIII, § 5):

$$2PbSO_4 + 2NH_4^+ + 2CH_3COO^- \rightleftarrows \mathbf{Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbSO_4} + 2NH_4^+ + SO_4^{--}$$

Если полученный раствор, который содержит свободные SO_4^{--}-ионы, смешать с раствором, содержащим Ba^{++}-ионы, то при этом наблюдается не только выделение осадка $BaSO_4$, но также и соосаждение $PbSO_4$. Эта реакция более чувствительна, чем реакция Ba^{++} с SO_4^{--}.

	H_2SO_4	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbSO_4$
Открываемый минимум, *мкг*	10	0,4
Предельная концентрация	$1 : 5 \cdot 10^3$	$1 : 1{,}25 \cdot 10^5$
Предельное разбавление . .	5000	125 000

Показательно, что сильноразбавленные растворы солей бария, которые не дают осадка с SO_4^{--}, реагируют с указанным реактивом с образованием $BaSO_4 + PbSO_4$. Реакции мешают катионы, образующие с сульфат-ионами осадки (Sr^{++}, Ca^{++}, $[Hg_2]^{++}$). Поэтому они должны быть предварительно отделены от Ba^{++}-ионов.

Капельная реакция с родизонатом натрия. Условия проведения реакции описаны в § 4.

Реакция окрашивания пламени. Бесцветное пламя окрашивается летучими солями бария в желто-зеленый цвет.

§ 6. Обзор действия реактивов на катионы второй аналитической группы

Результаты действия различных реактивов на катионы II аналитической группы приведены в табл. 12.

§ 7. Основы теории осаждения катионов второй аналитической группы групповым реактивом—карбонатом аммония

Равновесия в водном растворе $(NH_4)_2CO_3$. Осаждение карбонатов катионов II группы посредством группового реактива — $(NH_4)_2CO_3$ представляет собой важнейшую операцию качественного анализа.

Выделение осадков карбонатов начинается тогда, когда произведение концентраций ионов $[Kt^{++}][CO_3^{--}]$ превысит величину произведения растворимости данного карбоната $ПР_{KtCO_3}$.

Систему равновесий в водном растворе карбоната аммония можно представить в следующем виде:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 2NH_4^+ + CO_3^{--} \quad (1)$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+ \quad (2)$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O \quad (3)$$

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ \quad (4)$$

$$\text{или } NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

$$CO_3^{--} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \quad (5)$$

$$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \quad (6)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{--} + H_3O^- \quad (6а)$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2 \quad (7)$$

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftarrows NH_4{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \quad (8)$$

Карбамат аммония

$$NH_4{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \rightleftarrows NH_4^+ + \left(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2\right)^- \quad (9)$$

$$\left(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2\right)^- + HOH \rightleftarrows HOC\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{NH_2}{\diagdown}} + OH^- \quad (10)$$

Таким образом, в водном растворе карбоната аммония имеются: ионы водорода (гидроксония), ионы гидроксила и аммония, карбонат-,

гидрокарбонат- и карбамат-ионы, нейтральные молекулы аммиака, гидроокиси аммония, воды, двуокиси углерода и карбаминовой кислоты.

Расчет равновесных концентраций в растворе карбоната аммония. $(NH_4)_2CO_3$ как соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу.

1-я ступень гидролиза:

$$\underbrace{2NH_4^+ + CO_3^{--}}_{(NH_4)_2CO_3} + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + NH_4OH + HCO_3^- \qquad (a)$$

или, исключив ионы NH_4^+, не участвующие в реакции:

$$NH_4^+ + CO_3^{--} + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HCO_3^- \qquad (a_1)$$

2-я ступень гидролиза:

$$\underbrace{NH_4^+ + HCO_3^-}_{NH_4HCO_3} + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H_2CO_3$$

Вычисление степени гидролиза растворов солей многоосновных кислот производят, исходя из допущения, что гидролиз их протекает в основном по первой ступени. Это допущение основано на том, что первая константа гидролиза во много раз больше последующих констант гидролиза. Например, первая константа гидролиза карбоната аммония согласно уравнению (a_1):

$$\frac{[NH_4OH][HCO_3^-]}{[NH_4^+][CO_3^{--}]} = K[H_2O] = K'_{\text{гидр } (NH_4)_2CO_3} = \frac{K_W}{K_{NH_4OH}K_{HCO_3^-}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-11}}$$

т. е. значительно превышает вторую константу гидролиза:

$$\frac{[NH_4OH]\,[H_2CO_3]}{[NH_4^+][HCO_3^-]} = K\,[H_2O] = K''_{\text{гидр } (NH_4)_2CO_3} = \frac{K_W}{K_{NH_4OH}K_{H_2CO_3}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}13 \cdot 10^{-7}}$$

$K'_{\text{гидр } (NH_4)_2CO_3} > K''_{\text{гидр } (NH_4)_2HCO_3}$ во столько раз, во сколько раз $K_{H_2CO_3} > K_{HCO_3^-}$, т. е. приблизительно в 10 000 раз.

Поэтому второй ступенью гидролиза можно пренебречь, тогда степень гидролиза $(NH_4)_2CO_3$ может быть вычислена, как указано в гл. 1, § 20. Она составляет около 77%.

Концентрация CO_3^{--} в водном растворе карбоната аммония может быть вычислена следующим образом.

Обозначим через C_{KtAn} концентрацию исходной соли, через x — искомую концентрацию CO_3^{--}-ионов, не подвергшихся гидролизу. Концентрация ионов аммония исходной соли равняется удвоенной концентрации $(NH_4)_2CO_3$, т. е. $2C_{KtAn}$, так как при электролитической диссоциации 1 *моль* $(NH_4)_2CO_3$ образуется удвоенное количество ионов аммония, т. е. 2 *г-иона* NH_4^+.

В процессе гидролиза часть NH_4^+-ионов связывается с ионами гидроксила в виде слабого основания NH_4OH, а часть CO_3^{--}-ионов связывается с ионами водорода в виде слабой кислоты HCO_3^-. Поэтому

концентрации NH_4^+- и CO_3^{--}-ионов уменьшаются и становятся по достижении равновесия равными следующим величинам:

$$[NH_4^+] = 2C_{(NH_4)_2CO_3} - [NH_4OH]$$

$$[CO_3^{--}] = C_{(NH_4)_2CO_3} - [HCO_3^-] = x$$

Согласно уравнению первой ступени гидролиза:

$$[NH_4OH] = [HCO_3^-] = C_{(NH_4)_2CO_3} - x$$

Поэтому можем написать:

$$[NH_4^+] = 2C_{(NH_4)_2CO_3} - (C_{(NH_4)_2CO_3} - x) = C_{(NH_4)_2CO_3} + x$$

Теперь уравнение (a_1) можно представить в следующем виде:

$$\underbrace{NH_4^+}_{C_{(NH_4)_2CO_3}+x} + CO_3^{--} + HOH \rightleftarrows \underbrace{NH_4OH}_{C_{(NH_4)_2CO_3}-x} + \underbrace{HCO_3^-}_{C_{(NH_4)_2CO_3}-x}$$

Подставив значения равновесных концентраций в уравнение, выражающее первую константу гидролиза, можем вычислить, чему равняется концентрация CO_3^{--} в растворе карбоната аммония.

Предположим, что требуется вычислить концентрацию CO_3^{--} для 1 *М* раствора $(NH_4)_2CO_3$, тогда:

$$\frac{[NH_4OH][HCO_3^-]}{[NH_4^+][CO_3^{--}]} = K'_{\text{гидр}} = \frac{(1-x)(1-x)}{(1+x)x} = \frac{10^{-14}}{1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-11}} = 11{,}8$$

Раскрыв скобки, можно представить приведенное равенство в виде полного квадратного уравнения:

$$10{,}8x^2 + 13{,}8x - 1 = 0$$

Решив это уравнение, найдем, чему равняется $[CO_3^{--}]$ в 1 *М* растворе $(NH_4)_2CO_3$:

$$[CO_3^{--}] = x = \frac{-13{,}8 \pm \sqrt{13{,}8^2 + 4 \cdot 10{,}8 \cdot 1}}{2 \cdot 10{,}8} = 6{,}85 \cdot 10^{-2}\ \textit{г-ион/л}$$

Следовательно, в 1 *М* растворе $(NH_4)_2CO_3$ равновесная концентрация CO_3^{--}-ионов, не подвергшихся гидролизу, равна $x = 6{,}85 \cdot 10^{-2}$ *г-ион/л*; $[NH_4OH] = 1 - x = 1 - 6{,}85 \cdot 10^{-2} = 9{,}3 \cdot 10^{-1}$ *моль/л*; $[HCO_3^-] = [NH_4OH] = 9{,}3 \cdot 10^{-1}$ *г-ион/л*; $[NH_4^+] = 1 + x = 1 + 6{,}85 \cdot 10^{-2} = 1{,}07$ *г-ион/л*.

Подставив значение $[NH_4^+]$ и $[NH_4OH]$ в уравнение, выражающее константу электролитической диссоциации NH_4OH, найдем, чему равняется $[OH^-]$ в водном 1 *М* растворе $(NH_4)_2CO_3$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{NH_4OH} = \frac{1{,}07[OH^-]}{9{,}3 \cdot 10^{-1}} = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$$

откуда

$$[OH^-] = \frac{1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 9{,}3 \cdot 10^{-1}}{1{,}07} = 1{,}57 \cdot 10^{-5}\ \textit{г-ион/л}$$

$$pOH = 4{,}78; \qquad pH = 14 - 4{,}78 = 9{,}22$$

Следовательно, реакция водного раствора $(NH_4)_2CO_3$ слабощелочная. При прибавлении небольших количеств кислоты к раствору карбоната аммония пойдут реакции:

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

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

т. е. *гидролиз усиливается*, pH *раствора и* $[CO_3^{--}]$ *уменьшаются*. При прибавлении больших количеств сильной кислоты к карбонату аммония он будет разлагаться с образованием H_2O и CO_2.

При прибавлении небольших количеств щелочи к раствору карбоната аммония пойдут реакции:

$$H_2CO_3 + OH^- \longrightarrow H_2O + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + OH^- \longrightarrow H_2O + CO_3^{--}$$

т. е. *гидролиз тормозится*, pH *раствора и* $[CO_3^{--}]$ *увеличиваются*. При прибавлении значительных количеств сильного основания карбонат аммония начнет разлагаться с образованием аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Разложение усиливается при нагревании раствора.

Для поддержания pH раствора карбоната аммония на требуемом уровне к нему добавляют буферную смесь, состоящую из NH_4OH + + NH_4Cl.

Влияние примесей. Следует иметь в виду, что кристаллический карбонат аммония в процессе его хранения разлагается с образованием бикарбоната и карбамата аммония согласно следующим уравнениям:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows NH_3\uparrow + NH_4HCO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows NH_4OC(=O)-NH_2 + H_2O$$

Вследствие этого долго хранившийся карбонат аммония содержит значительные количества бикарбоната и карбамата аммония.

Загрязнение карбоната аммония большим количеством бикарбоната и карбамата может привести к частичной или полной потере Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, так как бикарбонаты и карбаматы этих элементов растворимы в воде.

Разложению образуемых бикарбонатов и карбаматов способствует нагревание:

$$Sr(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} \downarrow SrCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Sr(NH_2CO_2)_2 + H_2O \xrightarrow{t} \downarrow SrCO_3 + 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow$$

Кроме того, при нагревании осадок карбонатов из аморфного переходит в кристаллический. Поэтому осаждение карбонатов следует проводить при нагревании.

Однако очень сильное нагревание ведет к повышению растворимости карбонатов II группы в растворах солей аммония, что может явиться источником ошибок.

Влияние бикарбоната можно устранить прибавлением в раствор NH_4OH, так как при этом бикарбонат превращается в карбонат. В качестве предупредительной меры против образования бикарбонатов при приготовлении раствора реактива $(NH_4)_2CO_3$ вместо воды применяют 6 н. раствор NH_4OH:

$$NH_4HCO_3 + NH_4OH \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

Для удержания в растворе ионов магния, которые при известных условиях могут выпасть в осадок в виде основной соли $Mg_2(OH)_2CO_3$ (см. гл. IV, § 2), к раствору следует добавить NH_4Cl. Однако необходимо иметь в виду, что карбонаты кальция, стронция и бария заметно растворимы в растворах аммонийных солей сильных кислот. Поэтому

при осаждении карбонатов к раствору добавляют буферную смесь, состоящую из NH_4Cl и NH_4OH, которая поддерживает значение pH равным 9—9,2 (см. гл. I, § 17).

Если же испытуемый раствор содержит значительные количества аммония, то их следует предварительно удалить выпариванием с последующим прокаливанием остатка или кипячением со щелочами (см. гл. IV, § 4). Таким образом, для того чтобы получить кристаллические, хорошо отделимые осадки и быть уверенным в полноте их осаждения и в чистоте полученного осадка, осаждение карбонатов щелочноземельных металлов следует вести в определенных условиях.

1. Проводить осаждение рекомендуется из горячих растворов (60—70° С), но не выше 80° С.

2. Среда раствора должна быть щелочной, так как повышение концентрации ионов водорода способствует увеличению растворимости карбонатов.

3. Проводить осаждение карбонатов следует в присутствии буферной смеси $NH_4Cl + NH_4OH$; при $pH = 9 - 9{,}2$. При $pH < 9$ полноты осаждения карбонатов катионов II группы не достигается; при $pH > 9{,}2$ частично выпадает осадок оксикарбоната или карбоната магния.

4. Для осаждения карбонатов нужно применять свежеприготовленный $(NH_4)_2CO_3$. Для достижения полноты осаждения необходимо добавить реактив в избытке.

Выясним, почему в случае добавления аммиачной буферной смеси к $(NH_4)_2CO_3$ в осадок выпадают только карбонаты бария, стронция и кальция и не выпадает карбонат магния.

Для осаждения карбонатов щелочноземельных металлов необходимо создать такую концентрацию CO_3^{--}-ионов, чтобы ионное произведение $[Kt^{++}][CO_3^{--}]$ в начале осаждения превышало произведение растворимости осаждаемого карбоната. Должны соблюдаться следующие соотношения:

$$[Ba^{++}][CO_3^{--}] > ПР_{BaCO_3} \qquad (4{,}93 \cdot 10^{-9})$$

$$[Sr^{++}][CO_3^{--}] > ПР_{SrCO_3} \qquad (9{,}42 \cdot 10^{-10})$$

$$[Ca^{++}][CO_3^{--}] > ПР_{CaCO_3} \qquad (1{,}7 \cdot 10^{-8})$$

$$[Mg^{++}][CO_3^{--}] > ПР_{MgCO_3} \qquad (1{,}0 \cdot 10^{-5})$$

Соединение считается практически нерастворимым, если величина его растворимости $P_{KtAn} = [Kt^{++}] = 10^{-4} - 10^{-5}$ *моль/л*, поэтому для полноты осаждения карбонатов II аналитической группы необходимо, чтобы $[CO_3^{--}]$ к концу осаждения составляла следующую величину:

для ионов бария

$$[CO_3^{--}] = \frac{ПР_{BaCO_3}}{[Ba^{++}]} = \frac{4{,}93 \cdot 10^{-9}}{10^{-5}} = 4{,}93 \cdot 10^{-4}\ \textit{г-ион/л}$$

для ионов стронция

$$[CO_3^{--}] = \frac{ПР_{SrCO_3}}{[Sr^{++}]} = \frac{9{,}42 \cdot 10^{-10}}{10^{-5}} = 9{,}42 \cdot 10^{-5}\ \textit{г-ион/л}$$

для ионов кальция

$$[CO_3^{--}] = \frac{ПР_{CaCO_3}}{[Ca^{++}]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-8}}{10^{-5}} = 1{,}7 \cdot 10^{-3}\ \textit{г-ион/л}$$

В 0,1 *М* и 1 *М* растворах карбоната аммония $[CO_3^{--}]$ равняется соответственно $6{,}85 \cdot 10^{-3}$ и $6{,}85 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, т. е. вполне достаточна для полного осаждения $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $CaCO_3$.

Согласно уравнению (37) (см. гл. I, § 26):

$$P_{KtCO_3} = \sqrt{ПР_{KtCO_3}}$$

Растворимость карбонатов щелочноземельных металлов, вычисленная согласно этому уравнению, равна $P_{BaCO_3} = 7 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; $P_{SrCO_3} = 3{,}1 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; $P_{CaCO_3} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*; $P_{MgCO_3} = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Следовательно, наиболее растворимым является $MgCO_3$. Так как $P_{MgCO_3} = [Mg^{++}] = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, то, следовательно, для начала выделения осадка $MgCO_3$ необходимо, чтобы $[CO_3^{--}]$ превышала $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*. В 0,1 *М* и 1 *М* растворах $(NH_4)_2CO_3$, как было показано выше, $[CO_3^{--}]$ соответственно равны: $6{,}85 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* и $6{,}85 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, т. е. немного больше $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Это означает, что для начала осаждения $MgCO_3$ в 0,1 *М* и 1 *М* растворах $(NH_4)_2CO_3$ $[CO_3^{--}]$ достаточна, но полноты осаждения не достигается, так как по мере осаждения $[Mg^{++}]$ становится меньше $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*. Поэтому $[CO_3^{--}]$ должна соответственно возрастать, а она в процессе осаждения $MgCO_3$, наоборот, падает.

Поэтому осаждение $MgCO_3$ не является количественным, а при высокой концентрации солей аммония в исходном растворе, сильно уменьшающих pH раствора, осадок $MgCO_3$ вообще не образуется. Наличие в растворе равных концентраций $NH_4OH + NH_4Cl$ обусловливает определенную среду (см. гл. I, § 17):

$$[OH^-] = K_{NH_4OH} \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}} = 1{,}81 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$pOH = 5 - \lg 1{,}81 = 5 - 0{,}26 = 4{,}74$$

откуда

$$pH = 14 - 4{,}74 = 9{,}26 < 10$$

Осаждение же $MgCO_3$ достигается при $pH > 10$.

Таким образом, количественное (полное) осаждение карбонатов катионов II аналитической группы достигается при соблюдении определенного значения pH раствора. Величина же pH раствора в данном случае главным образом обусловливается состоянием динамических равновесий, выражаемых уравнениями реакций 2 и 5 (см. стр. 202), т. е. концентрацией ионов аммония и карбонат-ионов.

Чем ниже концентрация ионов аммония и чем выше концентрация карбонат-ионов тем, больше равновесия (уравнения 5, 6, 10) *сдвигаются в сторону образования свободных ионов гидроксила.*

В случае высокой концентрации солей аммония, обусловливаемой добавлением в раствор NH_4Cl, концентрация ионов гидроксила уменьшается, а ионов водорода увеличивается. Другими словами, добавление в смесь NH_4OH приводит к увеличению величины pH, а добавление солей аммония к уменьшению значения pH.

Подставив в уравнение, выражающее произведение растворимости карбоната, значение $[Kt^{++}]$, равное 10^{-5} *г-ион/л* и $[CO_3^{--}]$, равное $6{,}85 \cdot 10^{-3}$ или $6{,}85 \cdot 10^{-2} \sim 10^{-1}$ *г-ион/л* [соответствующие 0,1 и 1 *М* растворам $(NH_4)_2CO_3$] получим:

$$10^{-5} \cdot 10^{-1} = ПР_{KtCO_3} = 10^{-6} \quad \text{или} \quad pПР_{KtCO_3} = 6$$

Отсюда можно сделать вывод, что 0,1 *М и* 1 *М растворы карбоната аммония полностью осаждают бинарные карбонаты* (*типа* $KtCO_3$), *для которых* $ПР_{KtCO_3} \leqslant 10^{-6}$ или $рПР \geqslant 6$.

Так как $ПР_{MgCO_3} > 10^{-6}$ и $рПР_{MgCO_3} < 6$, то согласно приведенному правилу нельзя достичь полноты осаждения его карбонатом аммония.

Для достижения полноты осаждения карбонатов необходимо брать умеренный избыток раствора осадителя и дать осадку немного постоять. Для проверки полноты осаждения небольшую порцию фильтрата дополнительно обрабатывают каплей раствора $(NH_4)_2CO_3$ и наблюдают, не образуется ли вновь осадок. Если осадок не выпадает, то осаждение полное. В случае образования осадка к анализируемому раствору добавляют дополнительное количество раствора $(NH_4)_2CO_3$ и повторяют указанные операции до тех пор, пока не будет достигнута полнота осаждения.

§ 8. Систематический ход анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп

(NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++})

Предварительные испытания. В отдельных небольших порциях исследуемого раствора проводят предварительные испытания, предшествующие систематическому ходу анализа:

1) определяют реакцию среды, устанавливают pH раствора (см. гл. III, § 16) и проверяют присутствие в растворе NH_4^+-ионов;

2) действием $(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + NH_4Cl$ устанавливают присутствие катионов II аналитической группы, образующих осадок карбонатов.

Ход анализа

Вариант 1

1. Осаждение карбонатов бария, стронция, кальция и магния и обнаружение NH_4^+. Для осаждения карбонатов катионов II аналитической группы возьмите две порции по 5 капель анализируемого раствора и обработайте при кипячении до *исчезновения аммиака*: первую порцию карбонатом натрия, вторую — карбонатом калия. Выделяющийся аммиак указывает на наличие в растворе NH_4^+. В присутствии Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} и Mg^{++} выпадает осадок.

Центрифугируйте каждую пробу отдельно.

2. Обнаружение K^+. В растворе, полученном после осаждения карбонатов катионов II группы и магния раствором Na_2CO_3, проведите реакцию обнаружения K^+ при помощи $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (см. гл. IV, § 5).

3. Обнаружение Na^+. В фильтрате, полученном после осаждения карбонатов раствором K_2CO_3, выполните реакцию на Na^+ с помощью уранилацетата (см. гл. IV, § 10).

4. Растворение карбонатов катионов II группы и магния. Оба осадка карбонатов, полученные осаждением Na_2CO_3 и K_2CO_3, анализируют совместно (табл. 13).

Осадки $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ и $Mg_2(OH)_2CO_3$ промойте дистиллированной водой и растворите при нагревании в уксусной кислоте. Растворение карбонатов в кислоте сопровождается энергичным выделением двуокиси углерода.

ТАБЛИЦА 13

Схема хода анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп

Вариант 1

Операции	Реактивы	Катионы Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Na^+, K^+, NH_4^+		
Осаждение карбонатов и обнаружение NH_4^+ (первая проба)	Na_2CO_3 (при нагревании)	Осадок 1 **$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $Mg_2(OH)_2CO_3$**	Раствор 1 Na^+, K^+	Выделение газа **NH_3** Характерный запах
Обнаружение K^+ (раствор 1)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (в уксуснокислой среде)		Желтый кристаллический осадок **$K_2Na[Co(NO_2)_6]$**	
Осаждение карбонатов (вторая проба)	K_2CO_3 (при нагревании)	Осадок 1а **$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $Mg_2(OH)_2CO_3$**	Раствор 1а Na^+, K^+	Выделение газа **NH_3** Характерный запах
Обнаружение Na^+ (раствор 1а)	$UO_2(CH_3COO)_2$ (уранилацетат; в уксуснокислой среде)		Зеленовато-желтый кристаллический осадок **$UO_2Na(CH_3COO)_3$**	
Растворение карбонатов (осадок 1 и 1а)	CH_3COOH (при нагревании)	Раствор 2 Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}		Выделение CO_2
Обнаружение и отделение Ba^{++} (раствор 2)	K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$ + $+CH_3COONa$	Желтый кристаллический осадок **$BaCrO_4$**	Раствор 3* Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}	
Обнаружение и отделение Sr^{++} (раствор 3)	$(NH_4)_2SO_4$ (концентрированный раствор, при нагревании)	Белый кристаллический осадок **$SrSO_4$**	Раствор 4 $[Ca(SO_4)_2]^{--}$, Mg^{++}	
Обнаружение и отделение Ca^{++} (раствор 4)	$(NH_4)_2C_2O_4$ + $+CH_3COOH$		Белый кристаллический осадок **CaC_2O_4**	Раствор 5 Mg^{++}
Обнаружение Mg^{++} (раствор 5)	Na_2HPO_4 + $+NH_4OH$ + $+NH_4Cl$			Белый осадок **$MgNH_4PO_4$**

* Иногда после отделения $BaCrO_4$ ионы кальция и стронция отделяют вновь в виде карбонатов и после растворения в уксусной кислоте приступают к их обнаружению. В этом случае: 1) соли кальция и стронция получаются в более концентрированном растворе; 2) раствор обесцвечивается и поэтому легче наблюдать образование последующих осадков; 3) исключается возможность окисления оксалата аммония бихроматом.

Обнаружение и отделение Ba^{++}. К отдельной пробе полученного раствора прибавьте K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$; в присутствии Ba^{++} образуется желтый осадок $BaCrO_4$ (см. § 5). К остальной порции уксуснокислого раствора прибавьте 1—2 капли раствора ацетата натрия; смесь нагрейте на кипящей водяной бане и добавьте 2—3 капли $K_2Cr_2O_7$ (проверка на полноту осаждения). Выпавший желтый осадок $BaCrO_4$ отделите центрифугированием.

В отсутствие Ba^{++} указанную операцию осаждения при помощи $K_2Cr_2O_7$ опускают.

Обнаружение и отделение Sr^{++}. К отдельной пробе центрифугата прибавьте насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$ или $CaSO_4$. Если в растворе присутствует Sr^{++}, то образуется белый осадок $SrSO_4$ (см. § 4). Тогда прибавьте ко всему центрифугату 3—5 капель насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ и нагрейте. Осадок $SrSO_4$ отделите центрифугированием.

В отсутствие Sr^{++} указанную операцию осаждения при помощи $(NH_4)_2SO_4$ опускают.

Обнаружение и отделение Ca^{++}. К отдельной пробе вновь полученного центрифугата прибавьте $(NH_4)_2C_2O_4$. В присутствии Ca^{++} тотчас же образуется белый осадок CaC_2O_4, нерастворимый в уксусной кислоте (см. § 3).

Если присутствует Ca^{++}, прибавьте ко всей порции центрифугата 2—3 капли $(NH_4)_2C_2O_4$. Осадок отделите центрифугированием.

В отсутствие Ca^{++} операцию осаждения при помощи $(NH_4)_2C_2O_4$ опускают.

Обнаружение Mg^{++}. Полученный центрифугат обработайте смесью $NH_4OH + NH_4Cl + Na_2HPO_4$. При наличии Mg^{++} выделяется белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$.

5. Дополнительные поверочные реакции. Для проверки полученных результатов анализа рекомендуется проделать следующие дополнительные поверочные реакции:

1) для обнаружения Ba^{++} — образование нерастворимого в HCl белого осадка $BaSO_4$, капельную реакцию с родизонатом и окрашивание пламени в желто-зеленый цвет (см. § 5);

2) для обнаружения Sr^{++} — капельную реакцию с родизонатом и окрашивание пламени в карминово-красный цвет (см. § 4);

3) для обнаружения Ca^{++} — реакцию с гексацианоферратом (II) калия, микрокристаллоскопическую реакцию с серной кислотой, капельную реакцию с родизонатом и реакцию окрашивания пламени в кирпично-красный цвет (см. § 3);

4) для открытия Mg^{++} — микрокристаллоскопическую реакцию с Na_2HPO_4, капельную реакцию Н. А. Тананаева и реакции с гипоиодитом и оксихинолином (см. гл. IV, § 11).

Схема анализа смеси катионов I и II аналитических групп (вариант 1) представлена в табл. 13.

Вариант 2

Систематический анализ начинают с осаждения карбонатов катионов II группы при помощи $(NH_4)_2CO_3$. Для этого к 5 каплям анализируемой пробы прибавляют (до щелочной реакции) разбавленный раствор NH_4OH и несколько капель раствора NH_4Cl. Полученную смесь нагревают до 60—70° С на водяной бане и добавляют 5—10 капель раствора $(NH_4)_2CO_3$ (до полного осаждения карбонатов). Смесь снова нагревают до 60—70° С и осадку дают постоять 15—30 *мин*. При этом

ТАБЛИЦА 14

Схема хода анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп

Вариант 2

Операции	Реактивы	Катионы Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}			
Открытие NH_4^{+} (отдельная проба)	NaOH или KOH (при нагревании)	Осадок: $Mg(OH)_2$ и частично $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$		Раствор Na^{+}, K^{+} (Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++})	Выделение газа **NH_3** Характерный запах
Осаждение карбонатов	$NH_4OH + NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3$	Осадок 1 **$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$**		Раствор 1* Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}	
Растворение карбонатов (осадок 1)	CH_3COOH (при нагревании)	Раствор 2 Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}			
Обнаружение и отделение Ba^{++} (раствор 2)	K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$ + $+CH_3COONa$	Осадок 2 Желтые кристаллы **$BaCrO_4$**	Раствор 3 Sr^{++}, Ca^{++} и избыток K_2CrO_4		
Осаждение $CaCO_3$, $SrCO_3$ (раствор 3)	Na_2CO_3 или K_2CO_3		Осадок 3 **$SrCO_3$, $CaCO_3$**		
Растворение карбонатов (осадок 3)	CH_3COOH		Раствор 3а Sr^{++}, Ca^{++}		
Обнаружение и отделение Sr^{++} (раствор 3а)	$(NH_4)_2SO_4$ (концентрированный раствор при нагревании)		Белые кристаллы **$SrSO_4$**	Раствор 4 $[Ca(SO_4)_2]^{--}$	
Обнаружение Ca^{++} (раствор 4)	$(NH_4)_2C_2O_4$			Белые кристаллы **CaC_2O_4**	

* Раствор 1 анализируют, как указано в гл. IV, § 14. Разумеется, при этом вновь открывать NH_4^{+} не нужно. Следует начинать анализ с удаления имеющихся в растворе NH_4^{+} и Mg^{++}.

осаждаются $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $CaCO_3$ (осадок 1). В растворе остаются: Mg^{++}, Na^+, K^+, NH_4^+, (раствор 1).

После осаждения карбонатов катионов II аналитической группы, как и во всех последующих операциях осаждения, проверяют полноту осаждения карбонатов, т. е. убеждаются в том, достаточно ли прибавлено осадителя. Осадок карбонатов кальция, стронция и бария отделяют путем центрифугирования.

1. Анализ смеси катионов второй аналитической группы. Осадок карбонатов катионов II группы промывают промывной жидкостью, содержащей аммиак, хлорид и карбонат аммония, и растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты. Уксуснокислый раствор, содержащий Ba^{++}, Sr^{++} и Ca^{++}, анализируют, как описано в первом варианте.

2. Анализ смеси катионов первой аналитической группы. Центрифугат после отделения карбонатов катионов II группы анализируют, как указано при анализе катионов I аналитической группы (см. гл. IV, § 14).

Схема анализа смеси катионов I и II аналитических групп (вариант 2) представлена в табл. 14.

§ 9. Систематический ход анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп в присутствии SO_4^{--}-ионов

Если анализируемая смесь содержит осадок, то это может быть обусловлено наличием нерастворимых в воде соединений катионов I или II аналитических групп. Все эти соединения, за исключением сульфатов и фторидов бария, стронция и кальция, растворимы в уксусной кислоте или разбавленной соляной кислоте.

Образование указанных осадков обусловливается наличием в анализируемом растворе анионов: CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$, SO_4^{--}, PO_4^{---} и других, с которыми катионы II группы и ионы магния образуют нерастворимые в воде соединения.

Систематический ход анализа в присутствии перечисленных анионов сильно осложняется. Здесь будет рассмотрен анализ смеси катионов I и II групп в присутствии SO_4^{--}-ионов.

Если в анализируемой смеси присутствуют SO_4^{--}, то Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} могут находиться в осадке в виде нерастворимых в воде и кислотах сульфатов. В этом случае сульфаты катионов II группы предварительно переводят в карбонаты, что достигается двумя способами:

1) сплавлением осадка со смесью твердых Na_2CO_3 и K_2CO_3;

2) трех-, четырехкратной обработкой осадка сульфатов концентрированным раствором Na_2CO_3.

Перевод в растворимое состояние нерастворимых в воде и неразлагаемых кислотами соединений при помощи концентрированного раствора карбоната натрия или калия называют «содовой вытяжкой». Это название неточное, так как содой называют технический продукт, содержащий наряду с карбонатом натрия многие другие примеси. Обработку же нерастворимых соединений производят не содой, а карбонатом натрия марки х. ч.

Перевод сульфатов в карбонаты. Способ 1. К 10 каплям анализируемой смеси прибавьте несколько капель 6 н. раствора H_2SO_4 и несколько миллилитров 96%-ного этилового спирта. Этим путем достигается полнота осаждения сульфатов катионов II группы. Осадок отделите от раствора центрифугированием или фильтрованием и промойте спиртом (фильтрат используйте для обнаружения катионов I группы).

Осадок сульфатов перенесите в фарфоровую чашку, в фарфоровый или платиновый тигель и сплавьте с десятикратным количеством смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3.

При этом происходит превращение сульфатов в карбонаты

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow \downarrow BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Полученный плав многократно обработайте при кипячении дистиллированной водой и после каждой обработки сливайте раствор с осадка. Обработку водой повторите несколько раз, пока полностью не растворится образовавшийся сульфат натрия и избыток карбонатов натрия и калия. Полноту выщелачивания плава проверяют добавлением к сливаемой жидкости подкисленного раствора $BaCl_2$ (образуется белый осадок $BaSO_4$). Выщелачивание заканчивают, когда осадок $BaSO_4$ больше не образуется.

Полученный осадок карбонатов растворите в уксусной кислоте и исследуйте обычным путем на присутствие катионов II аналитической группы.

При наличии малого количества сульфатов осадок смешайте с трех-, четырехкратным количеством смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3 и сплавьте в ушке платиновой или нихромовой проволоки. Полученный плав поместите в пробирку с водой и нагревайте до тех пор, пока плав не размельчится. Остаток промойте водой и растворите в уксусной кислоте. Дальнейший ход анализа смеси катионов II группы описан в § 8.

Способ 2. Если нет уверенности в полноте осаждения сульфатов катионов II группы, то перевести сульфаты в карбонаты можно следующим путем. Не отделяя осадка сульфатов, поместите анализируемую смесь в фарфоровую чашку, добавьте в нее двух-, трехкратный объем концентрированного раствора Na_2CO_3 и нагрейте смесь до кипения. Кипячение продолжайте 20—30 *мин.* При этом просходит частичное превращение сульфатов в карбонаты:

$$BaSO_4 + CO_3^{--} \rightleftarrows BaCO_3 + SO_4^{--}$$

Затем слейте жидкость с остатка. При этом удаляются образующиеся в результате обменной реакции SO_4^{--}-ионы, присутствие которых в растворе способствует смещению равновесия в сторону образования $BaSO_4$. Осадок обработайте 3—4 раза концентрированным раствором Na_2CO_3. После каждой обработки сливайте жидкость с осадка. При этом наряду с образованием карбонатов катионов II группы происходит осаждение ионов магния в виде $Mg_2(OH)_2CO_3$. После трех-, четырехкратной обработки Na_2CO_3 сульфаты целиком превращаются в карбонаты. Образовавшийся осадок карбонатов катионов II группы отфильтруйте и тщательно промойте водой, к которой предварительно добавлено немного Na_2CO_3. Осадок на фильтре промывайте до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать в хлористоводородном растворе осадок с $BaCl_2$, что указывает на полное отсутствие SO_4^{--} в растворе. Затем осадок растворите в уксусной кислоте и полученный раствор исследуйте на присутствие ионов магния и катионов II аналитической группы (см. § 8).

§ 10. Теоретические основы перевода сульфатов катионов второй аналитической группы в карбонаты

Растворимость сульфатов бария, стронция и кальция в воде незначительна. Наиболее растворим сульфат кальция. Растворимость сульфата бария в воде при 25° С составляет приблизительно 2,5 *мг/л*, или 1 вес. ч. на 400 000 частей воды. Тем не менее этого количества сульфата бария достаточно, чтобы при добавлении концентрированного раствора Na_2CO_3 из насыщенного раствора сульфата бария выпал осадок

$BaCO_3$. При этом понижается концентрация Ba^{++}, находящегося в растворе. Вследствие нарушения состояния динамического равновесия, устанавливающегося в насыщенном растворе между осадком и раствором соли, растворяется новая часть осадка $BaSO_4$, которая под влиянием Na_2CO_3 снова переходит в $BaCO_3$.

Вследствие указанных процессов при кипячении нерастворимых в воде сульфатов с концентрированным раствором Na_2CO_3 происходит обменное разложение между растворенной частью сульфатов и Na_2CO_3 по схеме:

$$\underset{\text{осадок}}{BaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Ba^{++} + SO_4^{--}} \xrightleftharpoons{Na_2CO_3} \underset{\text{осадок}}{BaCO_3} + \underset{\text{раствор}}{2Na^+ + SO_4^{--}}$$

Подвижное равновесие, выраженное приведенной схемой, практически зависит от соотношений концентраций CO_3^{--} и SO_4^{--} в растворе, обусловливающих обратимость рассматриваемого процесса. Чем больше концентрация CO_3^{--} и меньше концентрация SO_4^{--}, тем сильнее (по закону действия масс) равновесие сдвигается вправо, т. е. в сторону превращения сульфата в карбонат.

Превращение сульфатов стронция и кальция в карбонаты происходит быстрее, чем превращение сульфата бария в карбонат бария. Только многократным повторением указанной выше операции достигается полный перевод $BaSO_4$ в $BaCO_3$.

Это объясняется тем, что легче всех других сульфатов щелочноземельных металлов растворяется сульфат кальция, так как равновесная концентрация ионов кальция в насыщенном растворе $CaSO_4$ равна $[Ca^{++}] = \sqrt{ПР_{CaSO_4}} = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, т. е. больше соответствующих концентраций катионов стронция и бария, $SrSO_4$ растворяется лучше, чем $BaSO_4$. Кроме того, если сопоставить растворимости карбонатов и сульфатов бария, стронция и кальция, то нетрудно заметить, что $CaSO_4$ и $SrSO_4$ должны легче переходить в карбонаты, так как их растворимость больше растворимости соответствующих карбонатов.

Произведения растворимости карбонатов и сульфатов катионов II аналитической группы имеют следующие значения:

$$ПР_{CaCO_3} = 1{,}7 \cdot 10^{-8} \qquad ПР_{CaSO_4} = 6{,}26 \cdot 10^{-5}$$
$$ПР_{SrCO_3} = 9{,}42 \cdot 10^{-10} \qquad ПР_{SrSO_4} = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$$
$$ПР_{BaCO_3} = 4{,}93 \cdot 10^{-9} \qquad ПР_{BaSO_4} = 9{,}9 \cdot 10^{-11}$$

Сопоставляя величины произведений растворимости сульфата и карбоната бария, мы видим, что $BaSO_4$ является наименее растворимым соединением. Поэтому перевод $BaSO_4$ в $BaCO_3$ требует многократной обработки осадка $BaSO_4$ концентрированным раствором Na_2CO_3.

Концентрация ионов бария в насыщенном растворе сульфата бария равна:

$$[Ba^{++}] = P_{BaSO_4} = \sqrt{ПР_{BaSO_4}} = \sqrt{9{,}9 \cdot 10^{-11}} \approx 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Образование $BaCO_3$ происходит при

$$[Ba^{++}][CO_3^{--}] = 4{,}93 \cdot 10^{-9}$$

отсюда

$$[CO_3^{--}] = \frac{4{,}93 \cdot 10^{-9}}{10^{-5}} = 4{,}93 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Так как в концентрированном водном растворе карбоната натрия $[CO_3^{--}] \approx 2$ *г-ион/л*, то, следовательно, для полного осаждения ионов ба-

рия в виде $BaCO_3$ из раствора, содержащего 10^{-5} *г-ион/л* Ba^{++}, вполне пригоден концентрированный раствор Na_2CO_3.

Однако при этом не следует забывать о присутствии SO_4^{--}-ионов, смещающих равновесие в сторону образования сульфата бария как наименее растворимого соединения:

$$BaCO_3 + SO_4^{--} \rightleftarrows BaSO_4 + CO_3^{--}$$

Поэтому превращение $BaSO_4$ и $BaCO_3$ происходит тогда, когда

$$[Ba^{++}] = \frac{ПР_{BaCO_3}}{[CO_3^{--}]} = \frac{ПР_{BaSO_4}}{[SO_4^{--}]}$$

или

$$\frac{[CO_3^{--}]}{[SO_4^{--}]} = \frac{ПР_{BaCO_3}}{ПР_{BaSO_4}}$$

Подставляя значения $ПР_{BaCO_3}$ и $ПР_{BaSO_4}$ в данное уравнение, получим

$$\frac{[CO_3^{--}]}{[SO_4^{--}]} = \frac{4{,}93 \cdot 10^{-9}}{9{,}9 \cdot 10^{-11}} = 50$$

Это значит, что превращение $BaSO_4$ в $BaCO_3$ будет наблюдаться в том случае, если концентрация CO_3^{--} превысит концентрацию SO_4^{--} более чем в 50 раз, именно вследствие этого применяют концентрированный раствор Na_2CO_3.

Реакция обратима и, следовательно, не дойдет до конца при однократной обработке осадка сульфата бария. По мере протекания реакции концентрация CO_3^{--} уменьшается, а концентрация SO_4^{--} увеличивается, и в конце концов соотношение этих концентраций достигает 50; тогда устанавливается равновесие, т. е. превращение $BaSO_4$ в $BaCO_3$ приостанавливается.

Если слить с осадка раствор, содержащий SO_4^{--}, и снова прилить свежего концентрированного раствора Na_2CO_3, то обменная реакция слева направо опять возобновится. Таким образом, многократной обработкой малорастворимого в кислотах осадка $BaSO_4$ концентрированным раствором Na_2CO_3 и последующим удалением накапливающихся в растворе SO_4^{--}-ионов можно полностью перевести $BaSO_4$ в $BaCO_3$, выпадающий в осадок и растворимый в уксусной или разбавленной хлористоводородной кислотах.

ГЛАВА VI

ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Be^{++}, Al^{+++}, Ti^{IV}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Zr^{IV}, UO_2^{++}, Ga^{+++}, Y^{+++}, In^{+++}, La^{+++}, Tl^{+++}, Hf^{IV}, Ac^{+++}, Ce^{III}, Th^{IV}

§ 1. Характеристика третьей аналитической группы катионов

Групповым реактивом III аналитической группы катионов является $(NH_4)_2S$, который в нейтральной и щелочной средах при pH = 7—9 (т. е. при $[H^+] = 10^{-7}$—10^{-9} *г-ион/л*) осаждает катионы III группы в виде гидроокисей: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Cr(OH)_3$, $Th(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$, $Y(OH)_3$, $Ce(OH)_3$, $La(OH)_3$, $Hf(OH)_4$, $Ac(OH)_3$ и сульфидов: MnS, FeS, Fe_2S_3, CoS, NiS, ZnS, Ga_2S_3, In_2S_3, Tl_2S_3, UO_2S.

Это отличает III группу от I и II групп катионов, не образующих осадков при действии $(NH_4)_2S$.

Сульфиды катионов III группы, нерастворимые в воде, растворяются в разбавленных минеральных кислотах и поэтому не осаждаются сероводородом из хлористоводородных растворов.

Катионы III группы, в отличие от катионов II группы, образуют нерастворимые гидроокиси и растворимые в воде сульфаты.

Одним из характерных свойств катионов III группы является их способность образовывать комплексные соединения. Например, ионы железа (III) образуют следующие комплексные ионы: $[FeCl_4]^-$, $[FeCl_5]^{--}$, $[FeF_6]^{---}$, $[Fe(SCN)_6]^{---}$, $[Fe(PO_4)_2]^{---}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{---}$, $[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+$ и внутрикомплексные соединения с органическими оксисоединениями, комплексоном III, купферроном, α-нитрозо-β-нафтолом, оксихинолином, с производными салициловой кислоты и др.

Другим характерным свойством многих катионов III группы (Mn, Fe, Cr, Ce, Ni, Co, Ti) является их способность к реакциям окисления — восстановления (см. ниже).

Большинство соединений катионов III группы окрашено в различные цвета: все соли трехвалентного хрома — зеленые или фиолетовые, соединения шестивалентного хрома (хроматы) — желтые, бихроматы — оранжевого цвета; соли никеля — зеленые; кобальта — красные; соединения двухвалентного марганца — розовые, четырехвалентного — черно-бурые, шестивалентного (манганаты) — зеленые, семивалентного (перманганаты) — красно-фиолетовые; ацетат железа (III) — красно-чайного цвета; арсенат железа (III) — зеленый; бромид железа (II) — красный; хлорид железа (III) — коричнево-желтый; гексацианоферрат (II) железа (III) — синий (берлинская лазурь), гексацианоферрат (III) железа (II) — синий (турнбулева синь), роданид кобальта — синий; роданид железа (III) — красный.

Окрашены также некоторые гидроокиси и все сульфиды, за исключением ZnS. Соединения трех- и шестивалентного хрома, двух- и трехвалентного железа, двух-, четырех- и семивалентного марганца, двух-

трехвалентного никеля и кобальта неустойчивы в присутствии окислителей или восстановителей.

Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Be^{++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, UO_2^{++} обнаруживают сходство в способности образовывать малорастворимые в воде и даже в уксусной кислоте фосфаты (при действии Na_2HPO_4), оксиацетаты (при действии CH_3COONa) и гидроокиси (при действии избытка $NH_4OH + NH_4Cl$ или насыщенного раствора $BaCO_3$). Ионы же Fe^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Ni^{++} и Co^{++} образуют с Na_2HPO_4 осадки, растворимые в уксусной кислоте, и не осаждаются в виде оксиацетатов (при действии CH_3COONa) и гидроокисей (при действии избытка $NH_4OH + NH_4Cl$ или насыщенного раствора $BaCO_3$).

§ 2. Общие реакции катионов третьей аналитической группы

Действие едкого кали и едкого натра. При действии KOH или NaOH на катионы III аналитической группы образуются окрашенные в различные цвета осадки гидроокисей. Так, в белый цвет окрашены $Be(OH)_2$, $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$, $Mn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$; в зеленый — $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$; в буро-красный — $Fe(OH)_3$; в синий — $Co(OH)Cl$, который при нагревании в щелочной среде переходит в розовый $Co(OH)_2$; в буро-черный — $Mn(OH)_4$, $MnO(OH)_2$, $Ni(OH)_3$, $Co(OH)_3$; в желтый — $UO_2(OH)_2$ или $H_2UO_4 \rightarrow H_2U_2O_7$ (обычно выпадает в виде диуранатов, например $Na_2U_2O_7$).

Следует иметь в виду, что начало образования многих гидроокисей катионов III группы замечается уже в слабокислой среде. Так, при pH = 1,5—2 выпадает $Ti(OH)_4$; при pH = 3 — $Fe(OH)_3$; при pH = 4—5 — $Al(OH)_3$; при pH = 6 — $Be(OH)_2$, $Cr(OH)_3$; при pH = 6—7 — $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$; при pH = 8 — $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$; при pH = 9 — $Mn(OH)_2$.

По отношению к действию NaOH *или* KOH *катионы III группы делят на две подгруппы*: 1) Be^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Zn^{++} и 2) Ti^{IV}, Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zr^{IV}, UO_2^{++}.

Катионы первой подгруппы образуют гидроокиси с ясно выраженными амфотерными свойствами. Катионы второй подгруппы образуют гидроокиси, отличающиеся более основными свойствами. Лишь $UO_2(OH)_2$ (или $H_2UO_4 \rightarrow H_2U_2O_7$) обладает более кислым характером, образуя при добавлении KOH или NaOH диуранат калия или натрия $K_2U_2O_7$ или $Na_2U_2O_7$. Уранаты калия и натрия растворимы в карбонате аммония.

Амфотерные гидроокиси $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$ растворимы в избытке едкого кали или едкого натра с образованием алюминатов, хромитов, цинкатов и бериллатов, например:

$$\underset{[Cr(OH)_3]}{H_3CrO_3} + 3NaOH \longrightarrow 3H_2O + \underset{\text{ортохромит}}{Na_3CrO_3} \quad \text{или} \quad \underset{\text{метахромит}}{NaCrO_2}$$

При кипячении хромит и бериллат гидролизуются с образованием гидроокиси (отличие от алюминия и цинка):

$$Na_3CrO_3 + 3HOH \rightleftarrows \downarrow Cr(OH)_3 + 3NaOH$$

Цинкат и алюминат гидролизуются заметно слабее хромита и бериллата. Поэтому при кипячении водных растворов смеси бериллата, хромита, цинката и алюмината выпадают в осадок $Be(OH)_2$ и $Cr(OH)_3$ (или хромистая кислота H_3CrO_3).

Гидроокиси цинка, кобальта и никеля растворяются в растворе аммиака с образованием комплексных ионов (аммиакатов):

$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_6]^{++} + 2OH^-$$

В растворах солей аммония гидроокиси двухвалентных железа, марганца, никеля, кобальта и цинка растворимы. При окислении на воздухе или в присутствии сильных окислителей они переходят в гидроокиси трехвалентных железа, никеля и кобальта, а гидроокись марганца — в $MnO(OH)_2$.

Гидроокиси четырехвалентного марганца [ортомарганцоватистая кислота $Mn(OH)_4$ или H_4MnO_4 и метамарганцоватистая кислота $MnO(OH)_2$ или H_2MnO_3] и трехвалентных никеля и кобальта не растворяются в уксусной и разбавленных минеральных кислотах. При действии концентрированной хлористоводородной кислоты происходит восстановление Ni^{+++} и Co^{+++} и выделяется газообразный хлор:

$$2Co(OH)_3 + 6HCl \longrightarrow 6H_2O + 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow$$

Реакции образования малорастворимых гидроокисей широко используют в анализе катионов III аналитической группы.

Из всех рассмотренных гидроокисей катионов III аналитической группы особое внимание обращает на себя $Be(OH)_2$.

Гидроокись бериллия нерастворима в воде, чем отличается от гидроокисей щелочных металлов, и напоминает $Mg(OH)_2$. Однако, в отличие от $Mg(OH)_2$, гидроокись бериллия не растворяется в NH_4Cl, растворяется в NaOH и образует при действии избытка фторидов щелочных металлов растворимое в воде комплексное соединение:

$$Be(OH)_2 + 2NaF \longrightarrow BeF_2 + 2NaOH$$

$$2NaF + BeF_2 \longrightarrow Na_2BeF_4$$

или в ионной форме:

$$Be^{++} + 4F^- \longrightarrow [BeF_4]^{--}$$

По растворимости в NaOH гидроокись бериллия напоминает $Al(OH)_3$. В отличие от $Al(OH)_3$ гидроокись бериллия растворяется при кипячении в 2 н. растворе $NaHCO_3$. Бериллаты при кипячении гидролизуются с образованием гидроокиси бериллия, выделяющейся в полимеризованном состоянии.

Указанные свойства $Be(OH)_2$ используют при анализе смесей Be^{++}, Na^+, Mg^{++} и Al^{+++} с другими катионами.

Действие гидроокиси аммония. При действии NH_4OH на катионы III аналитической группы, как и при действии сильных оснований — KOH или NaOH, образуются осадки основных солей или гидроокисей.

По отношению к действию NH_4OH *катионы III группы делят на три подгруппы*: 1) Fe^{++}, Mn^{++}; 2) Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}; 3) Be^{++}, UO_2^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}.

Гидроокиси катионов первой подгруппы при действии NH_4OH осаждаются не полностью:

$$Mn^{++} + 2NH_4OH \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2NH_4^+$$

Гидроокиси катионов второй подгруппы растворимы в избытке NH_4OH с образованием комплексных ионов — аммиакатов:

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{++} + 2OH^-$$

Некоторые аммиакаты окрашены, например аммиакат кобальта — желтый, никеля — сине-голубой, цинка — бесцветный.

Желтый раствор аммиаката кобальта на воздухе постепенно краснеет вследствие образования комплексных соединений кобальта (III).

Все аммиакаты представляют собой довольно устойчивые соединения. Например, из $[Zn(NH_3)_6]^{++}$ невозможно осадить Zn^{++} действием

NaOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4 и т. п. Однако $(NH_4)_2S$ разрушает этот комплексный ион с образованием ZnS. Поэтому для осаждения входящих в состав аммиакатов катионов необходимо соответствующий комплекс предварительно разрушить кислотой.

Гидроокиси катионов третьей подгруппы раствором аммиака осаждаются полностью и не растворяются в избытке реактива. Отличительной особенностью катионов третьей подгруппы является также то обстоятельство, что их гидроокиси* выпадают в осадок при кипячении с насыщенным раствором $BaCO_3$:

$$BaCO_3 + HOH \overset{t}{\rightleftarrows} Ba^{++} + HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + HOH \overset{t}{\rightleftarrows} H_2CO_3 + OH^-$$

$$Be^{++} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Be(OH)_2$$

$$H_2CO_3 \overset{t}{\longrightarrow} H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Be^{++} + BaCO_3 + H_2O \overset{t}{\rightleftarrows} \downarrow Be(OH)_2 + Ba^{++} + CO_2\uparrow$$

Действие сульфида аммония. По отношению к действию $(NH_4)_2S$ катионы III группы делят на две подгруппы: 1) катионы, осаждаемые в виде гидроокисей (Al^{+++}, Cr^{+++}, Be^{++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}), и 2) катионы, осаждаемые в виде сульфидов (Zn^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, UO_2^{++}): FeS, Fe_2S_3, CoS, NiS — черного, UO_2S — темно-бурого, MnS — телесного и ZnS — белого цвета.

Образование гидроокисей при действии сульфида аммония на катионы первой подгруппы объясняется присутствием в растворе $(NH_4)_2S$ наряду с S^{--} также и OH^- (см. § 17).

Ионы S^{--} осаждают сульфиды, например:

$$Ni^{++} + S^{--} \longrightarrow \downarrow NiS$$

а ионы OH^- с Cr^{+++}, Al^{+++} и т. п. образуют осадки гидроокисей:

$$Cr^{+++} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Cr(OH)_3$$

Реакция раствора $(NH_4)_2S$ достаточно щелочная (pOH = 4,74; pH = 9,26), чтобы осадить гидроокиси некоторых катионов $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и др. В то же время $[S^{--}]$ достаточна для образования сульфидов других катионов III группы.

При обменных реакциях преимущественно образуются наименее растворимые вещества. В случае осаждения катионов III группы сульфидом аммония выпадают в осадок гидроокиси бериллия, титана, циркония, хрома и алюминия, т. е. наименее растворимые соединения. Из соединений остальных катионов III аналитической группы с S^{--}, HS^- и OH^- наименьшей растворимостью отличаются сульфиды, чем и объясняется их образование.

Все гидроокиси и сульфиды (сульфиды никеля и кобальта** только свежеосажденные) хорошо растворимы в хлористоводородной кислоте; в уксусной кислоте нерастворимы сульфиды цинка, никеля и кобальта.

---

* Карбонат бария на холоду осаждает UOF_2^{++} в виде $Ba_2[UO_2(CO_3)_3]$.

** NiS и CoS существуют в нескольких аллотропных формах, обладающих различной растворимостью. Свежеосажденные NiS и CoS растворяются в хлористоводородной кислоте, но при стоянии (старении) они переходят в значительно менее растворимую форму и не растворяются в 1 н. растворе HCl:

Сульфид . .	CoS_α	CoS_β	NiS_α	NiS_β	NiS_γ
ПР	$4{,}0 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-25}$	$3{,}2 \cdot 10^{-19}$	$1{,}0 \cdot 10^{-24}$	$2{,}0 \cdot 10^{-26}$

При растворении сульфидов катионов III аналитической группы в кислотах выделяется сероводород.

В присутствии окислителей или под влиянием кислорода воздуха происходит окисление сульфид-ионов в SO_4^{--} или свободную серу:

$$MnS + 10HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 4H_2O + 8NO_2$$

Появление в растворе SO_4^{--} ведет в присутствии катионов II группы к осаждению малорастворимых сульфатов бария, стронция и кальция, осаждаемых одновременно с осаждением сульфидов катионов III группы.

Растворение Fe_2S_3 сопровождается восстановлением железа (III) в железо (II), при этом выделяется свободная сера:

$$Fe_2S_3 + 4HCl \longrightarrow 2FeCl_2 + 2H_2S\uparrow + \downarrow S$$

Для растворения малорастворимых форм сульфидов никеля и кобальта, образуемых в результате старения осадка, применяют азотную кислоту, царскую водку или лучше всего реактив Комаровского (смесь перекиси водорода с уксусной кислотой) и растворение ведут при нагревании:

$$CoS + H_2O_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow Co(CH_3COO)_2 + 2H_2O + \downarrow S$$

Действие карбонатов натрия, калия и аммония. При взаимодействии Na_2CO_3 и K_2CO_3 с солями катионов III аналитической группы образуются карбонаты, оксикарбонаты и гидроокиси. Так, Mn^{++} и Fe^{++} образуют преимущественно карбонаты:

$$Mn^{++} + CO_3^{--} \longrightarrow \downarrow \mathbf{MnCO_3}$$

Ионы бериллия, циркония, цинка, никеля и кобальта образуют оксикарбонаты:

$$2Zn^{++} + 3CO_3^{--} + 2HOH \longrightarrow \mathbf{Zn_2(OH)_2CO_3} + 2HCO_3^-$$

Ионы титана, алюминия и хрома образуют гидроокиси:

$$2Al^{+++} + 6CO_3^{--} + 6HOH \longrightarrow \downarrow \mathbf{2Al(OH)_3} + 6HCO_3^-$$

Такое действие Na_2CO_3 и K_2CO_3 объясняется их гидролизом и существованием ряда динамических равновесий, устанавливаемых в их растворах.

$$CO_3^{--} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \quad (а)$$

$$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \quad (б)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{--} \quad (в)$$

Поэтому катионы, карбонаты которых менее растворимы, чем гидроокиси, выпадают в осадок в виде карбонатов; катионы, гидроокиси которых менее растворимы, чем карбонаты, выпадают в осадок в виде гидроокисей, остальные катионы образуют основные соли — оксикарбонаты.

Осадки карбонатов и оксикарбонатов бериллия, циркония, алюминия, марганца и цинка — белого цвета, но соединения марганца на воздухе буреют. Карбонат железа (II) — тоже белое вещество, но, окисляясь кислородом воздуха, постепенно принимает зеленую и затем красно-бурую окраску. Карбонат и оксикарбонат кобальта окрашены в красноватый цвет; оксикарбонат железа (III) — в красно-бурый; оксикарбонат никеля — в зеленый; уранил-карбонат натрия $Na_4UO_2(CO_3)_3$ — в оранжево-желтый.

Все карбонаты и оксикарбонаты растворимы в органических и минеральных кислотах. Оксикарбонат цинка растворяется в NaOH, образуя при этом цинкат. Оксикарбонаты цинка, кобальта и никеля раство-

ряются в NH_4OH с образованием комплексных соединений — аммиакатов. В растворах солей аммония растворимы только карбонаты и оксикарбонаты двухвалентных цинка, железа, кобальта и никеля. Оксикарбонат бериллия и уранил-карбонат натрия растворяются в концентрированном растворе Na_2CO_3.

В присутствии органических оксисоединений осаждение карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей некоторых катионов III аналитической группы затруднено вследствие образования комплексных ионов. Например, ионы железа (III) и алюминия при действии винной кислоты связываются в комплексные соединения и не могут быть обнаружены обычными реакциями. Поэтому перед осаждением карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей органические оксисоединения должны быть предварительно разрушены кипячением с концентрированной HNO_3 с последующим прокаливанием остатка.

Осаждение карбонатов и оксикарбонатов происходит примерно при тех же значениях pH, при которых осаждаются соответствующие гидроокиси.

Карбонаты и оксикарбонаты окисляющихся на воздухе катионов переходят в соединения высшей валентности, например:

$$2MnCO_3 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2H_2MnO_3} + 2CO_2\uparrow$$

$$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{4Fe(OH)_3} + 4CO_2\uparrow$$

$$2Co_2(OH)_2CO_3 + O_2 + 4H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{4Co(OH)_3} + 2CO_2\uparrow$$

В присутствии сильных окислителей процесс окисления происходит быстрее, причем в карбонатно-щелочном растворе Ni^{++} окисляется с образованием $Ni(OH)_3$, Cr^{+++} окисляется до CrO_4^{--} и т. д.

При действии $(NH_4)_2CO_3$ осаждаются карбонаты марганца и железа (II), оксикарбонаты и гидроокиси железа (III), хрома (III), алюминия, бериллия, титана (IV) и циркония (IV). Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, UO_2^{++}, Zr^{IV}, Be^{++} при действии $(NH_4)_2CO_3$ осаждаются в виде оксикарбонатов не полностью, а прибавление избытка реактива приводит к их полному растворению. Уранаты щелочных металлов и аммония растворимы в $(NH_4)_2CO_3$. Все оксикарбонаты при кипячении переходят в гидроокиси; оксикарбонаты трехзарядных катионов (Fe^{+++}, Cr^{+++}, Al^{+++}) переходят в гидроокиси даже на холоду.

Действие гидрофосфата натрия. С Na_2HPO_4 катионы III аналитической группы образуют осадки фосфатов и гидрофосфатов.

Образование фосфатов и гидрофосфатов обусловливается состоянием динамических равновесий в растворе Na_2HPO_4:

$$HPO_4^{--} + HOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^- \qquad (а)$$

$$HPO_4^{--} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{---} \qquad (б)$$

В водном растворе Na_2HPO_4 превалирует реакция (а), так как константа равновесия реакции (б) ($K = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$) меньше константы равновесия реакции (а) ($K = 5{,}0 \cdot 10^{-8}$). Следовательно, реакция водного раствора Na_2HPO_4 щелочная. В щелочной среде в осадок выпадают преимущественно фосфаты. Например:

$$3Zn^{++} + 4HPO_4^{--} \rightleftarrows \downarrow \mathbf{Zn_3(PO_4)_2} + 2H_2PO_4^-$$

По мере увеличения pH раствора до 6—7 происходит смещение указанного равновесия в сторону более полного осаждения фосфата:

$$3Zn^{++} + 2HPO_4^{--} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Zn_3(PO_4)_2} + 2H_2O$$

При очень сильном увеличении pH раствора (больше 8) осадок фосфата цинка растворяется с образованием цинката (см. ниже). В присутствии солей аммония или при добавлении нескольких капель раствора аммиака осаждается менее растворимый белый осадок цинка-аммоний фосфата:

$$Zn^{++} + 2NH_3 + 2HPO_4^{--} \longrightarrow \downarrow ZnNH_4PO_4 + NH_4^+ + PO_4^{---}$$

$AlPO_4$, $Zr(HPO_4)_2$, $Ti(HPO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$ и $Be_3(PO_4)_2$ — белые; $FePO_4$ — слегка желтоватый; $Fe_3(PO_4)_2$ — белый, зеленеющий на воздухе; $CrPO_4$ и $Ni_3(PO_4)_2$ окрашены в зеленый, а $Co_3(PO_4)_2$ — в фиолетовый цвет, UO_2HPO_4 и $UO_2NH_4PO_4$ — желтоватого цвета.

Осадки фосфатов выделяются из тех растворов, в которых концентрация ионов водорода выше, чем требуется для осаждения соответствующих гидроокисей.

Все фосфаты катионов III группы растворяются в минеральных кислотах. По отношению к действию CH_3COOH, NaOH и NH_4OH фосфаты III группы делятся на три подгруппы:

1-я подгруппа. Фосфаты, нерастворимые в уксусной кислоте:

$$Be_3(PO_4)_2,\ AlPO_4,\ FePO_4,\ CrPO_4$$
$$Ti(HPO_4)_2,\ Zr(HPO_4)_2,\ UO_2HPO_4$$

2-я подгруппа. Фосфаты, растворимые в растворе едкого натра:

$$BeHPO_4,\ AlPO_4,\ Zn_3(PO_4)_2,\ CrPO_4$$

3-я подгруппа. Фосфаты, растворимые в растворе аммиака:

$$Zn_3(PO_4)_2,\ Co_3(PO_4)_2,\ Ni_3(PO_4)_2$$

Фосфаты 1-й подгруппы не растворяются в уксусной кислоте. Все остальные фосфаты растворяются в уксусной кислоте с образованием гидро- и дигидрофосфатов. Например:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 4CH_3COOH \longrightarrow Zn(H_2PO_4)_2 + 2Zn(CH_3COO)_2$$

Фосфаты 2-й подгруппы растворяются в щелочах с образованием бериллатов, алюминатов, цинкатов и хромитов. Например:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 12NaOH \longrightarrow 3Na_2ZnO_2 + 2Na_3PO_4 + 6H_2O$$

Фосфаты 3-й подгруппы растворяются в растворе аммиака с образованием комплексных соединений — аммиакатов. Например:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 18NH_3 \longrightarrow 3[Zn(NH_3)_6]^{++} + 2PO_4^{---}$$

Это различие в свойствах фосфатов широко используют в анализе. Нерастворимые в слабых кислотах фосфаты можно отделить от растворимых; растворимые фосфаты в аммиаке можно отделить от нерастворимых в нем и т. д.

Присутствие в растворе фосфатов, равно как и арсенатов, сильно осложняет ход качественного анализа, поэтому важно хорошо знать реакции образования фосфатов и их свойства.

Действие ацетата натрия. При действии ацетата натрия на катионы III аналитической группы на холоду осадки не образуются. В присутствии Fe^{+++} появляется чайно-красное окрашивание, обусловленное образованием комплексных ионов гексаацетата железа(III) — $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+$. При нагревании ацетата натрия с катионами III аналитической группы из раствора выпадают основные ацетаты и гидроокиси титана, циркония, алюминия, железа и хрома: $Fe(OH)_2CH_3COO$, $Al(OH)_2CH_3COO$, $Cr(OH)_2CH_3COO$, $Zr(OH)_4$, $Ti(OH)_4$.

Например:

$$Al^{+++} + 3CH_3COO^- + 2HOH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

Оксиацетаты растворимы в уксусной и минеральных кислотах. При $pH < 5$ оксиацетаты не выпадают даже при длительном кипячении. Если необходимо выделить оксиацетаты, раствор всегда тщательно нейтрализуют и осаждение ведут в присутствии избытка ацетата натрия, который оказывает буферное действие на кислоту, образующуюся в процессе осаждения оксиацетатов. Следует заметить, что Cr^{+++} при действии ацетата натрия в отсутствие ионов Al^{+++} или Fe^{+++} не образует осадка даже при кипячении. Поэтому следует избегать применения этой реакции для осаждения оксиацетатов хрома. Если же такое осаждение необходимо, то предварительно к раствору соли хрома добавляют соль железа (III). С другой стороны, осаждение оксиацетатов алюминия и железа (III) в присутствии Cr^{+++} протекает неполно.

Присутствие в растворе оксисоединений, например винной кислоты, мешает осаждению оксиацетатов. Это объясняется тем, что в присутствии анионов винной кислоты и некоторых других оксисоединений ионы железа, алюминия, хрома, меди и другие образуют комплексы, практически не являющиеся электролитами. В растворах, содержащих эти комплексы, концентрация ионов металлов недостаточна для образования малорастворимых соединений их с другими ионами. Поэтому перед осаждением оксиацетатов катионов III аналитической группы оксисоединения должны быть разрушены.

Действие ацетата натрия относится к очень важным реакциям качественного анализа и применяется для отделения катионов титана, циркония, железа и алюминия от остальных катионов III группы.

Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители окисляют Cr^{+++}, Fe^{++}, Ni^{++}, Co^{++} и Mn^{++} до соединений высшей степени окисления. Так, в щелочной среде хлор, бром, перекиси, гипохлориты, двуокись свинца, перманганат окисляют хром (III) в хромат.

Окисление хрома (III) в бихромат достигается в кислой среде при действии хлоратов, перхлоратов, персульфатов, перманганата и висмутата.

Окисление железа (II) в железо (III) может быть осуществлено в щелочной среде большинством окислителей и кислородом воздуха; в кислой среде — азотной кислотой, хлорной кислотой, кислородом воздуха.

Для окисления ионов марганца в соединения высших степеней окисления можно действовать хлором, бромом, перекисями, гипохлоритами, кислородом, двуокисью свинца в щелочной среде; в кислой среде — хлоратами, гексацианоферратами (III), персульфатами, висмутатами, броматами, периодатами, двуокисью свинца.

Никель (II) и кобальт (II) окисляют обычно в щелочной среде действием хлора, брома, гипохлоритов и перекисей (Ni^{++} перекисью не окисляется).

Восстановители (HI, H_2S, H_2SO_3 и др.) в кислой среде восстанавливают соединения хрома, марганца, железа, никеля и кобальта из высшей степени окисления до соединений низших степеней окисления.

Особый интерес представляет действие перекиси водорода, которая осаждает из слабокислых растворов белый осадок перекиси циркония $ZrO(OOH)_2$ и желтоватую перекись урана $UO_2(OOH)_2$. Указанные перекиси ведут себя подобно H_2O_2. Например, при растворении перекиси урана в серной кислоте и взбалтывании полученного раствора с эфиром в присутствии $Cr_2O_7^{--}$ слой эфира окрашивается в синий цвет.

С Ti^{IV} перекись водорода в присутствии H_2SO_4 образует окрашенное в оранжево-желтый цвет соединение $H_2[TiO(H_2O_2)(SO_4)_2]$ (в разбавленных растворах окраска светло-желтая). Эту реакцию применяют для открытия следов титана.

В щелочном растворе H_2O_2 окисляет Cr^{+++} в CrO_4^{--}, Mn^{++} в MnO_2; Fe^{++} в $Fe(OH)_3$; Co^{++} в $Co(OH)_3$.

В кислом растворе H_2O_2 восстанавливает Cr^{VI} до Cr^{+++}; Mn^{VII}, Mn^{VI} и Mn^{IV} до Mn^{++}; Co^{+++} до Co^{++}; Ni^{+++} до Ni^{++}.

§ 3. Обнаружение Be^{++}-ионов

Известно большое количество реакций Be^{++}. Действие едких щелочей, сульфида аммония, карбонатов, гидрофосфатов, ацетатов, окислителей и восстановителей уже рассмотрено (см. § 2). Кроме того, ионы бериллия реагируют со многими другими реагентами, образуя окрашенные соединения.

В условиях учебных лабораторий, помимо рассмотренных в § 2, рекомендуется проделать следующие реакции.

Реакция с хинализарином $C_{14}H_4O_2(OH)_4$. Поместите на фарфоровую пластинку каплю раствора $BeCl_2$ и добавьте каплю свежеприготовленного 0,05%-ного спиртового раствора хинализарина, смешанного с 10%-ным раствором этилендиамина $H_2NCH_2CH_2NH_2$, и каплю 1 н. раствора NaOH. В присутствии Be^{++} образуется сине-фиолетовый аморфный осадок.

Mg^{++}, Th^{IV}, Zr^{IV} и органические оксисоединения мешают реакции. Присутствие Al^{+++} и Zn^{++} не мешает обнаружению Be^{++} хинализарином.

Реакция с ацетилацетоном $CH_3COCH_2COCH_3$. Поместите каплю раствора $BeCl_2$ на предметное стекло, подогрейте, прибавьте каплю раствора ацетилацетона х. ч. Тотчас выделяются характерные бесцветные шестиугольные и ромбические кристаллы $Be(C_5H_7O_2)_2$, различимые под микроскопом. Этой реакцией можно открывать Be^{++} в присутствии многих катионов III группы.

Многие реакции ионов бериллия были всесторонне изучены Л. П. Адамовичем. Характерными для бериллия являются реакции с органическими реагентами: производными антрахинона, азосоединениями и арсеназосоединениями, салициловой кислотой и ее производными.

Наиболее специфичным реагентом, применяемым для количественного определения бериллия, служит бензол-2′-арсоновая-(1′-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота (торон), образующая с бериллием внутрикомплексную соль.

§ 4. Обнаружение Al^{+++}-ионов

Реакция с гидроокисью аммония. Поместите в пробирку 2 капли раствора какой-либо соли алюминия, прибавьте 3 капли 6 н. раствора NH_4OH и нагрейте. При этом выпадает белый аморфный осадок гидроокиси алюминия:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

или в ионной форме:

$$Al^{+++} + 3NH_4OH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+$$

С полученным осадком гидроокиси алюминия проделайте следующие поверочные реакции.

1. Прибавьте к части осадка несколько капель раствора едкого натра или едкого кали и перемешайте — осадок растворяется. При этом образуются комплексные ионы:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-$$
$$[Al(OH)_4]^- + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_5]^{--}$$
$$[Al(OH)_5]^{--} + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_6]^{---}$$

или

$$Al(OH)_3 + 3OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_6]^{---}$$

Комплексные ионы, теряя воду, превращаются в анионы мета- и ортоалюминиевой кислот:

$$[Al(OH)_4]^- - H_2O \longrightarrow \underset{\text{дигидроорто-алюминат}}{H_2AlO_3^-} \qquad [Al(OH)_5]^{--} - 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{гидроорто-алюминат}}{HAlO_3^{--}}$$

$$[Al(OH)_4]^- - 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{метаалюминат}}{AlO_2^-} \qquad [Al(OH)_6]^{---} - 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{ортоалюминат}}{AlO_3^{---}}$$

Следовательно, комплексные ионы, образуемые гидроокисью алюминия с избытком OH^--ионов, представляют собой гидратированные анионы мета- и ортоалюминиевой кислоты:

$$[Al(OH)_4]^- = AlO_2^- \cdot 2H_2O \quad \text{или} \quad H_2AlO_3^- \cdot H_2O;$$
$$[Al(OH)_5]^{--} = HAlO_3^{--} \cdot 2H_2O; \qquad [Al(OH)_6]^{---} = AlO_3^{---} \cdot 3H_2O$$

Другими словами, $Al(OH)_3$, превращаясь при действии едких щелочей в анионы мета- и ортоалюминиевой кислоты, приобретает свойства кислоты

$$H_3AlO_3 + 3OH^- \rightleftarrows 3H_2O + AlO_3^{---}$$

2. Прибавьте к раствору алюмината 5 капель насыщенного раствора NH_4Cl и нагрейте смесь до кипения; при этом алюминат полностью гидролизуется с образованием $Al(OH)_3$:

$$AlO_3^{---} + 3HOH + 3NH_4^+ \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_4OH$$

3. Прибавьте к части осадка $Al(OH)_3$ несколько капель хлористоводородной кислоты — осадок растворяется; в этом случае $Al(OH)_3$ проявляет себя как основание:

$$Al(OH)_3 + H^+ \longrightarrow [Al(OH)_2]^+ + H_2O$$
$$[Al(OH)_2]^+ + H^+ \longrightarrow [AlOH]^{++} + H_2O$$
$$[AlOH]^{++} + H^+ \longrightarrow Al^{+++} + H_2O$$

или

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \longrightarrow Al^{+++} + 3H_2O$$

Следовательно, $Al(OH)_3$ — типичное амфотерное соединение.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH \geqslant 4{,}1$ *. Избыток свободных едких щелочей или кислот, растворяющих гидроокись алюминия, препятствует образованию осадка.

2. Осаждение ведут при нагревании до кипения.

3. Полное выделение осадка происходит в присутствии большого избытка NH_4Cl.

4. Органические оксисоединения должны быть предварительно разрушены.

* Определение и способы регулирования pH здесь и далее см. гл. III, § 16 и 17.

5. Катионы III аналитической группы (Be^{++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Fe^{+++}, UO_2^{++}, Cr^{+++}, Fe^{++} и Mn^{++}) и другие, образующие с NH_4OH осадки, должны отсутствовать.

Если в анализируемом растворе, кроме Al^{+++}, предполагается присутствие других катионов III группы, раствор обрабатывают избытком NaOH. При этом выпадает осадок гидроокисей, нерастворимых в избытке NaOH. В раствор переходят алюминат, бериллат, цинкат и хромит, образующиеся в результате растворения в избытке NaOH соответствующих гидроокисей. При кипячении этого раствора бериллат и хромит разлагаются с образованием гидроокисей хрома и бериллия. Осадок отделяют центрифугированием, к центрифугату добавляют насыщенный раствор (или кристаллы) NH_4Cl и кипятят; выпадает осадок $Al(OH)_3$.

Реакция с ализарином (диоксиантрахиноном) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$. Поместите в пробирку 2 капли раствора какой-либо соли алюминия и прилейте 3 капли NH_4OH. К полученному осадку $Al(OH)_3$ прибавьте несколько капель свежеприготовленного раствора ализарина, прокипятите. Ализарин образует с гидроокисью алюминия внутрикомплексную соль* оранжево-красного цвета, называемую «ализарин-алюминиевым лаком». Алюминиевый лак не растворяется в разбавленной уксусной кислоте. Поэтому после охлаждения содержимого пробирки в нее добавляют немного уксусной кислоты до слабокислой реакции ($pH \approx 4—5$). В присутствии ионов алюминия в уксуснокислой среде осадок окрашивается в морковный цвет.

Наилучший результат получается при проведении реакции капельным методом. Для этого каплю исследуемого раствора поместите на фильтровальную бумагу и обработайте ее парами аммиака над фарфоровой чашкой с NH_4OH. Образовавшееся водянистое пятно $Al(OH)_3$ смочите спиртовым раствором ализарина и снова обработайте парами аммиака. В присутствии Al^{+++} появляется красноватое пятно алюминиевого лака. Более отчетливо красный цвет виден при подсушивании бумаги.

Ионы железа, хрома, уранила и марганца также образуют окрашенные ализариновые лаки.

Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Для обнаружения Al^{+++} в присутствии других ионов III группы используют свойство мешающих ионов давать нерастворимые соединения с $K_4[Fe(CN)_6]$. Из всех катионов III группы лишь Al^{+++}, Cr^{+++} и Be^{++} не дают осадка с гексацианоферратом (III) калия. Поэтому при выполнении реакции капельным методом лист фильтровальной бумаги предварительно пропитывают 5%-ным водным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$; высушивают и смачивают каплей нейтрального или слабокислого исследуемого раствора. Катионы, образующие осадки с $K_4[Fe(CN)_6]$, фиксируются в центре пятна в виде нерастворимых гексацианоферратов (III). Ионы алюминия, не осаждаемые $K_4[Fe(CN)_6]$, диффундируют вместе с водой к периферии пятна и могут быть открыты там при помощи ализарина. Для того чтобы диффузия ионов алюминия была более полной, в центр пятна добавляют еще одну каплю дистиллированной воды, 1—2 капли спиртового раствора ализарина, а затем пятно обрабатывают парами аммиака и высушивают. В присутствии Al^{+++} появляется красное кольцо ализарин-алюминиевого лака, окаймляющего пятно нерастворимых гексацианоферратов (III) катионов III группы. Для большей отчетливости по заверше-

* Имеются веские основания полагать, что образующийся осадок является адсорбционным соединением $Al(OH)_3$ с ализарином.

нии реакции бумагу помещают на 2 *мин* в горячую воду. Некоторые гексацианоферраты отмываются и кольцо ализарин-алюминиевого лака становится более отчетливо видимым *.

Реакция с 8-оксихинолином $C_9H_6N(OH)$. В отличие от Mg^{++}-ионы алюминия с $C_9H_6N(OH)$ образуют при pH = 5 (см. гл. IV, § 11) зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята алюминия:

$$Al^{+++} + 3C_9H_6N(OH) \longrightarrow \downarrow(C_9H_6NO)_3Al + 3H^+$$

Реакцию проводят в ацетатной буферной среде.

§ 5. Обнаружение ионов титана (IV)

Реакция с перекисью водорода. Прибавьте к нескольким каплям исследуемого раствора 2—3 капли разбавленной H_2SO_4 и каплю H_2O_2. При наличии Ti^{IV} появляется оранжево-желтое окрашивание, вызываемое образованием $H_2[TiO(H_2O_2)(SO_4)_2]$.

Реакции мешают окислители и восстановители, разлагающие H_2O_2; окрашенные ионы (например, Fe^{+++}), ионы, образующие с Ti^{IV} комплексные ионы, и др. Поэтому оранжево-желтая окраска $H_2[TiO(H_2O_2)(SO_4)_2]$ мгновенно исчезает при прибавлении NH_4F. Это явление служит дополнительным доказательством присутствия Ti^{IV}.

Ионы титана можно обнаружить с помощью перекиси водорода даже в присутствии большого количества фторидов путем демаскирования титана, заключенного в комплексе $[TiF_6]^{--}$. Демаскирование основано на способности Be^{++}-ионов образовывать комплексные ионы $[BeF_4]^{--}$ даже при взаимодействии с другими комплексными фторидами, а также с гексафторидом титана:

$$3Be^{++} + 2[TiF_6]^{--} \longrightarrow 3[BeF_4]^{--} + 2Ti^{IV}$$

Обычно для этой цели добавляют хлорид или сульфат бериллия. Освобождающиеся при этом ионы титана реагируют с перекисью водорода, как указано выше.

Реакция с купферроном $C_6H_5N(NO)ONH_4$. Реактив с Ti^{IV} образует в кислых растворах желтый осадок $[C_6H_5N(NO)O]_4Ti$.

Реакцию используют для отделения Ti^{IV}, Fe^{+++}, Zr^{IV} от Al^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}.

Реакция с 8-оксихинолином $C_9H_6N(OH)$. С Ti^{IV} реактив образует при pH $\approx$ 3 оксихинолят титана. Реакции мешает Al^{+++} (см. § 4). Осаждение Ti^{IV} в смеси с Al^{+++} ведут в присутствии малоновой кислоты $CH_2(COOH)_2$, образующей с Al^{+++} комплексные анионы.

Реакции окисления — восстановления титана. Mg, Zn, Cd, Al восстанавливают в кислой среде Ti^{IV} в Ti^{III} (а); окислители окисляют титан (III) в титан (IV) (б):

$$\underset{\text{бесцветный}}{2Ti^{IV}} + Mg \longrightarrow \underset{\text{фиолетовый}}{2Ti^{III}} + Mg^{++} \qquad (а)$$

$$Ti^{III} + Fe^{+++} \longrightarrow Ti^{IV} + Fe^{++} \qquad (б)$$

§ 6. Обнаружение Cr^{+++}-ионов

Окисление трехвалентного хрома в шестивалентный. Для ионов хрома характерны реакции окисления — восстановления (см. § 2):

$$Cr^{+++} \underset{\text{восст}}{\overset{\text{окисл}}{\rightleftarrows}} Cr^{VI}$$

* В присутствии больших количеств Cr^{+++} рекомендуется проводить «холостой» опыт с раствором, не содержащим Cr^{+++}-ионов.

Окисление в щелочной среде. Одной из важнейших реакций окисления в щелочной среде является взаимодействие Cr^{+++} с H_2O_2 или Na_2O_2.

При действии перекиси водорода в щелочной среде ионы трехвалентного хрома окисляются в ионы шестивалентного хрома (CrO_4^{--}), окрашенные в желтый цвет:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{aligned} Cr(OH)_3 - 3e + 5OH^- &\longrightarrow CrO_4^{--} + 4H_2O \quad | \,2 \\ H_2O_2 + 2e &\longrightarrow 2OH^- \quad | \,3 \end{aligned}$$

или в ионной форме:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4OH^- \longrightarrow \mathbf{2CrO_4^{--}} + 8H_2O$$

Окисление в кислой среде. Одной из важнейших реакций окисления Cr^{+++} в кислой среде является реакция с $NaBiO_3$ в азотнокислой или сернокислой среде. В присутствии восстановителей, в том числе и HCl, происходит восстановление окислителей, поэтому нельзя подкислять растворы соляной кислотой.

При действии $NaBiO_3$ в азотнокислой среде зеленые или фиолетовые соединения трехвалентного хрома окисляются в соединения шестивалентного хрома, окрашенные в оранжевый цвет ($Cr_2O_7^{--}$):

$$2Cr(NO_3)_3 + 3NaBiO_3 + 4HNO_3 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + NaNO_3 + 3Bi(NO_3)_3 + 2H_2O$$

$$\begin{aligned} 2Cr^{+++} - 6e + 7H_2O &\longrightarrow Cr_2O_7^{--} + 14H^+ \quad | \,1 \\ NaBiO_3 + 2e + 6H^+ &\longrightarrow Na^+ + Bi^{+++} + 3H_2O \quad | \,3 \end{aligned}$$

или в ионной форме:

$$2Cr^{+++} + 3BiO_3^- + 4H^+ \longrightarrow \mathbf{Cr_2O_7^{--}} + 3Bi^{+++} + 2H_2O$$

Проведите окисление Cr^{+++} в Cr^{VI}. Для этого поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли хрома (III), прибавьте 5 капель H_2O_2, 3 капли KOH и нагрейте смесь до кипения. При этом происходит окисление Cr^{+++} в CrO_4^{--} и окраска из зелено-фиолетовой переходит в желтую.

Аналогично происходит окисление Cr^{+++} в щелочной среде другими окислителями (см. § 2).

С полученным раствором проделайте следующие поверочные реакции, подтверждающие образование CrO_4^{--}.

1. К нейтральному или щелочному раствору хромата прибавьте перекись водорода и 0,5 *мл* амилового спирта. После перемешивания к содержимому пробирки прилейте до кислой реакции H_2SO_4 и сразу же взболтайте — спиртовый слой окрашивается в интенсивно синий цвет, так как образуется легкорастворимое в органических растворителях синее соединение CrO_5.

Эту же реакцию можно выполнять в отсутствие амилового спирта и других органических растворителей. В этом случае при подкислении щелочного раствора хромата в присутствии H_2O_2 появляется быстро исчезающая синяя окраска CrO_5, легко разлагающейся в водном растворе. Появление синей окраски и служит доказательством присутствия в исследуемом растворе ионов хрома. Однако следует иметь в виду, что подкисление нужно проводить умеренно концентрированной, а не разбавленной кислотой.

2. К раствору прибавьте какой-либо из восстановителей: H_2S, HI, спирт и др.; происходит восстановление CrO_4^{--} до Cr^{+++} и окраска из желтой вновь становится сине-зеленой или фиолетовой.

При проведении реакций обнаружения необходимо соблюдать следующие условия.

1) В качестве окислителя, помимо перекиси водорода, можно пользоваться и другими окислителями. В щелочной среде применяют двуокись свинца, бромную и хлорную воду, гипохлорит, перекись натрия (без подщелачивания), сурик, перманганат. В кислой среде применяют хлорат калия, перманганат, персульфат, висмутат, бромат.

2) Во всех случаях реакцию следует проводить при достаточно кислой или щелочной среде.

3) Реакцию окисления проводят при нагревании.

4) При проведении реакций окисления в щелочном растворе сначала приливают окислитель, а затем добавляют малыми порциями раствор щелочи.

5) Восстановители должны быть предварительно удалены, так как они будут окисляться в первую очередь.

6) Окрашенные соединения, маскирующие желтую окраску хрома, должны отсутствовать.

§ 7. Обнаружение Mn^{++}-ионов

Окисление Mn^{++} в H_2MnO_3 в щелочной среде. Одной из характерных реакций окисления Mn^{++} в щелочной среде является взаимодействие его с H_2O_2. При действии перекиси водорода в щелочной среде бесцветные ионы двухвалентного марганца (Mn^{++}) окисляются в нерастворимые соединения марганца (IV) H_2MnO_3 или MnO_2, окрашенные в бурый цвет:

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow \downarrow \mathbf{H_2MnO_3} + H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} Mn(OH_2) - 2e + 2OH^- \longrightarrow H_2MnO_3 + H_2O & 1 \\ H_2O_2 + 2e \longrightarrow 2OH^- & 1 \end{array}$$

или в ионной форме:

$$Mn^{++} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{H_2MnO_3} + H_2O$$

Проведите окисление Mn^{++} в H_2MnO_3. Для этого поместите в пробирку 1—3 капли раствора какой-либо соли марганца (II) и прилейте несколько капель NaOH. Образуется белый осадок $Mn(OH)_2$, медленно буреющий вследствие окисления на воздухе:

$$Mn^{++} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Mn(OH)_2}$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow \downarrow \mathbf{2H_2MnO_3}$$

Прилейте к полученному осадку несколько капель H_2O_2. Осадок моментально становится буро-черным вследствие быстрого окисления ионов марганца (II) в H_2MnO_3.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 9—10.

2. При осаждении $Mn(OH)_2$ едкими щелочами присутствие солей аммония не мешает реакции. При осаждении раствором NH_4OH нельзя полностью осадить $Mn(OH)_2$, так как он растворим в растворах солей аммония.

3. Другие катионы III группы, за исключением кобальта, окисляющегося в $Co(OH)_3$, практически этой реакции не мешают. Однако лучше их предварительно удалить.

4. Ионы-восстановители мешают реакции. Поэтому лучше сначала осадить $Mn(OH)_2$ едким натром, а затем, после фильтрования, осадок на фильтре слегка смочить перекисью водорода. При этом появляется черно-бурое пятно H_2MnO_3.

5. Реакцию нельзя проводить в присутствии S^{--}, образующего с Fe^{++}, Fe^{+++}, Ni^{++}, Co^{++} в щелочном растворе черные осадки сульфидов FeS, Fe_2S_3, NiS, CoS, которые ошибочно могут быть приняты за H_2MnO_3. Кроме того, S^{--} восстанавливает H_2O_2.

6. Аналогично H_2O_2 действуют и другие окислители, в том числе Cl_2, Br_2.

Окисление Mn^{++} в H_2MnO_3 в кислой среде. Соединения марганца (II) окисляются также в кислой среде хлоратом калия с образованием H_2MnO_3:

$$5MnSO_4 + 2KClO_3 + 9H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \mathbf{5H_2MnO_3} + K_2SO_4 + 4H_2SO_4 + Cl_2\uparrow$$

$$Mn^{++} - 2e + 3H_2O \longrightarrow H_2MnO_3 + 4H^+ \quad | 5$$

$$ClO_3^- + 5e + 6H^+ \longrightarrow Cl + 3H_2O \quad | 2$$

или в ионной форме:

$$5Mn^{++} + 2ClO_3^- + 9H_2O \longrightarrow \mathbf{5H_2MnO_3} + Cl_2\uparrow + 8H^+$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в сернокислой или азотнокислой среде при $pH \ll 1$.

2. Необходимо брать избыток $KClO_3$.

3. Этой реакции не дают перхлораты, броматы и иодаты.

4. Реакции способствует кипячение смеси.

5. Сильные восстановители (H_2S, H_2SO_3, HI) мешают реакции. Данная реакция применяется для обнаружения следов марганца в металлических сплавах.

Окисление Mn^{++} в MnO_4^- в щелочной среде. Многие окислители (например, H_2O_2, Cl_2, Br_2) окисляют двухвалентный марганец в щелочной среде в четырехвалентный. Но BrO^- (а) или BrO_3^- (б) в щелочной среде при умеренном нагревании в присутствии следов ионов меди окисляют Mn^{++} и MnO_2 в MnO_4^-:

$$2Mn^{++} + 5BrO^- + 6OH^- \xrightarrow{Cu^{++}} \mathbf{2MnO_4^-} + 5Br^- + 3H_2O \qquad (а)$$

$$Mn^{++} - 5e + 8OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 4H_2O \quad | 2$$

$$BrO^- + 2e + H_2O \longrightarrow Br^- + 2OH^- \quad | 5$$

$$6Mn^{++} + 5BrO_3^- + 18OH^- \xrightarrow{Cu^{++}} \mathbf{6MnO_4^-} + 5Br^- + 9H_2O \qquad (б)$$

$$Mn^{++} - 5e + 8OH^- \longrightarrow \mathbf{MnO_4^-} + 4H_2O \quad | 6$$

$$BrO_3^- + 6e + 3H_2O \longrightarrow Br^- + 6OH^- \quad | 5$$

Cu^{++} является катализатором.

Окисление Mn^{++} в MnO_4^- в кислой среде. Соединения марганца (II) окисляются в кислой среде сильными окислителями в марганцовую кислоту (см. § 2). Одной из важнейших реакций окисления в азотнокислой или сернокислой среде является взаимодействие Mn^{++} с PbO_2 или Pb_3O_4. При этом бесцветные соединения двухвалентного марганца (Mn^{++}) окисляются в соединения семивалентного марганца (MnO_4^-), окрашенные в фиолетово-красный цвет. В присутствии восстановителей, в том

числе и HCl, происходит восстановление окислителей и MnO_4^-; поэтому нельзя подкислять растворы хлористоводородной кислотой:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Mn^{++} - 5e + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ \mid 2$$

$$PbO_2 + 2e + 4H^+ \longrightarrow Pb^{++} + 2H_2O \mid 5$$

или в ионной форме:

$$2Mn^{++} + 5PbO_2 + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{++} + 2H_2O$$

Проведите окисление Mn^{++} в MnO_4^-. Для этого поместите в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли марганца (нитрата или сульфата, но не хлорида!), прилейте 5 капель разбавленной (1 : 1) азотной кислоты, добавьте небольшое количество окислителя (двуокиси свинца) и нагрейте смесь до кипения. Прилейте в пробирку 1—2 *мл* дистиллированной воды, не перемешивая содержимого пробирки и дайте смеси немного постоять. Появляется малиново-красная окраска, вызываемая образовавшейся марганцовой кислотой. Так как PbO_2 может содержать соединения марганца в виде примеси, рекомендуется ставить «холостой» опыт, соблюдая те же условия, но не добавляя в пробирку испытуемый раствор. В отсутствие примесей окраска не появляется.

Описанная реакция окисления Mn^{++} в марганцовую кислоту является весьма чувствительной реакцией обнаружения марганца (II).

Условия проведения реакции. 1. Концентрация ионов водорода должна соответствовать концентрации ионов H^+ в 6 н. азотной кислоте.

2. Восстановители (Cl^-, Br^-, I^-, H_2O_2 и т. д.) мешают этой реакции и должны быть предварительно удалены. Для их отделения к небольшому количеству (3—5 капель) анализируемого раствора приливают 5 капель 2 н. раствора NaOH или KOH. При этом в осадок выпадает нерастворимая в воде гидроокись марганца. Осадок отфильтровывают, промывают от восстановителей дистиллированной водой и затем растворяют в азотной кислоте. Полученный азотнокислый раствор испытывают на присутствие ионов марганца кипячением с 0,1—0,2 *г* какого-либо окислителя [PbO_2, Pb_3O_4, $NaBiO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8 + AgNO_3$ и т. д.].

3. В случае применения в качестве окислителя персульфата происходит образование бурого осадка MnO_2. В присутствии ионов серебра образуется не MnO_2, а MnO_4^- (катализ).

Анионы, образующие с Ag^+ нерастворимые соли, мешают каталитической реакции.

4. Для проведения реакции следует брать не более 1—2 капель анализируемого раствора во избежание реакции взаимного окисления—восстановления:

$$3Mn^{++} + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

5. Нагревание способствует реакции. Однако при излишнем нагревании $HMnO_4$ разлагается с образованием MnO_2.

Реакция с аммиакатом серебра (по Н. А. Тананаеву). На фильтровальную бумагу поместите каплю исследуемого раствора, затем каплю аммиаката серебра. В присутствии ионов марганца появляется черно-бурое пятно:

$$Mn^{++} + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- + 3H_2O \longrightarrow \downarrow H_2MnO_3 + \downarrow 2Ag + 2NH_4^+ + 2NH_4OH$$

Реакция применима в присутствии всех катионов III аналитической группы, а также катионов других групп. Реакции мешают вещества, восстанавливающие $[Ag(NH_3)_2]^+$ до элементарного серебра.

Реакция с периодатом калия. Поместите на фильтровальную бумагу каплю уксуснокислого анализируемого раствора, каплю раствора KIO_4 и каплю уксуснокислого раствора *п*-тетраметилдиаминодифенилметана. В присутствии Mn^{++} появляется синее пятно.

Реакция основана на окислении Mn^{++} периодатом до MnO_4^-:

$$2Mn^{++} + 5IO_4^- + 3H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$$

Образующиеся MnO_4^- окисляют *п*-тетраметилдиаминодифенилметан в соединение, окрашенное в синий цвет. При этом перманганат восстанавливается в Mn^{++}, который снова окисляется периодатом в перманганат и т. д. Таким образом, это весьма чувствительная реакция (открываемый минимум 0,001 *мкг*; предельная концентрация 1 : 50 000 000; предельное разбавление 50 000 000) вызывается каталитическим действием Mn^{++}-ионов. Из катионов III группы реакции мешает Cr^{+++}, окисляющийся периодатом в хромат и бихромат, которые в свою очередь также окисляют *п*-тетраметилдиаминодифенилметан с образованием синего окрашивания.

Реакция образования манганата. Выпарьте в микротигле 1—2 капли исследуемого раствора. К остатку прибавьте несколько кристаллов KNO_3 и немного безводного Na_2CO_3. Содержимое тигля сплавьте на газовой горелке. При наличии Mn^{++} плав окрашивается в зеленый цвет вследствие образования манганата Na_2MnO_4. Реакции мешают Fe^{+++}, Cr^{+++}, UO_2^{++}, Co^{++}, Ni^{++}.

§ 8. Обнаружение Fe^{+++}-ионов

Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. 1. Поместите в пробирку или на фарфоровую пластинку 1—2 капли раствора какой-либо соли железа (III), подкислите раствор 1—2 каплями хлористоводородной кислоты и прибавьте 2—3 капли раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадает темно-синий осадок берлинской лазури:

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

Реакция очень чувствительна: открываемый минимум — 0,05 *мкг*; предельная концентрация — $1 : 1 \cdot 10^6$; предельное разбавление — 1 000 000.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при pH = 2. Наличие свободной щелочи ведет к разложению берлинской лазури с образованием гидроокиси железа:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^- \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 3[Fe(CN)_6]^{----}$$

2. Другие катионы, в том числе и Fe^{++}, не мешают обнаружению Fe^{+++}.

3. В присутствии оксалатов осадок не выпадает, а появляется только синее окрашивание. Это объясняется образованием комплексных ионов $[Fe(C_2O_4)_3]^{---}$.

4. Осаждению мешает избыток $K_4[Fe(CN)_6]$, ведущий к образованию растворимой формы берлинской лазури, переходящей в коллоидный раствор:

$$K_4[Fe(CN)_6] + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \longrightarrow 4KFe[Fe(CN)_6]$$

5. Проведению реакции мешают окислители, окисляющие $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$, и восстановители, восстанавливающие Fe^{+++} до Fe^{++}.

6. Следует иметь в виду, что гексацианоферрат (II) действует на Fe^{+++}-ионы и как восстановитель:

$$[Fe(CN)_6]^{=} + Fe^{+++} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{---} + Fe^{++}$$

Поэтому наряду с берлинской лазурью получается также турнбулева синь:

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} \longrightarrow \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Реакция с роданидом аммония. Поместите в пробирку 1 каплю раствора какой-либо соли железа (III), разбавьте 5 каплями дистиллированной воды и добавьте 3—5 капель раствора NH_4SCN. При этом появляется кроваво-красное окрашивание.

Железо (III) с SCN^- в зависимости от концентрации реагирует с образованием комплексных ионов. Это можно представить следующими схемами:

При $[SCN^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*:

$$Fe^{+++} + SCN^- \rightleftarrows [FeSCN]^{++}$$

При $[SCN^-] = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ *г-ион/л*:

$$[Fe(SCN)]^{++} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_2]^{+}$$

При $[SCN^-] = 4 \cdot 10^{-2}$ *г-ион/л*:

$$[Fe(SCN)_2]^{+} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_3$$

При еще большем избытке роданид-ионов образуются окрашенные комплексные ионы: тетра-, пента- и, наконец, гексароданиды.

Таким образом, раствор наряду с $Fe(SCN)_3$ содержит другие железороданидные комплексы.

Реакция ионов железа (III) с роданид-ионами в водном растворе протекает согласно уравнениям:

$$Fe^{+++} + 6H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{+++} \text{ (образование гидратов)}$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{+++} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5SCN]^{++} + H_2O$$

или

$$[Fe(H_2O)_6]^{+++} \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5]^{+++} + H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_5]^{+++} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5SCN]^{++}$$

Наряду с ними

$$[Fe(H_2O)_6]^{+++} \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5OH]^{++} + H^+$$

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{++} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4(OH)SCN]^{+} + H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_4(OH)SCN]^{+} + H^+ \longrightarrow [Fe(H_2O)_5SCN]^{++}$$

и т. д.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 2.

2. Избыток раствора NH_4SCN усиливает окраску.

3. Оксисоединения необходимо предварительно удалять.

4. Проведению реакции мешают анионы фосфорной, мышьяковой, фтористоводородной и других кислот, образующие с Fe^{+++} устойчивые комплексные соединения, например $[FeF_6]^{---}$.

5. Проведению реакции мешают нитрит-ионы, образующие с SCN^- окрашенное в красный цвет соединение NOSCN, а также $[Fe(CN)_6]^{=}$, осаждающий Fe^{+++} в виде $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, и, кроме того, сильные окислители, окисляющие SCN^-, и восстановители, восстанавливающие SCN^- и Fe^{+++}.

6. Следует также иметь в виду, что ионы железа (III) в присутствии небольших количеств ионов иода окисляют SCN^-. I^- играет роль катализатора. Реакция сопровождается обесцвечиванием раствора:

$$2Fe(SCN)_3 + 4Fe^{+++} \xrightarrow{I^-} 6Fe^{++} + 3(SCN)_2$$

Поэтому данная каталитическая реакция применяется для количественного определения I^- кинетическим методом (см. гл. III, § 11).

7. Железо (II) не мешает реакции.

8. Присутствие хлорида ртути (II) затрудняет проведение анализа, вызывая образование малодиссоциированных молекул $Hg(SCN)_2 \cdot HgCl_2$. Поэтому Hg^{++} предварительно отделяют.

§ 9. Обнаружение Fe^{++}-ионов

Реакция с $K_3[Fe(CN)_6]$. Поместите в пробирку или на фарфоровую пластинку 1—2 капли раствора какой-либо соли железа (II) и прилейте 1—2 капли гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Моментально образуется осадок турнбулевой сини:

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} \longrightarrow \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 2. Наличие свободной щелочи ведет к разложению турнбулевой сини.

2. Ионы Fe^{+++} с $K_3[Fe(CN)_6]$ осадка не образуют и поэтому не мешают открытию Fe^{++}. Другие катионы также не мешают.

3. Присутствие окислителей, окисляющих Fe^{++} в Fe^{+++}, или восстановителей, восстанавливающих $[Fe(CN)_6]^{---}$ в $[Fe(CN)_6]^{==}$, мешает реакции, так как Fe^{++} с $[Fe(CN)_6]^{==}$ образуют белый осадок $Fe_2[Fe(CN)_6]$, который окисляется кислородом воздуха в берлинскую лазурь и $Fe(OH)_3$.

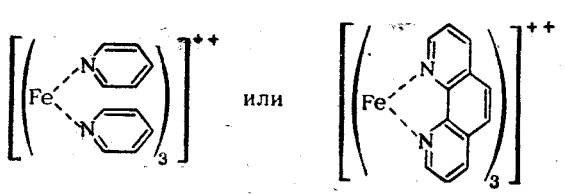
Реакция с диметилглиоксимом. Поместите в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли железа (II), каплю раствора винной кислоты, прибавьте 2—3 капли NH_4OH и 2—3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется растворимое комплексное соединение диметилглиоксимата железа (II) розово-красного цвета.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в растворе при pH > 7, соответствующем слабоаммиачному раствору.

2. С диметилглиоксимом Ni^{++} образует осадок розово-красного цвета, что затрудняет обнаружение Fe^{++}. В этом случае добавляют KCN для связывания Ni^{++} в комплексные ионы $[Ni(CN)_4]^{--}$, не реагирующие с диметилглиоксимом.

3. В случае одновременного присутствия Fe^{+++} и Fe^{++} реакцию проводят в присутствии винной кислоты, чтобы избежать образования гидроокиси железа (III) в аммиачном растворе.

Реакция с α,α'-дипиридилом или *о*-фенантролином. Поместите 1 каплю подкисленного исследуемого раствора в фарфоровый микротигель. Добавьте несколько кристалликов фторида калия или натрия и 1 каплю раствора α,α'-дипиридила или *о*-фенантролина. В присутствии Fe^{++} появляется темно-красное или розовое окрашивание. При этом образуются очень устойчивые комплексные катионы:



Условия проведения реакции. 1. Реакция протекает в кислой среде при pH 1—2.

2. Fe^{+++} не реагирует с указанными реагентами. Для устранения желтой окраски раствора, обусловливаемой присутствием больших количеств Fe^{+++}, его предварительно маскируют фторидом натрия или калия в виде $[FeF_6^{---}]$.

§ 10. Обнаружение Co^{++}-ионов

Реакция с нитритом калия. Прилейте к 2—3 каплям раствора какой-либо соли кобальта 2—3 капли уксусной кислоты, 5 капель раствора KNO_2 и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$.

Реакция основана на окислении Co^{++} в Co^{+++} при помощи NO_2^- в уксуснокислой среде:

$$Co^{++} + NO_2^- + 2CH_3COOH \longrightarrow \mathbf{NO} + 2CH_3COO^- + Co^{+++} + H_2O$$

Кобальт (III), реагируя с избытком NO_2^-, тотчас образует гексанитрокобальтат (III):

$$Co^{+++} + 6NO_2^- \longrightarrow [Co(NO_2)_6]^{---}$$

который с K^+ образует осадок гексанитрокобальтата (III) калия:

$$3K^+ + [Co(NO_2)_6]^{---} \longrightarrow \downarrow \mathbf{K_3[Co(NO_2)_6]}$$

В общем виде реакцию можно представить следующим образом:

$$Co(NO_3)_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow \downarrow K_3[Co(NO_2)_6] + 2KNO_3 + 2CH_3COOK + NO\uparrow + H_2O$$

$$Co^{++} - e + 6NO_2^- \longrightarrow [Co(NO_2)_6]^{---} \quad | \ 1$$

$$NO_2^- + e + 2H^+ \longrightarrow NO + H_2O \quad | \ 1$$

или в ионной форме:

$$Co^{++} + 7NO_2^- + 3K^+ + 2H^+ \longrightarrow \downarrow K_3[Co(NO_2)_6] + NO\uparrow + H_2O$$

Вместо нитрита калия можно брать смесь $NaNO_2 + KCl$.

Применяя нитрит натрия и уксусную кислоту, можно обнаружить одновременно K^+ и Co^{++} в случае их совместного присутствия.

Эта реакция пригодна для обнаружения ионов кобальта в присутствии ионов никеля. Условия проведения реакции указаны при реакциях обнаружения K^+ (см. гл. IV, § 5).

Реакция с роданидом аммония. Поместите в пробирку 3 капли раствора какой-либо соли кобальта, прибавьте немного (на кончике шпателя) кристаллического NH_4SCN или несколько капель его концентрированного раствора и содержимое пробирки тщательно взболтайте. При этом появляется синее окрашивание, вызываемое образованием комплексных соединений: $[Co(SCN)]^+$, $[Co(SCN)_2]$, $[Co(SCN)_3]^-$ и $[Co(SCN)_4]^{--}$:

$$Co^{++} + 4SCN^- \rightleftarrows \mathbf{[Co(SCN)_4]^{--}}$$

Для увеличения чувствительности реакции к полученному раствору добавляют смесь 0,5 *мл* диэтилового эфира с 0,5 *мл* амилового спирта. При взбалтывании с органическими растворителями роданидный комплекс растворяется в них и всплывает над водой, окрашивая верхний слой в интенсивно синий цвет.

Указанную реакцию можно проводить капельным методом. Для этого поместите каплю исследуемого раствора на фарфоровую пластинку и добавьте несколько капель раствора NH_4SCN в ацетоне. В присутствии Co^{++} появляется синее окрашивание.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в слабокислой среде (pH = 4—5).

2. Раствор NH_4SCN должен быть концентрированным (лучше пользоваться кристаллической солью).

3. При добавлении кристаллического NH_4SCN содержимое пробирки сильно взбалтывают, пока вся соль не растворится.

4. Ионы никеля не мешают реакции.

5. Присутствие Fe^{+++} приводит к образованию окрашенного в кроваво-красный цвет $Fe(SCN)_3$, маскирующего синюю окраску $[Co(SCN)_4]^{--}$. Поэтому реакцию в присутствии Fe^{+++} проводят, применяя винную или щавелевую кислоту, фториды щелочных металлов, фосфорную кислоту и др., образующую с Fe^{+++} бесцветные комплексные соединения.

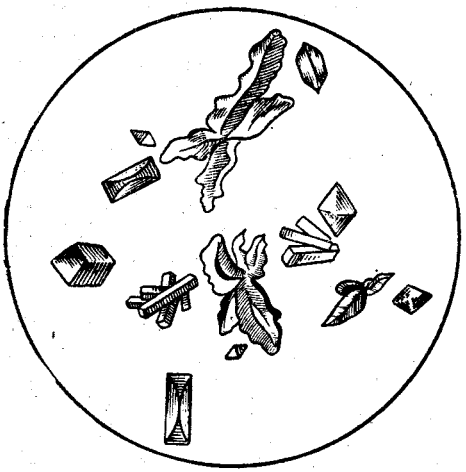


Рис. 45. Кристаллы $Co[Hg(SCN)_4]$.

Реакция с тетрароданомеркуриатом аммония или калия. Поместите на предметное стекло каплю анализируемого раствора, подкисленного уксусной кислотой, прибавьте каплю раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. В присутствии Co^{++} образуются темно-синие кристаллы тетрароданомеркуриата кобальта $Co[Hg(SCN)_4]$ (рис. 45), легко различимые под микроскопом:

$$Co^{++} + [Hg(SCN)_4]^{--} \longrightarrow \downarrow Co[Hg(SCN)_4]$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH < 7.

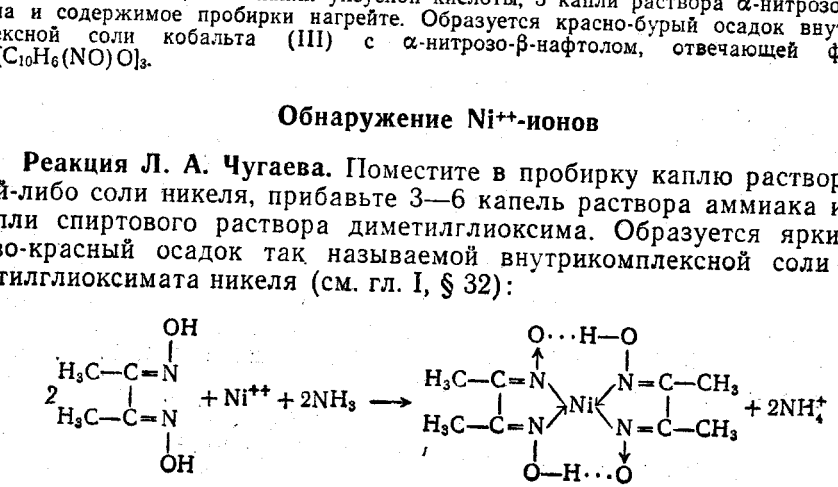
2. Прибавление капли раствора, содержащего Zn^{++}, способствует немедленному выделению осадка смешанной соли кобальта и цинка.

3. Реакция специфична. Из катионов III группы реакции мешает только Fe^{+++}, поэтому его предварительно комплексуют (маскируют). Zn^{++} образует белый кристаллический осадок $Zn[Hg(SCN)_4]$ (см. § 12).

Реакция М. А. Ильинского. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли кобальта, 1—2 капли уксусной кислоты, 3 капли раствора α-нитрозо-β-нафтола и содержимое пробирки нагрейте. Образуется красно-бурый осадок внутрикомплексной соли кобальта (III) с α-нитрозо-β-нафтолом, отвечающей формуле $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$.

Обнаружение Ni^{++}-ионов

Реакция Л. А. Чугаева. Поместите в пробирку каплю раствора какой-либо соли никеля, прибавьте 3—6 капель раствора аммиака и 2—3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется яркий розово-красный осадок так называемой внутрикомплексной соли — диметилглиоксимата никеля (см. гл. I, § 32):



Реакция очень чувствительна: открываемый минимум — 0,16 *мкг*; предельная концентрация — $1 : 3 \cdot 10^5$; предельное разбавление — 300 000. Чувствительность этой реакции повышается, если ее проводить капельным методом. Поместите на фильтровальную бумагу каплю исследуемого раствора и каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Смоченную бумагу для нейтрализации кислоты обработайте парами аммиака над фарфоровой чашкой. При достаточном насыщении аммиаком на бумаге в присутствии ионов никеля образуется красное пятно.

При наличии в растворе Fe^{+++}, Fe^{++}, Cu^{++}, Pb^{++} проведение реакции видоизменяют. Вызывается это тем, что в присутствии Fe^{++} также появляется красное окрашивание; при обработке аммиаком Fe^{+++} образует красно-бурое пятно; при взаимодействии Cu^{++} с диметилглиоксимом появляется буро-красная окраска, а при взаимодействии с аммиаком — синяя и т. д.

Если Ni^{++} приходится открывать в присутствии Fe^{+++}, к раствору добавляют сегнетовой соли или фторид натрия и вместо водного раствора аммиака пользуются едким натром. Ионы железа связываются в комплекс, и гидроокись железа не выделяется.

В присутствии Cu^{++} раствор подвергают действию сульфида натрия. При этом осаждаются NiS и CuS. Образовавшееся черное пятно обрабатывают концентрированным раствором HCl, осторожно нагревают для удаления H_2S, добавляют диметилглиоксим и насыщают аммиаком. При этом CuS не растворяется, а NiS растворяется, и в аммиачной среде, при действии диметилглиоксима, образуется красное пятно. Мешающие катионы предварительно удаляют.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 8, что соответствует слабоаммиачному раствору.

2. Железо (II) вызывает также красное окрашивание, поэтому реакция Чугаева дает бесспорные результаты лишь в отсутствие Fe^{++}. Необходимо окислить Fe^{++} до Fe^{+++} перекисью водорода, HNO_3 или $K_2S_2O_8$ и перевести в комплекс Fe^{+++} с помощью винной кислоты или сегнетовой соли, которые не реагируют с диметилглиоксимом.

3. Присутствие небольших количеств ионов кобальта не мешает открытию ионов никеля.

4. В присутствии Fe^{+++}, чтобы предотвратить образование в аммиачном растворе гидроокиси железа, к анализируемому раствору предварительно добавляют сегнетовой соли или NaF для связывания Fe^{+++} в $[FeF_6]^{---}$.

5. Ионы меди должны быть удалены, так как при их взаимодействии с диметилглиоксимом появляется буро-красное окрашивание, а с аммиаком — синее.

6. Чувствительность реакции значительно повышается в присутствии окислителей: брома, иода, персульфата и др. Продукт окисления неустойчив, поэтому окислители и затем водный раствор аммиака прибавляют уже к готовой смеси растворов соли никеля и диметилглиоксима. В присутствии большого избытка сильных окислителей окрашенное соединение разрушается.

Реакция с едким натром и хлорной водой. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли никеля, прилейте 5 капель NaOH или KOH, добавьте 5 капель свежеприготовленной хлорной или бромной воды и смесь нагрейте. При этом сначала происходит образование зеленого осадка гидроокиси никеля $Ni(OH)_2$, окисляющейся затем в черно-бурую гидроокись никеля (III):

$$Ni^{++} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ni(OH)_2$$

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH \longrightarrow \downarrow 2Ni(OH)_3 + 2NaBr$$

или в ионной форме:

$$2Ni^{++} + Br_2 + 6OH^- \longrightarrow \downarrow 2Ni(OH)_3 + 2Br^-$$

Условия проведения реакции. 1. Значение pH раствора должно быть > 7.

2. Окислители добавляют только после того, как выпадет осадок $Ni(OH)_2$. Прибавление хлорной и бромной воды уменьшает pH раствора, так как в них содержатся свободные кислоты. Поэтому желательно добавлять избыток щелочи, которая нейтрализует H^+ и препятствует уменьшению pH раствора ниже 7.

3. Осаждение $Ni(OH)_2$ и окисление проводят при нагревании.

4. Перекись водорода не окисляет $Ni(OH)_2$ до $Ni(OH)_3$ (отличие от ионов кобальта).

5. Выделение осадка $Ni(OH)_2$ возможно даже после связывания Ni^{++} в комплексный ион $[Ni(CN)_4]^{--}$ (отличие от Co^{++}).

6. Реакции мешают ионы марганца, кобальта и железа, которые должны быть предварительно удалены. Если присутствует только Co^{++}, то его связывают предварительно в $[Co(CN)_6]^{=\,=}$. В щелочном растворе при действии на $[Co(CN)_6]^{=\,=}$ сильных окислителей $Co(OH)_3$ не образуется.

§ 12. Обнаружение Zn^{++}-ионов

Реакция с сероводородом. Поместите в пробирку 3—5 капель раствора какой-либо соли цинка, добавьте несколько капель формиатной буферной смеси и пропустите через раствор сероводород или прилейте к раствору свежеприготовленной сероводородной воды. Выпадает белый осадок сульфида цинка:

$$Zn^{++} + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2H^+$$

$$2H^+ + 2HCOONa \longrightarrow 2HCOOH + 2Na^+$$

Эта реакция имеет большое значение. Ее применяют не только для обнаружения Zn^{++}, но и для отделения его (при pH ≈ 2) от Ni^{++} и Co^{++}.

Разделение указанных катионов основано на следующем. Растворимость сульфида типа KtS равна:

$$P_{KtS} = [Kt^{++}] = \frac{ПР_{KtS}}{[S^{--}]}$$

Сульфид-ионы образуются в результате электролитической диссоциации сероводорода:

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{--}$$

Применяя закон действия масс, получим:

$$\frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]} = 1{,}08 \cdot 10^{-22}$$

Откуда

$$[S^{--}] = \frac{1{,}08 \cdot 10^{-22}}{[H^+]^2} \cdot [H_2S]$$

Так как $[H_2S] = C_{H_2S\,(\text{насыщ. раствор})} \approx 0{,}1$ *моль/л*, то

$$[S^{--}] = \frac{1{,}08 \cdot 10^{-23}}{[H^+]^2}$$

Подставляя значение $[S^{--}]$ в формулу, выражающую растворимость KtS, получим:

$$P_{KtS} = \frac{ПР_{KtS}[H^+]^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}}$$

Соединение считается практически нерастворимым, если его растворимость $\leqslant 10^{-5}$ *моль/л*. Если подставить это значение в приведенную выше формулу, получим:

$$10^{-5} = \frac{ПР_{KtS}[H^+]^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}}$$

Следовательно, наивысшая концентрация H^+, при которой происходит практически полное осаждение сульфида, равна:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-5} \cdot 1{,}08 \cdot 10^{-23}}{ПР_{KtS}}}$$

Для ZnS

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-5} \cdot 1{,}08 \cdot 10^{-23}}{1{,}6 \cdot 10^{-24}}} \approx 10^{-2}\ г\text{-}ион/л$$

или $pH \approx 2$.

Поэтому при $[H^+] = 10^{-2}$ *г-ион/л* ($pH = 2$):

$$P_{ZnS} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-24}[10^{-2}]^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}} \approx 10^{-5}\ моль/л$$

При сохранении значения $pH \approx 2$ можно достичь осаждения сульфида цинка, так как при этом растворимость $ZnS = 10^{-5}$ *моль/л*.

Аналогично можно показать, что CoS и NiS при $pH = 2$ полностью не выпадают в осадок. Например:

$$P_{CoS} = \frac{4{,}0 \cdot 10^{-21}[10^{-2}]^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}} > 10^{-2}\ моль/л$$

где $4{,}0 \cdot 10^{-21} = ПР_{CoS}$.

Следовательно, при pH 2CoS можно считать более растворимым соединением, чем ZnS.

Таким образом, ZnS в отличие от CoS и NiS осаждается из кислых растворов при $pH \approx 2$. Для поддержания заданного значения pH необходимо применять формиатную буферную смесь (10^{-1} *моль/л* HCOOH + 10^{-3} *моль/л* HCOONa).

В качестве других буферных растворов применяют смеси сульфата и бисульфата ($pH = 1{,}65$) или хлоруксусной кислоты и ацетата натрия ($pH = 2{,}8$) в присутствии 0,2 *мл* акролеина и 10 *мл* 0,02%-ного раствора желатина. Желатин в этом случае способствует свертыванию (коагуляции) коллоидного сульфида цинка. Акролеин препятствует последующему осаждению NiS и CoS, являющихся более растворимыми соединениями по сравнению с ZnS.

В среде указанных буферных смесей можно практически полностью отделять Zn^{++} в виде ZnS от Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{++}, Mn^{++} и некоторых других. Для осаждения ZnS в отсутствие Co^{++} и Ni^{++} можно применять ацетатную буферную смесь.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение может быть выполнено в широком интервале значений pH: от 2 до 9.

2. Осаждение лучше проводить при нагревании в ацетатном или формиатном буферных растворах; при этом осадок получается крупнозернистый, легко отделяющийся фильтрованием и хорошо промывающийся.

3. Не рекомендуется осаждать ZnS из аммиачных растворов, содержащих $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, так как образующийся при этом сульфид получается в коллоидном состоянии.

4. Катионы, образующие в тех же условиях осадки с сульфид-ионами, должны быть предварительно удалены. Катионы, не осаждаемые сероводородом в кислой среде, не мешают реакции, но в этом случае нельзя вести осаждение при pH $\geqslant 7$.

5. В присутствии окислителей, окисляющих S^{--}, образуется осадок серы, который может быть принят за осадок ZnS. Поэтому осаждение сероводородом необходимо проводить в отсутствие окислителей.

6. Вместо сероводорода для получения ZnS можно применять свежеприготовленный $(NH_4)_2S$ и осаждать в уксуснокислой среде.

Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли цинка, прибавьте 3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и нагрейте смесь до кипения. При этом образуется белый осадок:

$$3Zn^{++} + 2K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+$$

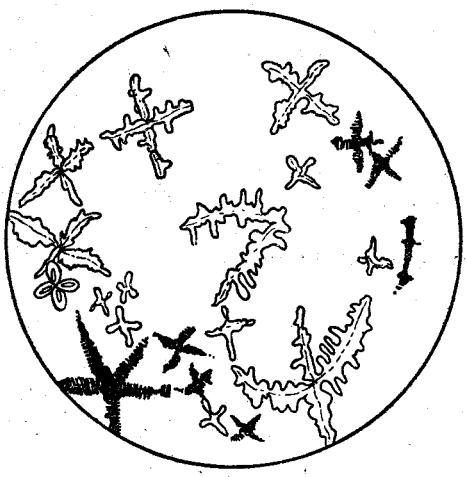


Рис. 46. Кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$.

Условия проведения реакции. 1. Значение pH раствора может быть равно или меньше 7, но ни в коем случае не больше, так как осадок в щелочной среде растворяется.

2. При действии избытка реактива может получиться более растворимый осадок, отвечающий формуле $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

3. Ионы алюминия и хрома не мешают этой реакции. Другие катионы III аналитической группы должны быть предварительно удалены.

4. Окислители, окисляющие $K_4[Fe(CN)_6]$ в $K_3[Fe(CN)_6]$, должны отсутствовать.

Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуриатом калия или аммония. Поместите на предметное стекло каплю испытуемого раствора, подкисленного серной кислотой, и каплю раствора тетрароданомеркуриата калия или аммония. В присутствии Zn^{++} образуется белый осадок тетрароданомеркуриата цинка $Zn[Hg(SCN)_4]$:

$$Zn^{++} + [Hg(SCN)_4]^{--} \longrightarrow \downarrow Zn[Hg(SCN)_4]$$

Кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$ показаны на рис. 46. Для сравнения проводят параллельную реакцию с раствором соли цинка.

Эта реакция дает хорошие результаты и в присутствии ионов хрома и алюминия. Наличие же катионов меди, железа, кадмия мешает открытию Zn^{++}, поэтому их лучше предварительно удалить.

В присутствии Co^{++} осадок $Zn[Hg(SCN)_4]$ окрашивается в синий цвет вследствие соосаждения $Co[Hg(SCN)_4]$. Эту реакцию используют для открытия как Zn^{++}, так и Co^{++}.

В присутствии Cu^{++} появляется темно-фиолетовый осадок вследствие соосаждения $Cu[Hg(SCN)_4]$. Комплексная соль меди имеет оливково-зеленый цвет. Поскольку комплексная соль цинка белого цвета, образование кристаллического осадка смеси тетрароданомеркуриатов меди и цинка, окрашенного в фиолетовый цвет, широко применяют для обнаружения Zn^{++}. Для этого к капле исследуемого раствора прибавляют каплю раствора $CuSO_4$.

§ 13. Обнаружение ионов циркония (IV)

Реакция с фосфатами. Триметилфосфат, фосфорная кислота и растворимые фосфаты образуют с Zr^{IV} белые осадки $Zr(HPO_4)_2$,

$ZrO(HPO_4)$, $Zr(H_2PO_4)_4$, $ZrO(H_2PO_4)_2$, малорастворимые в минеральных кислотах:

$$Zr^{IV} + 2HPO_4^{--} \longrightarrow \downarrow Zr(HPO_4)_2$$

Состав осадка зависит от значения pH.

Эта реакция применяется для удаления фосфатов и отделения Zr^{IV} от Ti^{IV}, Nb^{V}, Ta^{IV} и Ce^{IV} (см. § 22).

Отделение циркония от титана также происходит в присутствии перекиси водорода, образующей с титаном комплексное соединение.

Реакции с органическими производными мышьяковой кислоты. Фениларсоновая кислота $C_6H_5AsO_3H_2$ с Zr^{IV} образует белый осадок, нерастворимый в минеральных кислотах. Реакцию применяют для отделения Zr^{IV} от многих ионов: Ti^{IV}, Al^{+++}, Fe^{+++} и др., однако Hf^{IV} мешает реакции. Лучшей реакцией является взаимодействие Zr^{IV} с другими органическими производными мышьяковой кислоты, например с *п*-диметиламиноазофениларсоновой кислотой $(CH_3)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4AsO_3H_2$, образующей с Zr^{IV} коричневый осадок, нерастворимый в кислотах.

Для обнаружения Zr^{IV}, Th^{IV}, Be^{++}, Li^{+}, UO_2^{++} В. И. Кузнецов предложил торон [бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль], а также арсеназо [бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль] (см. ниже).

§ 14. Обнаружение UO_2^{++}-ионов

Восстановление U^{VI} в U^{IV}. В кислом растворе Mg, Zn, Cd, Al восстанавливают желтые соли уранила до соединений U^{IV}, которые окрашены в зеленый цвет:

$$UO_2^{++} + Mg + 4H^{+} \longrightarrow U^{IV} + Mg^{++} + 2H_2O$$

Действие купферрона (см. § 18). Реактив не осаждает UO_2^{++}. На этом основано отделение UO_2^{++} от ионов, осаждаемых купферроном (Fe^{+++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}).

Реакция с солями натрия. Уранилацетаты с солями натрия образуют характерные зеленовато-желтые кристаллические осадки (см. гл. IV, § 10).

Реакция с 8-оксихинолином $C_9H_6N(OH)$. Поместите на фильтровальную бумагу каплю кислого исследуемого раствора и каплю реактива; обработайте бумагу парами аммиака. В присутствии UO_2^{++} появляется коричневое пятно. Реакции не мешают ионы редкоземельных элементов и многих других элементов. Мешают реакции ионы железа, сурьмы, F^{-} и PO_4^{---}.

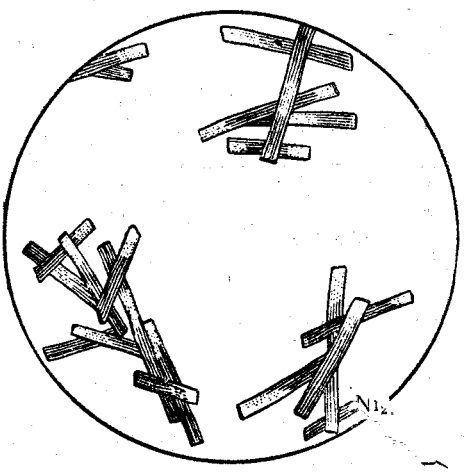


Рис. 47. Кристаллы, образующиеся при взаимодействии UO_2^{++}-ионов с антраниловой кислотой.

Цветная реакция с арсеназо. Арсеназо [бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль] представляет собой темно-коричневый кристаллический порошок,

Действие некоторых реактивов на

Реактивы	Кати	
	Al^{+++}	Zn^{++}
NaOH или KOH	Белые осадки $Al(OH)_3$ Растворяются в кислотах и избытке щелочи	$Zn(OH)_2$ Растворяется в аммиаке и NH_4Cl
NH_4OH	$Al(OH)_3$ Осаждению благоприятствует NH_4Cl	$Zn(OH)_2$ Растворяется в избытке реактива
$(NH_4)_2CO_3$ или Na_2CO_3	Белые осадки $Al(OH)_3$	$Zn_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в щелочах, аммиаке и $(NH_4)_2CO_3$ Растворяется в кислотах
$K_3[Fe(CN)_6]$		Коричневато-желтый осадок $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$
$K_4[Fe(CN)_6]$		Белый осадок $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$
$NH_4OH + NH_4Cl + (NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$	Белый осадок ZnS Не растворяется в CH_3COOH
H_2S (уксуснокислая среда)		Белый осадок ZnS

ТАБЛИЦА 15

катионы третьей аналитическвй группы

оны

Mn^{++}	Fe^{+++}	Fe^{++}	Ni^{++}
Белый осадок **$Mn(OH)_2$** при окислении переходит в буро-черный осадок H_2MnO_3	Буро-красный осадок **$Fe(OH)_3$**	Белый осадок **$Fe(OH)_2$** при окислении переходит сначала в зеленый, затем в буро-красный осадок $Fe(OH)_3$ Растворяется в NH_4Cl	Зеленоватый осадок **$Ni(OH)_2$** Растворяется в аммиаке и NH_4Cl Растворяется в кислотах
Растворяются в кислотах			
Белый осадок $Mn(OH)_2$ Растворяется в NH_4Cl	$Fe(OH)_3$ Не образуется в присутствии комплексующих веществ	$Fe(OH)_2$ Не образуется в присутствии NH_4Cl	$Ni(OH)_2$ Растворяется в избытке реактива
Белый осадок $MnCO_3$ Буреет на воздухе $\longrightarrow MnO(OH)_2$	Буро-красный осадок $Fe_2(OH)_2(CO_3)_2$	Белый осадок $FeCO_3$ на воздухе постепенно буреет $\longrightarrow$ $Fe_2(OH)_2(CO_3)_2$	Зеленый осадок $Ni_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$, аммиаке и NH_4Cl
Растворяются в кислотах			
Бурый осадок $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$	Бурое окрашивание	Синий осадок **$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$**	Желтовато-бурый осадок $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$
Белый осадок $Mn_2[Fe(CN)_6]$	Синий осадок **$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$**	Белый осадок $FeK_2[Fe(CN)_6]$	Зеленоватый осадок $Ni_2[Fe(CN)_6]$
Осадок телесного цвета **MnS**	Черные осадки **$Fe_2S_3 + FeS$** | **FeS**		**NiS** Не растворяется в разбавленной HCl
Растворяются в минеральных кислотах			
	$Fe^{+++} \longrightarrow Fe^{++}$		Черный осадок **NiS**

Реактивы	Кати	
	Al^{+++}	Zn^{++}
Na_2HPO_4	Белые осадки	
	$AlPO_4$ Растворяется в щелочах; не растворяется в уксусной кислоте Не осаждается в присутствии лимонной кислоты	**$Zn_3(PO_4)_2$** Растворяется в щелочах, аммиаке и уксусной кислоте
CH_3COONa (при нагревании)	Белый осадок **$Al(OH)_2CH_3COO$** Растворяется в кислотах и щелочах	
Окислители: а) *в щелочной среде* Cl_2, Br_2, NaClO, H_2O_2, Na_2O_2, PbO_2, $KMnO_4$		
б) *в кислой среде* $KClO_3$, $KClO_4$, $KBrO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaBiO_3$		

Реактивы	Кати	
	Cr^{+++}	Co^{++}
NaOH или KOH	Зеленоватый осадок **$Cr(OH)_3$** Растворяется в избытке щелочей, частично растворяется в аммиаке Растворяется в кислотах	Синий осадок основной соли кобальта, при нагревании переходит в розовый **$Co(OH)_2$** Растворяется в аммиаке, NH_4Cl и в кислотах
NH_4OH	$Cr(OH)_3$	$Co(OH)_2$ Растворяется в избытке реактива

Продолжение табл. 15

оны

Mn^{++}	Fe^{+++}	Fe^{++}	Ni^{++}
Белые осадки			Зеленый осадок $Ni_3(PO_4)_2$ Растворяется в аммиаке и уксусной кислоте
$Mn_3(PO_4)_2$ Растворяется в уксусной кислоте	$FePO_4$ Не растворяется в уксусной кислоте	$Fe_3(PO_4)_2$ Растворяется в уксусной кислоте	
Растворяются в минеральных кислотах			
	Красно-бурый осадок $Fe(OH)_2CH_3COO$ Растворяется в кислотах		
$Mn(OH)_2 + OH^- - e \longrightarrow Mn(OH)_3$ (бурый) $Mn(OH_2) + 2OH^- - 2e \longrightarrow MnO(OH)_2$ (бурый) $+ H_2O$ $MnO_2 + 4OH^- - 2e \longrightarrow MnO_4^{--}$ (зеленый) $+ 2H_2O$ $MnO_2 + 4OH^- - 3e \longrightarrow MnO_4^-$ (фиолетовый) $+ 2H_2O$		$Fe(OH)_2 + OH^- - e \longrightarrow Fe(OH)_3$	$Ni(OH)_2 + OH^- - e \longrightarrow Ni(OH)_3$ (черный)
$Mn^{++} + 2H_2O - 2e \longrightarrow MnO_2$ (бурый) $+ 4H^+$ MnO_4^{--} (зеленый) $- e \longrightarrow MnO_4^-$ (фиолетовый) $Mn^{++} + 4H_2O - 5e \longrightarrow MnO_4^-$ (фиолетовый) $+ 8H^+$		$Fe^{++} - e \longrightarrow Fe^{+++}$	

оны

Be^{++}	Ti^{IV}	Zr^{IV}	UO_2^{++}
	Белые осадки		Желтый осадок $UO_2(OH)_2 \rightarrow H_2U_2O_7 \rightarrow Na_2U_2O_7$ Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$
$Be(OH)_2$ Растворяется в избытке реактива и при кипячении в 2 н. растворе $NaHCO_3$	$Ti(OH)_4$	$Zr(OH)_4$	
Растворяются в кислотах			
$Be(OH)_2$ Плохо растворяется в избытке реактива	$Ti(OH)_4$	$Zr(OH_4)$	Желтый осадок $(NH_4)_2U_2O_7$ Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$ с образованием $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$

Реактивы	Кати	
	Cr^{+++}	Co^{++}
$(NH_4)_2CO_3$ или Na_2CO_3	$Cr(OH)_3$	Розовый осадок $Co_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$, аммиаке и NH_4Cl
$K_3[Fe(CN)_6]$		Буровато-красный осадок $Co_3[Fe(CN)_6]_2$
$K_4[Fe(CN)_6]$	Осадка не дает Соосаждается с другими гексацианоферратами (II)	Зеленоватый осадок $Co_2[Fe(CN)_6]$
$NH_4OH + NH_4Cl + (NH_4)_2S$	**$Cr(OH)_3$**	Черный осадок **CoS** Не растворяется в разбавленной HCl
H_2S (уксуснокислая среда)		Черный осадок **CoS**
Na_2HPO_4	Зеленый осадок **$CrPO_4$** Растворяется в щелочах; не растворяется в уксусной кислоте	Фиолетовый осадок **$Co_3(PO_4)_2$** Растворяется в аммиаке и в уксусной кислоте
CH_3COONa (при нагревании)	Зеленый осадок **$Cr(OH)_2CH_3COO$** (в присутствии Fe^{+++}) Растворяется в кислотах и щелочах	
Окислители: а) *в щелочной среде* Cl_2, Br_2, NaClO, H_2O_2, Na_2O_2, PbO_2, $KMnO_4$	$Cr(OH)_3 + 5OH^- - 3e \longrightarrow CrO_4^{--}$ (желтый) $+ 4H_2O$	$Co(OH)_2 + OH^- - e \longrightarrow$ **$Co(OH)_3$** (бурый) $[Co(CN)_6]^{---} - e \longrightarrow [Co(CN)_6]^{----}$ $[Co(NH_3)_6]^{++} - e \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{+++}$
б) *в кислой среде* $KClO_3$, $KClO_4$, $KBrO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaBiO_3$	$2Cr^{+++} + 7H_2O - 6e \longrightarrow Cr_2O_7^{--}$ (оранжевый) $+ 14H^+$	

Продолжение табл. 15

оны			
Be^{++}	Ti^{IV}	Zr^{IV}	UO_2^{++}
$Be_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3	Белые осадки $TiO(OH)_2$ и $Ti(OH)_4$ Растворяются в кислотах	$Zr(OH)_2CO_3$ Растворяется в избытке реактива	Желтый осадок $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ Растворяется в избытке реактива
	Желтоватый осадок $Ti_3[Fe(CN)_6]_4$	Салатного цвета осадок $Zr_3[Fe(CN)_6]_4$	Бурый осадок $(UO_2)_3[Fe(CN)_6]_2$
	Бурый осадок $Ti[Fe(CN)_6]$	Белый осадок $Zr[Fe(CN)_6]$	Красно-коричневый осадок $(UO_2)_3[Fe(CN)_6]$
$Be(OH)_2$	**$TiO(OH)_2$**	**$Zr(OH)_4$**	Черно-бурый осадок **UO_2S** Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$
Растворяются в хлористоводородной кислоте			
$BeHPO_4$ Осаждается в присутствии лимонной кислоты Растворяется в щелочах и не растворяется в уксусной кислоте	Белые осадки **$Ti(HPO_4)_2$** Не растворяется в уксусной кислоте Растворяется в соляной кислоте	**$Zr(HPO_4)_2$** Мало растворяется в минеральных кислотах; не растворяется в уксусной кислоте	Желтоватый осадок **UO_2HPO_4** Не растворяется в уксусной кислоте; растворяется в соляной кислоте
$Be(OH)CH_3COO$ **$Be(OH)_2$**	Белые осадки **$TiO(OH)_2$**	**$Zr(OH)_4$**	Желтый осадок **$Na_2U_2O_7$**
	$TiO(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow$ **$(HOO)Ti(OH)_3$** (желто-оранжевый)		$UO_2^{++} + Na_2O_2 +$ $+ H_2O \longrightarrow$ $\longrightarrow Na_2UO_5$ (желтый) $+ 2H^+$
	$H_2[TiO(SO_4)_2] +$ $+ H_2O_2 \longrightarrow$ $\rightarrow H_2[TiO_2(SO_4)_2] +$ $+ H_2O$ (желто-оранжевый)	$Zr^{IV} + 2H_2O_2 +$ $+ 2H_2O \longrightarrow$ $\longrightarrow (HOO)_2ZrO + 6H^+$	$UO_2^{++} + 2H_2O_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow UO_2(OH)_2$ (желтый) $+ 2H^+$

хорошо растворимый в воде, с образованием красно-розового окрашивания. С рядом элементов арсеназо дает цветные реакции, сопровождающиеся образованием фиолетовых окрасок различных оттенков. В минеральнокислой среде U^{IV} с арсеназо дает сине-фиолетовую окраску, а U^{VI} при pH = 4,5—5,5 — синюю или голубую окраску. При добавлении H_2O_2 окраски моментально переходят в розовые (поверочная реакция).

При открытии U^{VI} к кислому исследуемому раствору прибавляют реагент и уротропин; ионы редкоземельных элементов, Fe^{+++}, Al^{+++}, Th^{IV}, Zr^{IV}, Cu^{++}, Be^{++} маскируют добавлением NaF, $Na_2S_2O_3$ и салицилата натрия. В минеральнокислой среде U^{IV} можно непосредственно обнаруживать в присутствии больших количеств ионов U^{VI}, редкоземельных элементов, V^{V}, Be^{++}, Al^{+++}, Fe^{++}, Cu^{++}, Mg^{++} и ряда других элементов. Катионы (Fe^{+++}, Zr^{IV}, Ti^{IV}, Th^{IV}) и анионы (фосфаты, арсенаты), мешающие реакции, отделяют соосаждением с метаоловянной кислотой.

Микрокристаллоскопическая реакция. Выпарьте на предметном стекле каплю анализируемого раствора. К остатку прибавьте каплю воды и несколько кристаллов антраниловой (*о*-аминобензойной) кислоты и нагрейте. В присутствии UO_2^{++} под микроскопом видны характерные бесцветные иглы, группирующиеся в пучки (рис. 47). Реакции мешают ионы меди, цинка, серебра, сурьмы и анионы F^- и PO_4^{---}.

§ 15. Обзор действия реактивов на катионы третьей аналитической группы

Обзор действия реактивов на катионы III аналитической группы приведен в табл. 15.

На основании данных своих опытов и табл. 15 сделайте самостоятельно соответствующие выводы о действии общих и специфических реактивов.

§ 16. Использование коллоидных систем в химическом анализе

Признаки образования коллоидных растворов. Очень часто при выполнении химического анализа в процессе осаждения, фильтрования и промывания некоторых осадков образуются коллоидные системы (коллоидные растворы, «коллоиды»), отличающиеся от истинных растворов рядом характерных свойств. Коллоидные растворы, или золи, не представляют собой гомогенные (однородные) системы, а являются высокодисперсными микрогетерогенными (неоднородными) системами, сохраняющими поверхность раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Нерастворимые (взвешенные) в дисперсионной среде коллоидные частицы настолько малы (10^{-7}—10^{-5} *см*), что они не могут быть обнаружены посредством обычного лабораторного микроскопа и при фильтровании проходят даже через плотные бумажные фильтры.

Явление прохождения коллоидных частиц через фильтр с образованием мутного фильтрата можно заметить при фильтровании и промывании осадков сульфатов катионов второй и осадков сульфидов и гидроокисей катионов третьей, четвертой и пятой аналитических групп, а также галогенидов серебра и др.

Гели. Коллоидные частицы под влиянием различных факторов соединяются в более крупные агрегаты. Процесс укрупнения коллоидных частиц называют *коагуляцией*. Свертывание коллоидных частиц при-

водит в конце концов к образованию сплошной и рыхлой массы, называемой *гелем*. При действии на осадки некоторых реагентов (пептизаторов) наблюдается явление, обратное коагуляции, называемое *пептизацией*. В процессе пептизации осадок переходит в золь.

Коллоидным частицам присущи характерные свойства и в том числе адсорбционные свойства (см. книга 2, гл. IV, § 6).

Предупреждение образования золей. Во избежание образования золей при выполнении аналитических работ рекомендуется:

1. В процессе осаждения осадков прибавлять лишь небольшой избыток осаждающего реактива. Это не только способствует уменьшению растворимости осадков, но и предупреждает переход малорастворимого соединения в золь.

2. Вести осаждение из разбавленных растворов при нагревании и перемешивании.

3. При осаждении и промывании осадков добавлять необходимые электролиты.

4. Избегать разбавления водой растворов, находящихся над осадком.

Использование коллоидных систем в анализе. Способность некоторых соединений образовывать золи используют в химическом анализе для повышения чувствительности реакций. Так, некоторые гидроокиси, особенно при малых концентрациях ионов, образуют плохо видимые коллоидные осадки. Видимость этих осадков может быть значительно усилена, если использовать адсорбционные свойства коллоидных частиц. Для этого к раствору, в котором происходит осаждение гидроокиси, прибавляют какое-либо красящее вещество. Например, при осаждении гидроокиси магния добавляют *п*-нитробензолазо-α-нафтол или иод (см. гл. IV, § 11).

Явление адсорбции коллоидными частицами широко используется в анализе, например для соосаждения Cr^{+++} в виде $Cr(OH)_2CH_3COO$ вместе с диоксиацетатами алюминия и железа (III) (см. гл. VI, § 2).

Другим примером использования свойств коллоидных систем может служить адсорбция суспензией метаоловянной кислоты значительных количеств фосфорной кислоты, чем пользуются для количественного отделения фосфат-ионов, осложняющих ход анализа смеси катионов (см. гл. VI, § 22).

Коллоидные системы широко применяются в количественном анализе (см. книга 2).

§ 17. Основы теории осаждения катионов третьей аналитической группы групповым реактивом — сульфидом аммония

Равновесия в водном растворе $(NH_4)_2S$. Систему равновесий в водном растворе сульфида аммония можно представить в следующем виде:

$$(NH_4)_2S \longrightarrow 2NH_4^+ + S^{--} \quad \text{(а)}$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+ \quad \text{(б)}$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O \quad \text{(в)}$$

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ \quad \text{(г)}$$

или

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

$$S^{--} + HOH \rightleftarrows SH^- + OH^- \quad \text{(д)}$$

$$SH^- + HOH \rightleftarrows H_2S + OH^- \quad \text{(е)}$$

$$SH^- + H_2O \rightleftarrows S^{--} + H_3O^+ \quad \text{(е}_1\text{)}$$

Таким образом, в водном растворе сульфида аммония имеются: ионы водорода (гидроксония), ионы гидроксила и аммония, сульфид- и гидросульфид-ионы, нейтральные молекулы аммиака, сероводорода и др.

Расчет концентраций ионов, образующихся в растворе сульфида аммония. $(NH_4)_2S$, как соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу:

1-я ступень гидролиза:

$$\underbrace{2NH_4^+ + S^{--}}_{(NH_4)_2S} + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + NH_4OH + HS^- \qquad (a)$$

или, исключив ионы NH_4^+, не участвующие в реакции:

$$NH_4^+ + S^{--} + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HS^- \qquad (a_1)$$

2-я ступень гидролиза

$$\underbrace{NH_4^+ + HS^-}_{(NH_4)HS} + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H_2S$$

Гидролиз сульфида аммония в основном протекает по первой ступени. Степень гидролиза $(NH_4)_2S$ может быть вычислена, как указано в гл. I, § 18; она равна $\sim 99\%$.

Равновесная концентрация S^{--} в водном растворе сульфида аммония может быть вычислена подобно равновесной концентрации CO_3^{--} (см. гл. V, § 7).

Обозначив через $C_{(NH_4)_2S}$ концентрацию исходного сульфида аммония и через x искомую равновесную концентрацию S^{--}-ионов, не подвергшихся гидролизу, можем написать:

$$[NH_4^+] = 2C_{(NH_4)_2S} - [NH_4OH]$$
$$[S^{--}] = C_{(NH_4)_2S} - [HS^-] = x$$
$$[NH_4OH] = [HS^-] = C_{(NH_4)_2S} - x$$

поэтому

$$[NH_4^+] = 2C_{(NH_4)_2S} - (C_{(NH_4)_2S} - x) = C_{(NH_4)_2S} + x$$

Теперь уравнение (a_1) можно представить в следующем виде:

$$\underbrace{NH_4^+}_{C_{(NH_4)_2S}+x} + \underbrace{S^{--}}_{x} + HOH \rightleftarrows \underbrace{NH_4OH}_{C_{(NH_4)_2S}-x} + \underbrace{HS^-}_{C_{(NH_4)_2S}-x}$$

Подставив значения равновесных концентраций в уравнение, выражающее первую константу гидролиза, вычислим $K_{гидр}$ для 1 M раствора $(NH_4)_2S$:

$$\frac{[NH_4OH]\,[HS^-]}{[NH_4^+]\,[S^{--}]} = K'_{гидр} = \frac{(1-x)(1-x)}{(1+x)\,x} = \frac{10^{-14}}{1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-15}} \approx 10^6$$

Большая величина константы гидролиза свидетельствует о том, что гидролиз $(NH_4)_2S$ по первой ступени идет практически полностью.

Приведенное уравнение можно решить в отношении $[S^{--}]$, т. е. x. Учитывая, что x представляет собой в данном случае очень малую величину, можем написать упрощенное уравнение:

$$\frac{1 \cdot 1}{1x} = 10^6$$

откуда

$$x = [S^{--}] = 10^{-6} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно, в 1 *М* растворе $(NH_4)_2S$:

$$[S^{--}] = 10^{-6} \text{ г-ион/л}^*$$

$$[NH_4^+] = 1 + x \approx 1 \text{ г-ион/л}$$

$$[NH_4OH] = 1 - x \approx 1 \text{ моль/л}$$

$$[HS^-] = 1 - x \approx 1 \text{ г-ион/л}$$

Подставляя значение $[NH_4^+]$ и $[NH_4OH]$ в уравнение, выражающее константу электролитической диссоциации NH_4OH, получим:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{1\,[OH^-]}{1} = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$$

Откуда

$$[OH^-] = 1{,}81 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1{,}81 \cdot 10^{-5}} = 5{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л}$$

$$pOH = -\lg 1{,}81 \cdot 10^{-5} = 4{,}74; \quad pH = 14 - 4{,}74 = 9{,}26$$

Следовательно, реакция водного раствора $(NH_4)_2S$ слабощелочная. При добавлении к раствору сульфида аммония кислоты пойдут реакции:

$$S^{--} + H^+ \longrightarrow HS^-$$

$$HS^- + H^+ \longrightarrow H_2S$$

т. е. *степень гидролиза увеличивается*, pH *раствора и* $[S^{--}]$ *уменьшаются.*

При добавлении щелочи к раствору сульфида аммония пойдут реакции:

$$H_2S + OH^- \longrightarrow H_2O + HS^-$$

$$HS^- + OH^- \longrightarrow H_2O + S^{--}$$

т. е. *степень гидролиза уменьшается*, pH *раствора и* $[S^{--}]$ *увеличиваются.*

При введении значительных количеств сильного основания сульфид аммония разлагается с образованием аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Разложение усиливается при нагревании раствора.

Для поддержания pH раствора сульфида аммония на требуемом уровне к нему добавляют буферную смесь, состоящую из NH_4OH + + NH_4Cl.

Отсюда ясно, что реакция раствора $(NH_4)_2S$ достаточно щелочная (pOH = 4,74; pH = 9,26), чтобы осадить гидроокиси некоторых катионов: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и др. В то же время образуются сульфиды других катионов.

При обменных реакциях преимущественно образуются наименее растворимые вещества. В случае осаждения катионов III группы выпадают в осадок наименее растворимые гидроокиси бериллия, титана,

---

* Следует учитывать, что все расчеты были проведены без учета коэффициентов активности. Поэтому полученные результаты вычисления необходимо рассматривать как приближенные. В 0,1 *М* растворе $(NH_4)_2S$ $[S^{--}] = 10^{-7}$ *г-ион/л.*

циркония, хрома и алюминия. Из соединений остальных катионов III аналитической группы с S^{--}, HS^- и OH^- наименьшей растворимостью отличаются сульфиды, чем и объясняется их образование.

Влияние различных факторов на осаждение сульфидов III группы. Следует иметь в виду, что при осаждении сульфидов очень сильное влияние на полноту выделения и качество образуемого осадка оказывает величина pH раствора. Так, сульфид марганца осаждается при pH = 9; сульфид железа (FeS) — при pH = 7; сульфид никеля — при pH = 4,8; сульфид кобальта — при pH $\geqslant$ 3,6; сульфид цинка — при pH = 2,0 и т. д.

Ниже приводятся значения pH 1 *M* растворов некоторых сульфидов:

Сульфид натрия Na_2S	13,9	Гидросульфид аммония NH_4HS	8,1
Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ . . .	9,26	Насыщенный раствор H_2S . . .	4,5
Смесь $(NH_4)_2S + NH_4OH + NH_4Cl$	9,0	$3 \cdot 10^{-1}$ н. раствор $HCl + H_2S$ . .	0,5

Эти данные показывают, что при pH = 9 в аммиачно-щелочной среде 1 *M* раствор сульфида аммония полностью осаждает все сульфиды и гидроокиси катионов III аналитической группы. Можно также осаждать сульфиды кобальта, никеля и цинка (при поддержании постоянной величины pH) насыщенным раствором сероводорода. Осаждение сульфидов катионов III аналитической группы в хлористоводородном растворе уже невозможно. Сульфид натрия для этой цели непригоден, так как при его применении не исключена возможность образования осадков катионов I и II аналитических групп.

Правила осаждения катионов III группы в виде сульфидов и гидроокисей. При осаждении сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы раствором $(NH_4)_2S$ (как и в других случаях осаждения в химическом анализе) осадок иногда не выпадает или образуются осадки, которые при их отделении и промывании проходят через плотные бумажные фильтры. Это явление объясняется образованием *коллоидных растворов* гидроокисей алюминия и хрома и сульфидов никеля, кобальта, железа, цинка и марганца. Для предупреждения образования коллоидных растворов при выделении сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы рекомендуется придерживаться определенных правил. Осаждение сульфидов следует вести при нагревании из слабокислых растворов, содержащих хлорид аммония, свежеприготовленным раствором $(NH_4)_2S$. Перед окончанием осаждения прибавляют раствор аммиака до pH = 9—9,2.

При осаждении сульфидов устанавливаются следующие системы подвижного равновесия:

$$Kt^{++} + 2HS^- \rightleftarrows Kt(HS)_2$$
$$Kt(HS)_2 + Kt^{++} \rightleftarrows \downarrow 2KtS + 2H^+$$
$$Kt^{++} + S^{--} \longrightarrow \downarrow KtS$$
$$KtS + 2H^+ \rightleftarrows Kt^{++} + H_2S$$

Как видно из уравнений реакций, присутствие HS^- препятствует полному осаждению катионов III группы, так как осаждение сопровождается повышением концентрации ионов водорода. Поэтому к раствору и добавляют NH_4OH:

$$HS^- + NH_4OH \rightleftarrows H_2O + NH_4^+ + S^{--}$$
$$H^+ + NH_4OH \rightleftarrows H_2O + NH_4^+$$

Наряду с перечисленными выше ионами и нейтральными молекулами в растворе $(NH_4)_2S$ присутствуют и другие ионы и молекулы, об-

разующиеся в результате окисления сульфида аммония кислородом воздуха и поглощением щелочным его раствором CO_2 из воздуха.

Окисление сульфида аммония кислородом воздуха сопровождается образованием S^{--}, $S_2O_3^{--}$, $S_4O_6^{--}$, SO_3^{--} и SO_4^{--}, например:

$$S^{--} + 2O_2 \longrightarrow SO_4^{--}$$

$$\left.\begin{array}{l} S^{--} - 8e + 8OH^- \longrightarrow SO_4^{--} + 4H_2O \\ O_2 + 4e + 2H_2O \longrightarrow 4OH^- \end{array}\right| \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array}$$

Поглощение CO_2 из воздуха сопровождается образованием HCO_3^- и CO_3^{--}. Поэтому рекомендуется применять для осаждения гидроокисей и сульфидов катионов III группы свежеприготовленные растворы $(NH_4)_2S$.

При пользовании такими растворами одновременно с сульфидами и гидроокисями катионов III группы в осадок не выпадут карбонаты и сульфаты катионов II группы. Присутствие в растворе NH_4Cl препятствует образованию $Mg(OH)_2$ и коллоидных растворов. Наличие в растворе $NH_4OH + NH_4Cl$ создает необходимую аммиачную буферную смесь, поддерживающую в процессе осаждения заданное значение pH раствора.

После добавления $(NH_4)_2S$ анализируемую смесь нагревают на водяной бане до 60—70° С в течение приблизительно 30 *мин*, не давая осадку долго соприкасаться с воздухом (осадок по возможности должен находиться под слоем жидкости). Со временем сульфиды никеля и кобальта превращаются в менее растворимую форму сульфидов.

При очень долгом стоянии сульфид железа окисляется кислородом воздуха и частично переходит в растворимый в воде сульфат

$$FeS + 2O_2 \longrightarrow FeSO_4$$

Сульфид марганца, окисляясь кислородом воздуха, образует малорастворимые окислы:

$$3MnS + 2O_2 \longrightarrow \downarrow Mn_3O_4 + \downarrow 3S$$

Таким образом, условия осаждения сульфидов и гидроокисей катионов III группы можно сформулировать так.

Условия осаждения. 1. При осаждении следует пользоваться свежеприготовленными растворами $(NH_4)_2S$ и NH_4OH.

2. Для достижения полноты осаждения необходимо добавлять $(NH_4)_2S$ в небольшом избытке.

3. Следует избегать разбавления водой растворов, находящихся над осадками.

4. Не следует допускать длительного соприкосновения осадков сульфидов с воздухом.

5. Осаждение лучше проводить при нагревании, в присутствии аммиачной буферной смеси, при pH = 9.

6. Прежде чем приступать к отделению осадков, следует смесь нагревать 30 *мин* на водяной бане.

Расчет $[S^{--}]$, необходимой для осаждения сульфида цинка. Выделение осадков сульфидов катионов III группы начинается, когда произведение концентраций ионов $[Kt^{++}][S^{--}]$, $[Kt^{+++}]^2[S^{--}]^3$ превысит произведения растворимости соответствующих сульфидов $ПР_{KtS}$ и $ПР_{Kt_2S_3}$.

Образование сульфидов происходит, когда

$$[S^{--}] = \frac{ПР_{KtS}}{[Kt^{++}]}$$

Для двух сравниваемых катионов при одной и той же молярной концентрации (например, 0,1 *М*) в осадок выпадет сульфид, отличающийся наименьшей величиной $ПР_{KtS}$.

Для того чтобы выпал сульфид, характеризующийся большей величиной $ПР_{KtS}$, необходимо увеличить $[S^{--}]$.

Для осаждения ZnS $[S^{--}]$ должна быть:

$$[S^{--}]_{ZnS} = \frac{ПР_{ZnS}}{[Zn^{++}]} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-24}}{10^{-1}} \text{ г-ион/л}$$

Для осаждения SnS:

$$[S^{--}]_{SnS} = \frac{ПР_{SnS}}{[Sn^{++}]} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-27}}{10^{-1}} \text{ г-ион/л}$$

$$\frac{[S^{--}]_{ZnS}}{[S^{--}]_{SnS}} = \frac{ПР_{ZnS}\,[Sn^{++}]}{[Zn^{++}]\,ПР_{SnS}}$$

Если $[Zn^{++}] = [Sn^{++}]$, то

$$\frac{[S^{--}]_{ZnS}}{[S^{--}]_{SnS}} = \frac{ПР_{ZnS}}{ПР_{SnS}} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-24}}{1{,}0 \cdot 10^{-27}} = 1{,}6 \cdot 10^{3}$$

Для того, чтобы достичь осаждения ZnS, более растворимого соединения по сравнению с SnS, необходимо увеличить $[S^{--}]$ во столько раз, во сколько $ПР_{ZnS} > ПР_{SnS}$, т. е. в 1600 раз.

Как было показано выше, $[S^{--}]$ в 10^{-1} *М* растворе $(NH_4)_2S$ равна 10^{-7} *г-ион/л* и вполне достаточна для количественного (полного) осаждения и ZnS и SnS, что видно из следующих уравнений:

$$[Sn^{++}] = \frac{ПР_{SnS}}{[S^{--}]} = \frac{1 \cdot 10^{-27}}{10^{-7}} = 10^{-20} \text{ г-ион/л} < 10^{-5}$$

$$[Zn^{++}] = \frac{ПР_{ZnS}}{[S^{--}]} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-24}}{10^{-7}} = 1{,}6 \cdot 10^{-17} \text{ г-ион/л} < 10^{-5}$$

Концентрация сульфид-иона в 10^{-1} *М* растворе H_2S очень мала и, как показывает расчет (см. гл. VII, § 20), равняется $1{,}0 \cdot 10^{-15}$ *г-ион/л*. Однако при $[S^{--}]$, равной $1{,}0 \cdot 10^{-15}$, достигается полнота осаждения и SnS и ZnS:

$$[Sn^{++}] = \frac{1 \cdot 10^{-27}}{10^{-15}} = 10^{-12} \text{ г-ион/л} < 10^{-5}$$

$$[Zn^{++}] = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-24}}{10^{-15}} = 1{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л} < 10^{-5}$$

В $3 \cdot 10^{-1}$ *М* хлористоводородном насыщенном растворе H_2S $[S^{--}]$ еще меньше и равна $1{,}1 \cdot 10^{-22}$ *г-ион/л*.

При $[S^{--}]$, равной $1{,}1 \cdot 10^{-22}$ *г-ион/л*, ZnS практически не выпадает в осадок

$$[Sn^{++}] = \frac{1 \cdot 10^{-27}}{1{,}1 \cdot 10^{-22}} \approx 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$[Zn^{++}] = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-24}}{1{,}1 \cdot 10^{-22}} = 1{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л} > 10^{-5}$$

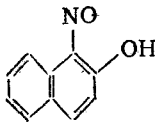
Этим объясняется то, что в сильно кислой среде $[S^{--}]$ оказывается недостаточной для осаждения даже наименее растворимых сульфидов катионов III группы, как, например, ZnS.

Следовательно, с целью достижения полноты осаждения всех сульфидов III группы осаждение нужно вести при pH > 7 (9—9,2).

§ 18. Теоретические основы применения органических реактивов в качественном анализе неорганических веществ

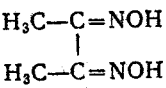
Прежде при анализе неорганических веществ применяли главным образом неорганические реактивы. Рассмотренные выше реакции Be^{++} с хинализарином и тороном, Al^{+++} с ализарином и оксихинолином, Ni^{++} с диметилглиоксимом, равно как и ранее рекомендованные реакции Mg^{++} с оксихинолином и Ca^{++}, Sr^{++} и Ba^{++} с родизонатом натрия, являются примерами применения органических реактивов в анализе неорганических веществ.

В 1884 г. М. А. Ильинский впервые предложил в качестве реактива на ионы кобальта α-нитрозо-β-нафтол



который образует с Co^{++}-ионами красно-бурый осадок, представляющий собой $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$ — внутрикомплексную соль, нерастворимую в азотной и хлористоводородной кислотах.

В 1905 г. Л. А. Чугаев предложил диметилглиоксим



для открытия ионов никеля. С этим реактивом в слабоаммиачной среде Ni^{++} образует розово-красный осадок, представляющий собой внутрикомплексную соль — диметилглиоксимат никеля $[(CH_3)_2N(OH)NO]_2Ni$.

Указанные реактивы до сих пор являются лучшими реактивами для обнаружения и определения кобальта и никеля.

После того как русские ученые М. А. Ильинский и Л. А. Чугаев впервые предложили α-нитрозо-β-нафтол и диметилглиоксим для обнаружения кобальта, никеля, применение органических реагентов в анализе неорганических веществ стало интенсивно расширяться.

В настоящее время органические реагенты нашли широкое практическое применение в различных областях аналитической химии. Этому в значительной мере способствовали работы советских ученых, среди которых особо следует отметить В. И. Кузнецова, разработавшего теорию органических реагентов и предложившего много новых реактивов на различные катионы.

М. А. Ильинский (1856—1941).

Особенностью ряда органических реактивов является их высокая чувствительность и избирательность действия, позволяющая применять их для открытия некоторых ионов в присутствии других. Многие химические соединения, получаемые в результате взаимодействия неорганических веществ с органическими, обладают характерной окраской. При помощи органических

реагентов успешно анализируют такие смеси, которые не удается анализировать с помощью неорганических реагентов.

Действие многих органических реактивов было обнаружено случайно. В настоящее время изыскание новых специфически действующих органических реагентов основывается на теоретических предпосылках. В аналитической химии для обнаружения отдельных ионов используют такие органические соединения, которые характеризуются специфической структурой их молекул.

Цветные реакции. Большая группа органических веществ, взаимодействуя с некоторыми ионами, дает характерные цветные реакции. Возможны следующие причины, вызывающие появление или изменение окраски.

1. Образование окрашенного в определенный цвет органического красителя. В качестве примера можно привести реакцию обнаружения NO_2^- при помощи ароматических аминосоединений.

2. Образование окрашенного комплексного соединения. При связывании катиона в комплексное соединение органическим реактивом появление окраски возможно лишь при наличии в молекуле этого реактива определенных групп, обусловливающих его хромофорное действие. Примером может служить реакция взаимодействия Ni^{++} с диметилглиоксимом.

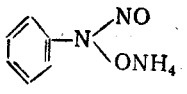
3. Образование малорастворимого окрашенного соединения. Примером может служить осаждение родизоната бария.

4. Образование соединения, меняющего свою окраску в результате реакции окисления—восстановления. Примером таких реакций окисления—восстановления является реакция обнаружения окислителей с дифениламином, в результате которой образуются продукты окисления, окрашенные в синий цвет.

В настоящее время предложено большое число высокочувствительных и специфических органических реагентов для определения и разделения катионов и анионов.

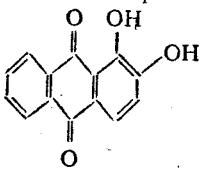
Специфические органические реагенты. Помимо упоминавшихся уже α-нитрозо-β-нафтола и диметилглиоксима в настоящее время широко применяют разнообразные органические реагенты.

Купферрон (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина)



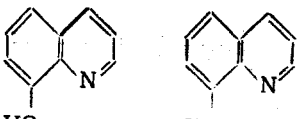
Реактив на Cu^{++}, Bi^{+++}, Fe^{+++}, Ti^{IV}, Th^{IV}, Zr^{IV}, UO_2^{++} и др.

Ализарин (1,2-диоксиантрахинон)



Реактив на Al^{+++}, Zr^{IV}, Th^{IV} и др.

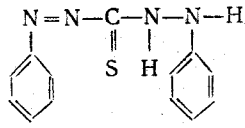
Оксин (8-оксихинолин, или *о*-оксихинолин) и его тиоаналог 8-меркаптохинолин



Л. А. Чугаев (1873—1922).

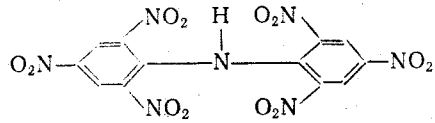
Реактивы на Mg^{++}, Al^{+++}, Zn^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mn^{++}, Ge^{IV} и др.

Дитизон (дифенилтиокарбазон)



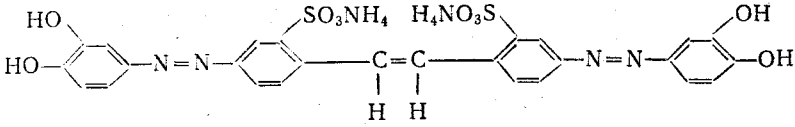
Реактив на Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Cu^{++}, Ag^{+}, Pb^{++}, Hg^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++} и др.

Дипикриламин



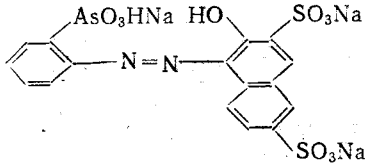
Реактив на K^{+}, Rb^{+} и Cs^{+}, предложен Н. С. Полуэктовым.

Стильбазо



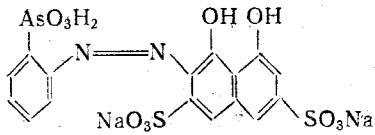
Реактив на Al^{+++}, предложен В. И. Кузнецовым.

Торон [бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль]



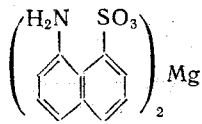
Реактив на Th^{IV}, Zr^{IV}, Be^{++}, Li^{+}, UO_2^{++} и др., предложен В. И. Кузнецовым.

Арсеназо [бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль]



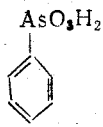
Реактив на Al^{+++}, Zr^{IV} и In^{+++}, предложен В. И. Кузнецовым.

1,8-Аминонафталинсульфонат магния



Реактив для осаждения Na^{+} в присутствии K^{+}, предложен Р. М. Драницкой.

Фениларсоновая кислота

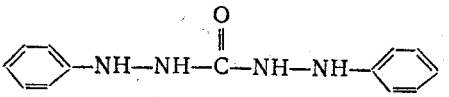


Реактив для осаждения ниобия и тантала, предложен И. П. Алимариным и Б. И. Фрид.

Ариларсоновые кислоты — предложены К. Л. Маляровым и Л. С. Колесниковым для осаждения германия.

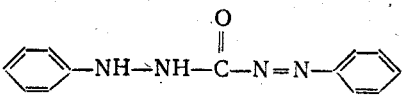
Диэтилдитиофосфорная кислота $(C_2H_5O)_2PSSH$ и ее аналоги — предложены А. И. Бусевым для цветных реакций на многие элементы.

Дифенилкарбазид



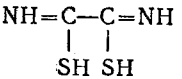
Реактив на Hg^{++} и Cr^{VI}.

Дифенилкарбазон



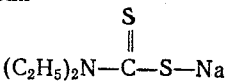
Реактив на Hg^{++} и Ag^{+}.

Рубеановодородная кислота



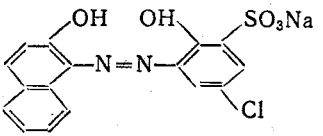
Реактив на Cu^{++}, Ni^{++}, Co^{++}.

Диэтилдитиокарбамат натрия



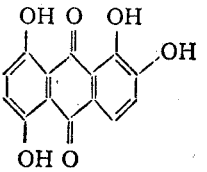
Реактив на Cu^{++}, Ni^{++}, UO_2^{++}.

Магнезон [2-нафтол-(1-азо-2′)-4′-хлорфенол-6′-сульфонат натрия]



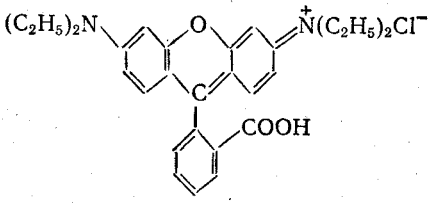
Реактив на Mg^{++}.

Хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон)



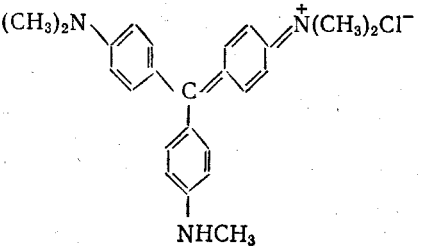
Реактив на Be^{++}, Mg^{++}, Al^{+++}.

Родамин Б



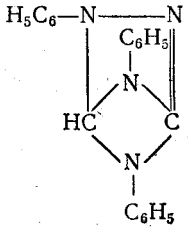
Реактив на Sb^{V}, Ga^{+++}, Tl^{+++}, W^{VI}.

Метиловый фиолетовый



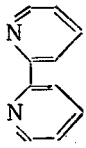
Реактив на Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Tl^{+++}, Sb^{V}.

Нитрон



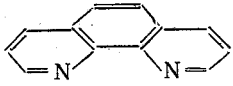
Реактив на NO_3^- и ClO_4^-.

α,α′-Дипиридил



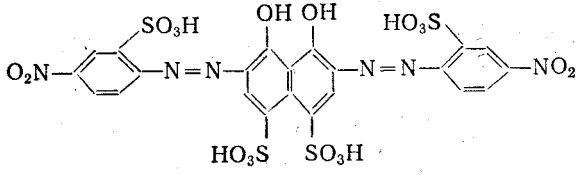
Реактив на Fe^{++}.

***o*-Фенантролин**



Реактив на Fe^{++}.

Нитхромазо [бис-2,7 (4-нитро-2-сульфо-1-азобензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]



Реактив на Ba^{++} и Sr^{++}.

Теоретические основы. В настоящее время благодаря преимущественно работам советских ученых В. И. Кузнецова, И. М. Коренмана, И. С. Мустафина, А. И. Черкесова и других разработаны теоретические основы цветных реакций, основанных на применении органических реагентов.

Большое значение для понимания процессов взаимодействия органических реагентов с ионами различных элементов сыграла так называемая гипотеза аналогий.

Согласно гипотезе аналогий, предложенной В. И. Кузнецовым, реакции ионов с органическими веществами отождествляют с простейшими реакциями неорганических веществ, а именно — с реакцией гидролиза и реакциями образования сульфидов и аммиакатов.

Действие органических реактивов, содержащих гидроксильную группу, можно рассматривать как реакцию образования соли типа KtOR при действии реактива типа HOR. Соединения типа KtOR являются аналогами гидроокисей, поэтому органические гидроксилсодержащие реагенты осаждают те катионы, гидроокиси которых мало растворимы в воде:

$$Kt^+ + HOH \rightleftarrows \underset{\text{гидроокись}}{KtOH} + H^+ \qquad \text{(гидролиз)}$$

$$Kt^+ + HOR \rightleftarrows \underset{\substack{\text{соль — аналог}\\ \text{гидроокиси}}}{KtOR} + H^+ \qquad \text{(действие органического реагента)}$$

Значение pH, требующееся для осуществления обеих реакций, как показывает опыт, приблизительно одинаково. Например, pH начала осаждения гидроокиси алюминия равно 4,1, а pH среды, при которой происходит осаждение AlOR (где OR — остаток от таннина), равно 4,7.

Аналогичным образом протекают реакции ионов с серосодержащими реагентами типа HSR:

$$Kt^+ + HSH \rightleftarrows KtSH + H^+$$

гидросульфид

$$Kt^+ + HSKt \rightleftarrows KtSKt(Kt_2S) + H^+$$

сульфид

$$Kt^+ + HSR \rightleftarrows KtSR + H^+$$

соль — аналог гидросульфида

Действие органических реактивов, содержащих гидросульфидные группы SH^-, можно рассматривать как реакцию образования соли KtSR при действии реагента HSR, т. е. процесс можно отождествить с действием сероводорода HSH. Таким образом, соединения типа KtSR являются аналогами гидросульфидов. Поэтому органические реактивы, содержащие SH^--группы, способны взаимодействовать с катионами, которые при действии сероводорода осаждаются в виде сульфидов.

Механизм действия аминосодержащих органических реактивов напоминает механизм образования аммиакатов (комплексных соединений катионов с аммиаком), например $[Zn(NH_3)_6]^{++}$. Вот почему катионы, не образующие прочных аммиакатов, не склонны вступать в реакции с аминосодержащими органическими реактивами.

Большинство известных в настоящее время цветных реакций неорганических ионов с органическими реагентами основано на комплексообразовании или на окислении—восстановлении. Органические реагенты, способные вызывать цветные реакции, как правило, отличаются специфическим строением. В составе их молекул имеются атомные группировки, способные давать комплексные соединения или склонные к реакциям окисления—восстановления. Однако следует иметь в виду, что существует большая группа цветных реакций, связанных с образованием осадков малорастворимых солей.

Цветные реакции такого типа основаны на образовании осадков цветных продуктов реакции.

Появление окрашенного соединения при действии органического реагента может произойти вследствие изменения окраски самих окрашенных органических реагентов, т. е. реагентов, обладающих хромофорными свойствами, или вследствие хромофорного действия открываемых ионов, обладающих собственной окраской.

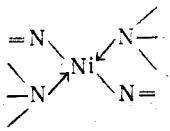
Например, при выборе специфических реакций на ионы бериллия, не обладающие хромофорными свойствами, необходимо производить выбор реагентов среди поглощающих свет, т. е. окрашенных соединений. Вот почему подходящими для бериллия реагентами являются окрашенные производные антрахинона, азосоединения и арсеназосоединения.

При выборе специфических реакций на ионы, обладающие собственной окраской, например на Ni^{++}, подходящим реагентом оказывается бесцветный диметилглиоксим, т. е. реагент, не отличающийся хромофорными свойствами.

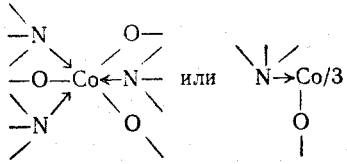
Элементы, обладающие хромофорным действием (Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++} и т. п.), дают с бесцветными органическими реагентами окрашен-

ные соединения при образовании связей с кислородом (Kt—O—), с аминным азотом (Kt—N=), с сульфидной серой (Kt—S—).

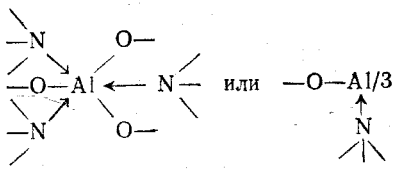
С молекулами органических реагентов открываемые катионы соединяются не только своими главными валентностями, но и координационно, что можно схематически представить следующим образом:



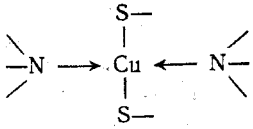
Соединение Ni^{++} с диметилглиоксимом



Соединение Co^{+++} с α-нитрозо-β-нафтолом



Соединение Al^{+++} с о-оксихинолином (оксином)



Соединение Cu^{++} с рубеановодородной кислотой

Как видно из приведенных выше схем, органические реагенты, дающие с ионами цветные реакции, отличаются наличием характерных атомных группировок. К числу атомных группировок, содержащих ионы водорода, способные замещаться катионами, относятся: —OH, —SH, —COOH, $—SO_3H$, =NOH и др. Группировками, которые способны координационно соединяться с катионами, являются $—NH_2$, =NH, ≡N, —OH, =CO, =S и др. (см. гл. I, § 32).

Рассмотренные теоретические представления об органических реагентах дают возможность предвидеть реакции данного реагента, судить об избирательности его реакций и обусловливать течение реакции в нужном направлении.

§ 19. Методы разделения некоторых катионов третьей аналитической группы

Ниже описаны методы разделения некоторых катионов III группы.

Бериллий отделяют от Fe^{+++} и Al^{+++}, осаждая последние 8-оксихинолином в слабокислом растворе. В фильтрате осаждают Be^{++} аммиаком.

Отделить Be^{++} от Al^{+++} можно также при помощи таннина. В насыщенном растворе ацетата аммония, содержащего 3% таннина, в осадок выпадает $Al(OH)_3$, а Be^{++} остается в растворе. На этом принципе основано отделение Be^{++} от Fe^{+++}, Cr^{+++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, W^{VI}, V^{V}, Mo^{VI}.

От Cu^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++} и других Be^{++} отделяют электролизом на ртутном катоде.

Так как Be^{++} не осаждается купферроном, то он может быть отделен от Zr^{IV}, V^{V}, UO_2^{++}, Fe^{+++}, Ti^{IV} с помощью этого реагента.

Бериллий не образует прочных комплексов с комплексоном III (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), и поэтому в его присутствии Be^{++} осаждают в виде гидроокиси и фосфата. При этом Al^{+++}, Fe^{+++}, Ca^{++}, Mg^{++} и другие остаются в растворе в виде устойчивых комплексных соединений.

Be^{++} отделяют от Fe^{+++} при помощи $(NH_4)_2S$ в присутствии тартратов, препятствующих осаждению $Be(OH)_2$.

И. В. Тананаев предложил метод отделения Be^{++} от Al^{+++}, Fe^{+++}, Ca^{++} и Mg^{++}, основанный на действии NaF. При этом образуются малорастворимые соединения $Na_3[AlF_6]$, $Na_3[FeF_6]$, CaF_2, MgF_2, выделяющиеся в осадок. Бериллий остается в растворе в виде $Na_2[BeF_4]$.

Для обнаружения Be^{++} применяют реакции, описанные в § 3.

Титан отделяют от Cr^{+++}, Al^{+++}, Mn^{++} и Ni^{++} с помощью купферрона, образующего с ним желтый осадок $[C_6H_5N(NO)O]_4Ti$ (см. § 5).

От примеси кремнекислоты Ti^{IV} отделяют, растворяя его в H_2SO_4 в присутствии H_2O_2 или винной кислоты.

Действием $(NH_4)_2S$ в присутствии винной кислоты и электролизом на ртутном катоде Ti^{IV} отделяют от Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}; для отделения Ti^{IV} от Mo^{VI}, V^{V}, Al^{+++}, Be^{++} применяют избыток NaOH.

Можно также отделить Ti^{IV} от ионов многих элементов при помощи методов, основанных на гидролитическом осаждении $Ti(OH)_4$, в присутствии слабых оснований или солей слабых кислот.

Обнаруживают Ti^{IV} при помощи реакций, описанных в § 5.

Цирконий. От большинства элементов Zr^{IV} может быть отделен путем осаждения его в виде $Zr(HPO_4)_2$ из кислого раствора, содержащего HCl или H_2SO_4.

Отделение ионов Zr^{IV} от Fe^{+++}, Cr^{+++}, Al^{+++} и Ni^{++} может быть выполнено в кислом растворе с помощью таннина.

Применение фениларсоновой кислоты дает возможность отделить Zr^{IV}-ионы от очень многих элементов. Только гафний мешает этой реакции. В присутствии Ti^{IV} в раствор добавляют H_2O_2.

В кислой среде действием купферрона отделяют Zr^{IV} от Al^{+++}, Cr^{+++}, UO_2^{++} и др.

Zr^{IV} открывают при помощи реакций, описанных в § 13.

Уранил. UO_2^{++} отделяют от Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++} при помощи $(NH_4)_2CO_3$, образующего с ними осадки; при этом UO_2^{++} остается в растворе.

$(NH_4)_2S$ в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ осаждает FeS, Fe_2S_3, $Ti(OH)_4$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, но $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ остается в растворе.

Для отделения UO_2^{++} от V^{V}, Fe^{+++}, Ti^{IV}, Zr^{IV} применяют купферрон в сернокислом растворе.

Соединения урана также отделяют от посторонних элементов экстракцией высушенных нитратов органическими растворителями.

UO_2^{++} открывают с помощью реакций, описанных в § 14.

Отделение других элементов описано в последующих параграфах.

§ 20. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Анализ смеси катионов может быть выполнен различными способами.

Выбор варианта систематического хода анализа зависит от данных предварительных испытаний.

Рассмотрим анализ смеси катионов Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, исходя из предположения, что для анализа дан раствор, не содержащий ионов, которые могли бы усложнить ход анализа.

Предварительные испытания. Испытания проводят с отдельными пробами анализируемого раствора, в которых обнаруживают Fe^{++} и Fe^{+++}, так как в процессе анализа Fe^{++} может окислиться до Fe^{+++}, а Fe^{+++} восстановиться до Fe^{++} и присутствие их окажется неустановленным.

Обнаружение Fe^{++}. Присутствие железа (II) обнаруживают по образованию темно-синего осадка турнбулевой сини (см. § 9), выпадающего при действии $K_3[Fe(CN)_6]$.

Обнаружение Fe^{+++}. Железо (III) обнаруживают по образованию темно-синего осадка берлинской лазури, выпадающего при действии $K_4[Fe(CN)_6]$, или по появлению кроваво-красного окрашивания при действии NH_4SCN (см. § 8).

Ход анализа

Проведя предварительные испытания, можно приступить к систематическому ходу анализа.

Сульфидно-щелочной метод анализа смеси катионов третьей аналитической группы

1. Отделение катионов III группы от катионов I и II групп. К 10—20 каплям исследуемого раствора добавьте метиловый оранжевый. Если индикатор указывает, что анализируемый раствор имеет нейтральную или щелочную реакцию, то подкислите раствор хлористоводородной кислотой до появления оранжевой окраски, добавьте 3—5 капель раствора NH_4Cl и нагрейте. Затем медленно прибавьте 5—10 капель группового реактива — $(NH_4)_2S$. В конце осаждения прибавьте несколько капель раствора аммиака (до pH = 9).

Для определения pH раствора пользуются универсальным индикатором (см. гл. III, § 16).

При добавлении сульфида аммония катионы III аналитической группы образуют осадок, состоящий из сульфидов и гидроокисей (см. § 2).

Нагрейте смесь до 60—70° С. Убедитесь в полноте осаждения сульфидов и гидроокисей. Если полнота осаждения не достигнута, добавьте еще 3—5 капель раствора сульфида аммония, нагрейте и снова проверьте на полноту осаждения.

После того как будет достигнута полнота осаждения, поставьте смесь на нагретую до 70° С водяную баню и оставьте стоять 30 *мин.* Затем осадок отцентрифугируйте.

В процессе нагревания осадка на водяной бане коллоиды коагулируют, осадок хорошо отделяется от раствора и затем легко промывается от посторонних примесей, сульфиды никеля и кобальта переходят из α-формы в β- и γ-формы, нерастворимые в 1 н. растворе HCl. В растворе остаются катионы, не осаждаемые сульфидом аммония, и избыток $(NH_4)_2S + NH_4OH + NH_4Cl$:

Осадок 1
NiS, CoS, FeS, Fe_2S_3, MnS, ZnS, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$

Раствор 1
Катионы, не осаждаемые $(NH_4)_2S$

Если при действии сульфида аммония получен осадок белого цвета, то отсутствуют катионы Fe^{++}, Fe^{+++}, Ni^{++}, Co^{++} и, вероятно, Cr^{+++}; возможно, кроме того, присутствуют Zn^{++}, Al^{+++}, Mn^{++} (MnS телесного цвета).

Если осадок окрашен в телесный или серо-зеленый цвет, то, очевидно, отсутствуют ионы Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++} и, возможно, присутствуют Zn^{++}, Mn^{++}, Cr^{+++}, Al^{+++}.

2. Отделение NiS и CoS. Осадок 1 промойте 1—2 раза сильно разбавленным (в 100 раз) раствором $(NH_4)_2S$, к которому добавлены $NH_4Cl + NH_4OH$. Присутствие $(NH_4)_2S$ препятствует растворению сульфидов и гидроокисей в воде, а также предупреждает окисление осадка кислородом воздуха.

Промытый осадок 1 обработайте 20 каплями 1 н. хлористоводородной кислоты. Смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой в течение 5—10 *мин* и декантируйте раствор. При такой обработке достигается отделение NiS и CoS от катионов III группы, сульфиды которых растворимы в хлористоводородной кислоте:

Осадок 2
NiS, CoS

Раствор 2
Fe^{++}, Mn^{++}, Cr^{+++}, Al^{+++}, Zn^{++} ($HCl + H_2S$)

Примечание. Отделение сульфидов никеля и кобальта от катионов III аналитической группы действием хлористоводородной кислоты основано на том, что NiS и CoS при стоянии становятся значительно менее растворимыми, чем свежеосажденные сульфиды. Этим объясняется кажущееся противоречие, заключающееся в том, что NiS и CoS не растворяются в разбавленной хлористоводородной кислоте, но и не осаждаются из ее раствора при действии сероводорода.

3. Растворение NiS и CoS, обнаружение Ni^{++} и Co^{++}. Осадок 2 промойте многократной декантацией и растворите в смеси уксусной кислоты и перекиси водорода (или $HCl + H_2O_2$). Осадок можно растворять в царской водке (что менее желательно). При этом NiS и CoS растворяются и выделяется сера, которую следует отделить.

Для разложения избытка перекиси водорода полученный раствор прокипятите и далее используйте его для обнаружения ионов никеля и кобальта при помощи одной из приведенных ранее специальных реакций (см. § 10, 11).

4. Отделение Fe^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++} и Mn^{++}. Поместите раствор 2 в фарфоровую чашку и прокипятите до полного удаления сероводорода. Затем добавьте избыток NaOH и снова прокипятите; осадок отцентрифугируйте:

Осадок 3	Раствор 3
$Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Cr(OH)_3, Mn(OH)_2$	AlO_3^{---}, ZnO_2^{--}

5. Отделение и обнаружение ионов хрома. Осадок 3 обработайте при кипячении раствором H_2O_2 или Na_2O_2:

Осадок 4	Раствор 4
$Fe(OH)_3$, H_2MnO_3	CrO_4^{--}

CrO_4^{--} может быть обнаружен по желтой окраске раствора 4 или соответствующими реакциями (см. § 6).

6. Растворение $Fe(OH)_3$ и H_2MnO_3, обнаружение Mn^{++}. Если осадок 4 окрашен в черно-бурый цвет, то это свидетельствует о вероятном присутствии H_2MnO_3, т. е. ионов марганца.

Для проведения поверочных реакций осадок 4 отделите, тщательно промойте и растворите * в HNO_3. В полученном растворе проверьте присутствие ионов марганца (см. § 7).

Присутствие Fe^{+++} уже было открыто при проведении предварительных реакций.

7. Осаждение $Al(OH)_3$ и обнаружение Al^{+++} и Zn^{++}. К раствору 3, содержащему алюминат и цинкат натрия, прибавьте немного кристаллического NH_4Cl и прокипятите. В осадок 5 переходит $Al(OH)_3$, в растворе остается $[Zn(NH_3)_6]^{++}$. Осадок $Al(OH)_3$ отфильтруйте, промойте и проведите поверочные реакции на Al^{+++} (см. § 4). Для обнаружения ионов цинка фильтрат, после отделения Al^{+++}, подкислите уксусной кислотой и пропустите сероводород до насыщения. В присутствии ионов цинка выпадает белый осадок ZnS.

Можно провести также ряд других поверочных реакций, как это описано в § 12.

Схема сульфидно-щелочного метода анализа представлена в табл. 16.

---

* Если осадок не растворяется в разбавленной HNO_3, прибавьте к кислоте 1—2 капли H_2O_2.

Схема сульфидно-щелочного метода анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Операции	Реактивы	Катионы: Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Cr^{+++}, Al^{+++}, Zn^{++}				
Отделение катионов III группы от катионов I и II групп	$NH_4OH + NH_4Cl + (NH_4)_2S$ (при нагревании и стоянии ~30 *мин*)	Осадок 1 NiS, CoS, FeS, Fe_2S_3, MnS, ZnS, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$				Раствор 1 Катионы I и II групп, не осаждаемые $(NH_4)_2S$ (в данном случае не анализируется; в случае анализа смеси катионов I, II и III групп анализируется)
Отделение NiS и CoS (осадок 1)	HCl 1 н. раствор (при тщательном перемешивании)	Осадок 2 NiS, CoS	Раствор 2 Fe^{++}, Mn^{++}, Cr^{+++}, Al^{+++}, Zn^{++} ($HCl + H_2S$)			
Растворение NiS и CoS (осадок 2) и обнаружение Ni^{++} и Co^{++}	$CH_3COOH + H_2O_2$ (при кипячении)	Раствор 2а Ni^{++}, Co^{++}, S (поверочные реакции, см. § 10, 11)				
Отделение Fe^{++}, Mn^{++} и Cr^{+++} (раствор 2)	NaOH (в избытке, при кипячении)		Осадок 3 $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$		Раствор 3 AlO_3^{---}, ZnO_2^{--}	
Отделение и обнаружение ионов хрома (осадок 3)	H_2O_2 или Na_2O_2		Осадок 4 $Fe(OH)_3$, H_2MnO_3	Раствор 4 CrO_4^{--} (поверочные реакции, см. § 6)		
Растворение $Fe(OH)_3$ и H_2MnO_3; обнаружение Mn^{++} (осадок 4)	$HNO_3 + H_2O_2$ (при кипячении)		Раствор 4а Fe^{+++}, Mn^{++} (поверочные реакции, см. § 7 и 8)			
Осаждение $Al(OH)_3$ и обнаружение Al^{+++} и Zn^{++} (раствор 3)	NH_4Cl (при кипячении)				Осадок 5 $Al(OH)_3$ (поверочные реакции, см. § 4)	Раствор 5 $[Zn(NH_3)_6]^{++}$ (поверочные реакции, см. § 12)

Щелочно-пероксидный метод анализа катионов третьей аналитической группы

1. Осаждение гидроокисей, нерастворимых в NaOH. Обработайте при нагревании 10—20 капель раствора смеси катионов III аналитической группы избытком NaOH и H_2O_2. Избыток перекиси водорода разложите путем кипячения смеси (до прекращения выделения кислорода):

Осадок 1
$Fe(OH)_3$, H_2MnO_3, $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_2$

Раствор 1
AlO_3^{---}, CrO_4^{--}, ZnO_2^{--}

Буро-красный цвет осадка 1 указывает на присутствие $Fe(OH)_3$, буро-черный — на H_2MnO_3 и $Co(OH)_3$, зеленоватый — на $Ni(OH)_2$.

2. Растворение осадка 1. Осадок 1 отцентрифугируйте, промойте и обработайте несколькими каплями 6 н. раствора азотной кислоты, к которой предварительно добавьте равный объем перекиси водорода. Смесь нагрейте. В результате получается раствор 2:

Раствор 2
Fe^{+++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}

3. Отделение катионов железа и марганца от катионов кобальта и никеля *. Прибавьте к раствору 2 десять капель концентрированного раствора аммиака и 5 капель перекиси водорода. Полученную смесь нагрейте почти до кипения. Выпавший осадок отцентрифугируйте, промойте теплым раствором аммиака в смеси с NH_4Cl:

Осадок 2
$Fe(OH)_3$, H_2MnO_3

Раствор 3
$[Co(NH_3)_6]^{+++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$

В результате катионы III аналитической группы разделяются на три подгруппы:

1) ионы железа и марганца — осадок 2;
2) ионы алюминия, хрома и цинка — раствор 1;
3) ионы кобальта и никеля — раствор 3.

Каждая из полученных подгрупп может быть проанализирована различными способами.

3. Растворение осадка 2 и обнаружение Mn^{++}. О присутствии ионов марганца в осадке 2 можно судить по черно-бурой окраске, обусловленной присутствием H_2MnO_3. Для большей уверенности осадок 2 растворите в HNO_3, к которой добавлено 1—2 капли H_2O_2; смесь прокипятите до полного разложения оставшейся перекиси водорода (раствор 4).

Добавление перекиси водорода при растворении осадка 2, содержащего соединение марганца (IV), способствует его быстрому растворению в азотной кислоте. Разложение избытка H_2O_2 необходимо для успешного проведения поверочной реакции на марганец. Ионы марганца обнаруживают окислением Mn^{++} в MnO_4^- при помощи PbO_2 (см. § 7).

О присутствии железа известно уже из предварительных испытаний.

4. Обнаружение Ni^{++} и Co^{++}. К капле раствора 3 прибавьте 1—2 капли реактива Чугаева (см. § 11). В присутствии Ni^{++} образуется красный осадок (осадок 3). Другую порцию раствора подкислите уксусной кислотой. К части полученного раствора добавьте 3—5 капель 6 н. раствора KNO_2. В присутствии ионов кобальта выпадает желтый осадок (осадок 4, см. § 10). С другой частью раствора можно проделать реакцию с роданидом аммония (см. § 10).

5. Разложение алюмината, хромата и цинката. Подкислите раствор 1 хлористоводородной кислотой. При этом алюминат и цинка

* Перед проведением этой операции рекомендуется обнаружить Co^{++} (см. § 10).

ТАБЛИЦА 17

Схема щелочно-пероксидного метода анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Операции	Реактивы	Катионы: Fe^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Al^{+++}, Zn^{++}, Cr^{+++}			
Осаждение гидроокисей, нерастворимых в NaOH	$NaOH$ + избыток H_2O_2 (при кипячении до полного разложения избытка H_2O_2)	Осадок 1 $Fe(OH)_3$, H_2MnO_3, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_3$		Раствор 1 AlO_3^{---}, CrO_4^{--}, ZnO_2^{--}	
Растворение осадка 1	$HNO_3 + H_2O_2$ (при нагревании)	Раствор 2 Fe^{+++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}			
Отделение катионов железа и марганца от катионов никеля и кобальта (раствор 2)	$NH_4OH + H_2O_2$	Осадок 2 $Fe(OH)_3$, H_2MnO_3	Раствор 3 $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6]^{+++}$		
Растворение осадка 2 и обнаружение Mn^{++}	$HNO_3 + H_2O_2$ (при кипячении)	Раствор 4 Fe^{+++}, Mn^{++} (поверочные реакции, см. § 7 и 8)			
Обнаружение Ni^{++} (а) и Co^{++} (б) в растворе 3	а) Диметилглиоксим, б) $CH_3COOH + KNO_2$ (при кипячении)		а) Осадок 3 Диметилглиоксимат никеля б) Осадок 4 $K_3[Co(NO_2)_6]$		
Разложение алюмината, хромата и цинката (раствор 1)	HCl, 2 н. раствор			Раствор 5 Al^{+++}, $Cr_2O_7^{--}$, Zn^{++}	
Отделение и обнаружение Al^{+++} (раствор 5)	$NH_4OH + NH_4Cl$ (при кипячении)			Осадок 5 $Al(OH)_3$ (поверочные реакции, см. § 4)	Раствор 6 $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, CrO_4^{--}
Обнаружение Zn^{++} и CrO_4^{--} (раствор 6) Вариант 1 Отделение Zn^{++}	Na_2CO_3 (при кипячении)			Осадок 6 $Zn_2(OH)_2CO_3$ (поверочные реакции, см. § 12)	Раствор 7 CrO_4^{--} (поверочные реакции, см. § 6)
Вариант 2 Отделение CrO_4^{--}	$CH_3COOH + BaCl_2$ (при нагревании)			Раствор 8 Zn^{++} (поверочные реакции, см. § 12)	Осадок 7 $BaCrO_4$ (поверочные реакции, см. § 6)

Систематический ход анализа смеси катионов третьей группы в присутствии ионов UO_2^{++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Be^{++}

Операции	Реактивы	Катионы							
Окисление * Fe^{++} в Fe^{+++}	Концентрированная HNO_3	UO_2^{++}	Fe^{+++}	Ti^{IV}	Zr^{IV}	Al^{+++}	Be^{++}	Cr^{+++}	Co^{++}, Ni^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}
Осаждение гидроокисей, нерастворимых в избытке NH_4OH и NH_4Cl	$NH_4Cl + NH_4OH$ (при нагревании)	Осадок 1: $UO_2(OH)_2$ или $(NH_4)_2U_2O_7$	Осадок 1: $Fe(OH)_3$	Осадок 1: $Ti(OH)_4$	Осадок 1: $Zr(OH)_4$ **	Осадок 1: $Al(OH)_3$	Осадок 1: $Be(OH)_2$	Осадок 1: $Cr(OH)_3$	Раствор 1: $[Co(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, Mn^{++} подкисляют HNO_3 и анализируют обычным способом
Отделение ионов алюминия, бериллия и хрома (осадок 1)	$H_2O + Na_2O_2$ или $NaOH + H_2O_2$ (при кипячении)	Осадок 2: $UO_2(OH)_2$ или $Na_2U_2O_7$	Осадок 2: $Fe(OH)_3$	Осадок 2: $Ti(OH)_4$	Осадок 2: $Zr(OH)_4$	Раствор 2: AlO_3^{---}	Раствор 2: BeO_2^{--}	Раствор 2: CrO_4^{--}	
Отделение ионов урана (осадок 2)	$(NH_4)_2CO_3$ (при кипячении)	Раствор 3: $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$	Осадок 3: $Fe(OH)_3$	Осадок 3: $Ti(OH)_4$	Осадок 3: $Zr(OH)_4$ **				
Подкисление раствора 3	CH_3COOH	Раствор 4: UO_2^{++}							
Обнаружение UO_2^{++} в растворе 4	Арсеназо (см. § 14)	Фиолетовая окраска							
Растворение осадка 3	2 н. H_2SO_4		Раствор 5: Fe^{+++}	Раствор 5: Ti^{IV}	Zr^{IV}				

Обнаружение Fe^{+++} в отдельной порции раствора 5	KSCN		$Fe(SCN)_3$ (кроваво-красное окрашивание)						
Обнаружение Ti^{IV} в отдельной порции раствора 5	$H_3PO_4 + H_2O_2$			$H_2[TiO(H_2O_2)(SO_4)_2]$ (желто-оранжевый)					
Обнаружение Zr^{IV} в отдельной порции раствора 5	$H_2O_2 + (NH_4)_2HPO_4$				**$Zr(HPO_4)_2$** [4*]				
Подкисление раствора 2	H_2SO_4					Раствор 6 Al^{+++}	Be^{++}	$Cr_2O_7^{--}$	
Осаждение $Al(OH)_3$ и $Be(OH)_2$ из раствора 6	NH_4OH					Осадок 4 $Al(OH)_3$	$Be(OH)_2$	Раствор 7 **CrO_4^{--}** (поверочные реакции, см. § 6)	
Растворение $Be(OH)_2$ (осадок 4)	NH_4HCO_3 (при кипячении) [5*]					Осадок 5 **$Al(OH)_3$** (поверочные реакции, см. § 4)	Раствор 8 Комплексная соль бериллия		
Разложение комплексной бериллиевой соли (раствор 8) [6*]	H_2SO_4 (при кипячении)						Раствор 9 Be^{++} (поверочные реакции, см. § 3)		

* Предварительно следует провести испытание в отдельных пробах на присутствие Fe^{++} и Fe^{+++}.

** $Zr(OH)_4$, осажденный на холоду, отличается повышенной растворимостью в воде, а осажденный при нагревании не растворяется даже в разбавленных кислотах.

3* $Zr(OH)_4$ не растворяется в $(NH_4)_2CO_3$ при кипячении.

4* Очень хорошим методом отделения ионов циркония от многих других ионов является кипячение анализируемой смеси с раствором ацетата натрия при pH = 5,3 (см. § 2).

5* Отделение ионов бериллия от алюминия посредством $(NH_4)_2CO_3$ не является полным. Рекомендуется кипячение гидроокисей алюминия и бериллия в 1 *М* растворе $(NH_4)HCO_3$. При этих условиях $Al(OH)_3$ остается в осадке, а комплексная соль бериллия количественно переходит в раствор.

6* Помимо рассмотренного систематического хода анализа катионов третьей аналитической группы можно обнаружить ионы уранила, титана, циркония и бериллия, применив другие реакции: Be^{++} (см. § 3), Ti^{IV} (см. § 5), Zr^{IV} (см. § 13), UO_2^{++} (см. § 14, а также § 19).

разлагаются с образованием Al^{+++} и Zn^{++}, а хромат превращается в бихромат (раствор 5).

6. Отделение и обнаружение Al^{+++}. Прибавьте к раствору 5 равный объем NH_4OH и NH_4Cl и упарьте смесь. В осадок 5 переходит $Al(OH)_3$. Осадок 5 отделите центрифугированием и проделайте поверочные реакции на ионы алюминия (см. § 4).

7. Обнаружение Zn^{++} и CrO_4^{--}. После отделения Al^{+++} в растворе (раствор 6) остаются $[Zn(NH_3)_6]^{++}$ и CrO_4^{--}. Анализ этой смеси можно выполнить двумя способами.

Способ 1. *Отделение* Zn^{++}. Прокипятите раствор 6 с концентрированным раствором Na_2CO_3 до полного удаления NH_3. При этом выпадает белый осадок (осадок 6) оксикарбоната цинка. Осадок 6 отфильтруйте и проделайте поверочные реакции на ионы цинка (см. § 12).

Наличие CrO_4^{--} в растворе 6 устанавливают по желтой окраске; можно провести одну из характерных реакций на хромат-ион (см. § 6).

Способ 2. *Отделение* CrO_4^{--}. Подкислите раствор 6 разбавленной уксусной кислотой и прибавьте к нему раствор $BaCl_2$. Выпадает желтый осадок (осадок 7) $BaCrO_4$. Осадок 7 отцентрифугируйте, а в растворе 8 проверьте наличие Zn^{++} осаждением ZnS сероводородом из уксуснокислой среды или при помощи одной их характерных реакций на ионы цинка (см. § 12).

Схема щелочно-пероксидного метода систематического хода анализа представлена в табл. 17.

Систематический ход анализа смеси катионов третьей группы в присутствии UO_2^{++}-, Ti^{IV}-, Zr^{IV}- и Be^{++}-ионов (Аммиачный метод)

В присутствии UO_2^{++}-, Ti^{IV}-, Zr^{IV}- и Be^{++}-ионов анализ смеси катионов III группы несколько усложняется. Соответствующая схема систематического хода анализа представлена в табл. 18.

§ 21. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп

Анализ смеси катионов I, II и III аналитических групп может быть проведен различными способами.

Предварительные испытания. Прежде чем приступить к выполнению выбранного систематического хода анализа, необходимо проделать предварительные испытания с отдельными небольшими пробами анализируемого раствора.

Обнаружение NH_4^+. Обнаружение NH_4^+ проведите при помощи NaOH (см. гл. IV, § 3).

Обнаружение Fe^{+++}. Присутствие Fe^{+++} в исследуемом растворе легко установить по образованию темно-синего осадка берлинской лазури или по образованию роданида железа, окрашенного в красный цвет (см. § 8).

Обнаружение Fe^{++}. Присутствие Fe^{++} в анализируемом растворе можно установить по образованию темно-синего осадка турнбулевой сини (см. § 9).

Ход анализа

1. Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III группы и отделение их от катионов I и II групп. Отберите для анализа 1 *мл* исследуемого раствора, прибавьте к нему несколько капель хлористоводород-

ной кислоты до кислой реакции и 5 капель концентрированного раствора NH_4Cl. Смесь нагрейте почти до кипения. Затем по каплям добавьте 10 капель группового реактива сульфида аммония и несколько капель раствора аммиака до pH = 9 — 9,2. Опять нагрейте раствор и, если не достигнута полнота осаждения, прилейте дополнительно 3—5 капель раствора $(NH_4)_2S$.

Достигнув полноты осаждения, нагрейте на водяной бане до 65—70° С и оставьте стоять 30 *мин*, а затем осадок отделите центрифугированием:

Осадок 1
$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, NiS, CoS, MnS, ZnS, (S)

Раствор 1
Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, NH_4^+, (S^{--})

2. Анализ смеси катионов I и II групп. Раствор 1 немедленно подкислите уксусной кислотой и прокипятите под тягой до полного удаления H_2S. Из оставшегося раствора центрифугированием удалите серу. Центрифугат исследуйте, как указано при анализе катионов I и II групп (см. гл. V, § 7).

3. Растворение осадка сульфидов и гидроокисей. Осадок 1 промойте 2—3 раза водой, содержащей NH_4OH, NH_4Cl и $(NH_4)_2S$, и переведите его в раствор по одному из предлагаемых способов.

Способ 1. Обработайте осадок 1 при нагревании пятикратным по объему количеством 1 н. хлористоводородной кислоты и далее исследуйте, как описано в сульфидно-щелочном методе анализа катионов III группы (см. § 20).

Способы 2 и 3. Растворите осадок 1 при нагревании в смеси 2 н. раствора HCl и H_2O_2 или в 6 н. азотной кислоте и далее исследуйте, как описано в щелочно-пероксидном методе анализа катионов III группы (см. § 20).

§ 22. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп в присутствии PO_4^{---}-ионов

Обычный систематический ход анализа смеси катионов I, II и III групп сильно усложняется в присутствии $C_2O_4^{--}$ и PO_4^{---} (и некоторых других). Эти анионы в нейтральной или щелочной средах образуют малорастворимые соединения с катионами I и II аналитических групп. Поэтому, например, в случае попытки отделения катионов III группы от катионов I и II групп при помощи $(NH_4)_2S$ в слабощелочной среде, в осадок выпадут наряду с сульфидами и гидроокисями катионов III группы также и соответствующие осадки катионов I и II групп (например, $MgNH_4PO_4$, CaC_2O_4 и др.). В таких случаях ход анализа должен отличаться от описанного в предыдущем параграфе.

Реакции обнаружения соответствующих анионов описаны в главах, посвященных анионам (см. гл. XI, XII). Здесь мы опишем только одну реакцию на PO_4^{---}, которую проводят в отдельной пробе с $(NH_4)_2MoO_4$.

Обнаружение фосфатов. Поместите 2—3 капли испытуемого раствора в маленький тигель или фарфоровую чашку, прибавьте к нему 2—3 капли концентрированной HNO_3 и выпарьте смесь под тягой досуха. При этом из смеси удаляется HCl, мешающая открытию фосфатов при помощи $(NH_4)_2MoO_4$. К сухому остатку прибавьте 2—3 капли HNO_3, 2—3 капли NH_4NO_3 и 3—5 капель азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$. В присутствии фосфат-ионов при достаточно высокой их концентрации уже на холоду появляется желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония.

Если осадок не выпадает на холоду, то смесь нагрейте:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]} + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

Способы удаления фосфат-ионов. В присутствии PO_4^{---} при действии $(NH_4)_2S$ на смесь катионов I, II и III групп в осадке сульфидов и гидроокисей катионов III группы могут оказаться и фосфаты, образованные катионами II группы и магнием. Поэтому PO_4^{---} предварительно удаляют из раствора, действуя:

1) молибдатом аммония, 2) метаоловянной кислотой, 3) хлоридом железа (III) или 4) нитратом циркония. Указанные реактивы образуют с PO_4^{---} нерастворимые осадки.

Фосфат-ионы можно удалить из раствора также с помощью ионообменных смол (см. гл. III, § 10).

Удаление PO_4^{---} с помощью молибдата аммония. Этот способ в качественном анализе применяют редко, так как впоследствии приходится удалять из анализируемого раствора избыток ионов молибдата.

Удаление PO_4^{---} с помощью метаоловянной кислоты. Это отделение, основанное на адсорбции PO_4^{---} при коагуляции золя H_2SnO_3, хотя и применяют, но оно не может быть рекомендовано, так как процесс этот очень длительный.

Удаление PO_4^{---} с помощью хлорида железа (III). Отделение фосфат-ионов в виде фосфата железа (III) с помощью $FeCl_3$ также имеет ряд недостатков и сложно в выполнении. При избытке $FeCl_3$ фосфат железа (III) заметно растворяется. Этого можно избежать, если осаждение вести при кипячении в присутствии ацетата натрия.

Избыточные ионы железа в присутствии ацетата натрия образуют комплексное соединение $Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_3$, которое при кипячении в воде гидролизуется, и в осадок выпадает основной ацетат железа (III):

$$Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_3 + 3HOH \rightleftarrows \downarrow\mathbf{3Fe(OH)_2CH_3COO} + 3CH_3COOH$$

Казалось бы, благодаря этому можно очень легко кипячением выделить в осадок вместе с фосфатом железа и избыток прибавленных ионов железа. Однако это не всегда удается. Так, в присутствии оксикислот и многоатомных спиртов указанное комплексное соединение не разрушается при кипячении с водой. Поэтому в таких случаях прежде всего необходимо разрушить оксикислоты кипячением анализируемого раствора с концентрированной азотной кислотой в фарфоровой чашке с последующим выпариванием азотнокислого раствора и прокаливанием сухого остатка. Остаток растворяют затем в хлористоводородной или азотной кислоте.

Описываемый метод отделения PO_4^{---} осложняется еще и тем, что, согласно схеме хода анализа, перед добавлением к раствору осадителя ($FeCl_3$) приходится предварительно отделять ионы кобальта и никеля при помощи $(NH_4)_2S$, а затем удалять избыток $(NH_4)_2S$. Последняя операция нередко приводит к потере катионов II аналитической группы, так как S^{--} очень легко (даже под влиянием кислорода воздуха) окисляются в SO_4^{--}, который образует с Ba^{++}, Sr^{++} и Ca^{++} осадки сульфатов. Кроме того, вместе с $(NH_4)_2S$ в раствор вводится CO_3^{--} (примесь), и катионы II аналитической группы образуют осадок карбонатов.

Удаление PO_4^{---} с помощью нитрата циркония. Удаление PO_4^{---} в виде $Zr(HPO_4)_2$ основано на нерастворимости последнего в 0,3 н. растворе HCl.

К раствору, содержащему катионы трех групп, прибавляют хлорид аммония, нитрат циркония и водный раствор аммиака до щелочной реакции. Полученную смесь в течение нескольких минут нагревают на кипящей водяной бане для образования $Zr_3(PO_4)_4$. Избыток ионов циркония выпадает в виде $Zr(OH)_4$, а катионы III группы образуют осадок гидроокисей. Затем к смеси приливают 6 н. раствор HCl до кислой реакции (pH = 3) и нагревают до полного растворения гидроокисей. При этом $Zr(OH)_4$ превращается в метациркониевую кислоту H_2ZrO_3, а $Zr_3(PO_4)_4$ — в $Zr(HPO_4)_2$.

Осадок отделяют на центрифуге и раствор испытывают на полноту отделения PO_4^{---}. Раствор, свободный от PO_4^{---}, используют для обнаружения катионов I, II и III аналитических групп. В растворе остаются небольшие количества ионов циркония (IV), которые в случае необходимости отделяют.

Как видно из описания, и этот метод удаления PO_4^{---} требует выполнения дополнительных операций.

Отделение PO_4^{---}-ионов от катионов I, II, III групп методом ионообменной хроматографии. Метод основан на пропускании исследуемого раствора, содержащего смесь катионов и анионов, через колонку, заполненную катионитом в H-форме. При этом катионы поглощаются катионитом, а анионы (в том числе и PO_4^{---}) остаются в растворе в виде соответствующих кислот.

Поглощение катионов катионитом происходит вследствие обменной реакции, протекающей между катионами раствора и ионами водорода активных групп катионита. Поглощенные катионы извлекают из катионита разбавленной хлористоводородной кислотой. Получаемый при этом солянокислый раствор, свободный от PO_4^{---}, содержит все катионы и может быть проанализирован обычным методом.

Для проведения анализа 3—5 *мл* исследуемого раствора, содержащего катионы I, II, III групп и фосфат-ионы, помещают в маленький химический стакан, добавляют по каплям 2 н. раствор HCl до полного растворения осадка фосфатов (избыток кислоты вреден). Полученный раствор разбавляют трехкратным объемом дистиллированной воды и пропускают через колонку, заполненную катионитом в H-форме (СДВ-3 или КУ-2). Затем катионит промывают дистиллированной водой для удаления PO_4^{---}. Окончание промывания устанавливают по отрицательной реакции фильтрата на PO_4^{---} с молибденовой жидкостью. Катионит, свободный от всех анионов, обрабатывают 50 *мл* 2 н. раствора соляной кислоты. Кислый фильтрат, содержащий катионы I, II и III групп, собирают в коническую колбу емкостью 50 *мл*. Затем фильтрат переносят в фарфоровую чашку, выпаривают до малого объема и анализируют обычным способом.

Аммиачно-фосфатный метод анализа смеси катионов I, II и III групп

Известны и другие способы анализа смеси катионов первых трех групп в присутствии фосфат-ионов, причем фосфат-ионы не удаляют из смеси, а, напротив, прибавляют к ней $(NH_4)_2HPO_4$ для отделения ряда катионов.

Ниже описывается метод анализа, разработанный нами в МХТИ им. Д. И. Менделеева.

Предварительные испытания. При помощи известных аналитических реакций установите присутствие NH_4^+, Fe^{++} и Fe^{+++}. Если в

Схема аммиачно-фосфатного метода анализа катионов первой, второй и третьей аналитических групп *ТАБЛИЦА 19*

(Предварительно устанавливают присутствие NH_4^+, Fe^{++} и Fe^{+++}, а затем Fe^{++} окисляют в Fe^{+++} концентрированной HNO_3. Если Fe^{++} или Fe^{+++} отсутствуют, то к анализируемой смеси добавляют несколько капель раствора $FeCl_3$)

Операции	Реактивы	Катионы				
		Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, K^+, Na^+, NH_4^+				
Осаждение фосфатов, нерастворимых в аммиаке	NH_4OH $(NH_4)_2HPO_4$	Осадок 1 $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$, $MnNH_4PO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgNH_4PO_4$				Раствор 1 $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, K^+, Na^+, NH_4^+
Растворение фосфатов в уксусной кислоте (осадок 1)	CH_3COOH (при нагревании)	Осадок 2 $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$		Раствор 2 Mn^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}		
Растворение фосфатов в едком натре (осадок 2)	$NaOH$	Осадок 3 $FePO_4$ (не анализируют)	Раствор 3 Na_3AlO_3 Na_3CrO_3 (анализируют обычными способами)			
Отделение Mn^{++}-ионов (раствор 2)	$KBrO_3 + HNO_3$ (при кипячении)			Осадок 4 MnO_2 (поверочные реакции, см. § 7)	Раствор 4 Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++} (анализируют по варианту 1, см. гл V, § 8)	
Осаждение сульфидов Ni^{++}, Co^{++}, Zn^{++} (раствор 1)	$(NH_4)_2S$				Осадок 5 ZnS, CoS, NiS (анализируют обычными способами)	Раствор 5 K^+, Na^+, NH_4^+ (анализируют обычными способами)

растворе находятся Fe^{++}, то анализируемую смесь прокипятите с 2—3 каплями концентрированной HNO_3 до полного окисления Fe^{++} в Fe^{+++}. Если ионы железа отсутствуют, то к анализируемой смеси предварительно добавьте 5 капель раствора, содержащего Fe^{+++}, для лучшего соосаждения в дальнейшем вместе с $FePO_4$ и фосфата хрома.

1. Осаждение фосфатов, нерастворимых в аммиаке. Анализируемую смесь медленно (по каплям) при непрерывном перемешивании прилейте к 1 *мл* 25%-ного водного раствора NH_4OH и добавьте туда в избытке раствор $(NH_4)_2HPO_4$. При этом выпадает осадок фосфатов:

Раствор 1
$[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, K^+, Na^+, NH_4^+

Осадок 1
$FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$, $MnNH_4PO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgNH_4PO_4$

2. Растворение фосфатов в уксусной кислоте. Осадок 1 отделите, тщательно промойте аммиаком и в фарфоровой чашке обработайте при нагревании уксусной кислотой. При этом растворяются фосфаты, образованные катионами II аналитической группы, и фосфаты марганца и магния:

Осадок 2
$FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$

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

3. Растворение фосфатов в едком натре. К осадку 2 добавьте раствор едкого натра, при этом растворяются фосфаты алюминия и хрома

Осадок 3
$FePO_4$ (не анализируют)

Раствор 3
AlO_3^{---}, CrO_3^{---} (анализируют обычными методами)

4. Отделение Mn^{++}-ионов. К раствору 2 добавьте 5 капель концентрированной HNO_3 и несколько кристаллов $KBrO_3$; смесь нагрейте. Ионы марганца окисляются и выпадает черно-бурый осадок 4:

Осадок 4
MnO_2 (или H_2MnO_3)

Раствор 4
Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}

Отделите осадок MnO_2 центрифугированием и проделайте поверочные реакции на марганец (§ 7). Раствор 4 проанализируйте обычными способами (см. гл. V, § 8).

5. Осаждение сульфидов никеля, кобальта и цинка. К раствору I добавьте $(NH_4)_2S$. Смесь нагрейте на водяной бане до 65—70° С и оставьте стоять приблизительно 30 *мин*. Выпавший осадок, содержащий ZnS, CoS и NiS, анализируют, как описано при анализе катионов III группы. В раствор переходят катионы I группы, которые анализируют обычным способом, предварительно подкислив раствор уксусной кислотой и прокипятив под тягой до полного удаления H_2S.

В табл. 19 представлена схема анализа смеси катионов I, II и III аналитических групп по этому способу.

ГЛАВА VII

ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Hg^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Pd^{++}, Sn^{++}, Sn^{IV}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Au^{+++}, Ge^{IV}, Re^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}

§ 1. Характеристика четвертой аналитической группы катионов

В отличие от катионов I, II и III аналитических групп все остальные катионы осаждаются сероводородом в хлористоводородной среде при pH = 0,5 ($[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ *г-ион/л*) в виде сульфидов и сернистых соединений (тиоангидридов).

Осаждаемые сероводородом катионы четко делятся на три подгруппы:

1-я подгруппа: Hg^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Pd^{++}.

Сульфиды катионов этой подгруппы осаждаются не только в хлористоводородной, но также и в нейтральной, и в щелочной средах при действии H_2S, $(NH_4)_2S$ или $(NH_4)_2S_2$. Следовательно, *сульфиды, образованные катионами 1-й подгруппы IV группы, нерастворимы в сульфиде и полисульфиде аммония и в щелочах.*

2-я подгруппа: Sn^{++}, Sn^{IV}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Au^{+++}, Ge^{IV}, Re^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}.

Сернистые соединения ионов 2-й подгруппы (подгруппы мышьяка) IV группы растворяются в полисульфиде аммония. Это отличает ионы 2-й подгруппы от катионов 1-й подгруппы, сульфиды которых нерастворимы в полисульфиде аммония.

3-я подгруппа: Ag^+, $[Hg_2]^{++}$, Pb^{++}, Cu^+, Au^+, Tl^+.

Катионы этой подгруппы осаждаются также хлористоводородной кислотой в виде хлоридов AgCl, $[Hg]_2Cl_2$, $PbCl_2$, CuCl, AuCl, TlCl.

В виду некоторого сходства свойств катионов 1-й и 3-й подгрупп очень часто эти катионы, осаждаемые сероводородом в хлористоводородной среде в виде сульфидов, нерастворимых в полисульфиде аммония, объединяют в одну общую аналитическую группу под номером IV, а 2-ю подгруппу (*подгруппу мышьяка*) выделяют в самостоятельную группу под номером V.

Нередко 1-ю и 2-ю подгруппы катионов, не осаждаемых хлористоводородной кислотой в виде хлоридов, также объединяют в одну общую группу под номером IV, а 3-ю подгруппу катионов, осаждаемых хлористоводородной кислотой в виде хлоридов, выделяют в самостоятельную аналитическую группу под номером V и называют *группой хлористоводородной кислоты или группой серебра.*

Вынесение подгруппы хлористоводородной кислоты в самостоятельную группу имеет ряд преимуществ. Эти катионы объединяются в одну группу на основании общего им свойства осаждаться хлористоводородной кислотой. Хлористоводородная кислота является первым реактивом, прибавляемым к анализируемому раствору при систематическом анализе всех катионов. При этом катионы группы серебра выпадают в осадок

в виде хлоридов и могут быть отделены от катионов всех других групп. При последующем действии сероводорода катионы 1-й и 2-й подгрупп оказываются осажденными вместе в виде сульфидов и сернистых соединений, т. е. попадают в одну группу. Дальнейшее их деление основано на растворимости сернистых соединений в полисульфиде аммония.

Вот почему подгруппа хлористоводородной кислоты рассматривается нами как самостоятельная группа под номером V, а все остальные катионы, осаждаемые в хлористоводородной среде сероводородом, как катионы IV аналитической группы.

Большинство соединений катионов IV группы малорастворимо в воде. Окрашенными соединениями являются хроматы, бихроматы, манганаты, перманганаты, гексанитрокобальтаты (III). Соли меди (II) окрашены в зеленый или синий цвет; в различные цвета окрашены также гидроокиси и сульфиды катионов IV группы (см. ниже).

Все катионы IV группы, за исключением Cd^{++}, неустойчивы по отношению к восстановителям, а катионы низших степеней окисления окисляются при действии сильных окислителей.

В реакциях окисления—восстановления ионы ртути, платины, золота, меди, мышьяка и висмута проявляют себя как окислители. В процессе выполнения аналитических операций они восстанавливаются в присутствии восстановителей до соединений низших степеней окисления или до элементарного состояния.

Все элементы, образующие ионы 2-й подгруппы IV аналитической группы, обладают переменной валентностью и в состоянии высшей валентности проявляют ряд свойств, присущих неметаллам. Иногда к этой же группе относят ионы элементов: V^{V}, Mo^{VI}, W^{VI}, Se^{IV} и Te^{IV}, рассматриваемые нами в разделе «Анионы».

Особенно ярко неметаллические свойства проявляются у мышьяка. Из соединений мышьяка чаще всего приходится использовать соли мышьяковистой (арсениты) и мышьяковой (арсенаты) кислот, причем в растворе мышьяк находится в виде анионов AsO_3^{---} и AsO_4^{---}.

В отличие от сульфидов катионов 1-й подгруппы IV аналитической группы, также осаждаемых в кислой среде (при pH = 0,5), сернистые соединения ионов 2-й подгруппы IV группы (кроме SnS) в химическом отношении проявляют большое сходство с ангидридами и растворяются в $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S$ и NaOH. Поэтому в отличие от сульфидов их называют сернистыми соединениями или *тиоангидридами*. Тиоангидриды, растворяясь в щелочах и сульфидах щелочных металлов и аммония, образуют так называемые *тиосоли*, т. е. соли *тиокислот*. Тиокислоты являются как бы кислородными кислотами, в которых атомы кислорода заменены атомами серы. Например, As_2O_5 — ангидрид; As_2S_5 — тиоангидрид; H_3AsO_4 — мышьяковая кислота; H_3AsS_4 — тиомышьяковая кислота; Na_3AsS_4 — натриевая соль тиомышьяковой кислоты, или тиоарсенат натрия. Таким образом, пользуясь различными химическими свойствами тиоангидридов и сульфидов, проявляемыми по отношению к действию щелочей и сульфидов щелочных металлов и аммония, можно успешно отделять катионы 1-й подгруппы IV группы от катионов 2-й подгруппы.

Это достигается двумя способами:

1. Осаждением сероводородом сульфидов и тиоангидридов катионов IV группы в кислой среде (pH = 0,5) с последующим растворением тиоангидридов в полисульфиде аммония $(NH_4)_2S_2$.

Рекомендуется растворять тиоангидриды в смеси $(NH_4)_2S_2+(NH_4)_2S$. При этом Sn^{++} переходит в Sn^{IV} и образует анион SnS_3^{--}.

2. Осаждением сульфидов катионов 1-й подгруппы IV группы в щелочном растворе сероводородом или сульфидами щелочных металлов и аммония. При этом ионы 2-й подгруппы IV группы (кроме Sn^{++}), склонные к образованию тиоангидридов, не осаждаются.

Для удержания ионов олова в растворимом состоянии добавляют в щелочной раствор 2—3 капли раствора полисульфида аммония.

§ 2. Общие реакции катионов четвертой аналитической группы

Действие едкого кали или едкого натра. Едкие щелочи KOH и NaOH образуют с катионами IV аналитической группы (кроме ионов мышьяка) осадки окисей и гидроокисей, например:

$$Cd^{++} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Cd(OH)_2$$

Гидроокиси олова, сурьмы, кадмия и висмута — белого цвета. При взаимодействии KOH или NaOH с солями окисной ртути выделяется неустойчивая гидроокись ртути, разлагающаяся на желтую окись ртути и воду:

$$Hg(OH)_2 \longrightarrow \downarrow HgO + H_2O$$

Едкие щелочи, вступая в реакцию с ионами меди, образуют сине-зеленый осадок $Cu(OH)_2$, который при нагревании превращается в темно-бурую окись меди CuO.

При взаимодействии едкой щелочи с солями Pd^{++} выпадает красно-бурый осадок $Pd(OH)_2$, растворимый в избытке осадителя. Нерастворимые в воде гидроокиси катионов IV аналитической группы легко растворяются в HCl. Гидроокиси олова, меди и сурьмы растворяются в избытке едких щелочей с образованием соответственно станнитов, станнатов, купритов, антимонитов (см. ниже). Образование купритов наблюдается лишь в концентрированных растворах NaOH и KOH.

Гидроокиси меди и кадмия легко растворяются в водном растворе аммиака с образованием комплексных ионов $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ и $[Cd(NH_3)_4]^{++}$.

При действии KOH или NaOH соединения золота образуют красно-бурый, а соединения иридия — сине-черный осадки $Au(OH)_3$, $Ir(OH)_3$ и $Ir(OH)_4$. Все эти осадки амфотерных гидроокисей растворяются в HCl и избытке NaOH. Например:

$$Sn^{++} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Sn(OH)_2 \qquad (а)$$

$$Sn(OH_2) + 2H^+ \rightleftarrows Sn^{++} + 2H_2O$$

$$H_2SnO_2 + OH^- \rightleftarrows H_2O + HSnO_2^-$$

$$HSnO_2^- + OH^- \rightleftarrows H_2O + SnO_2^{--}$$

$$[SnCl_6]^{--} + 4OH^- \longrightarrow \downarrow Sn(OH)_4 + 6Cl^- \qquad (б)$$

$$Sn(OH)_4 + 4H^+ + 6Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{--} + 4H_2O$$

$$Sn(OH)_4 + 2OH^- \longrightarrow [Sn(OH)_6]^{--} \text{ или } SnO_3^{--} + 3H_2O$$

$$[SbCl_6]^{---} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Sb(OH)_3 + 6Cl^- \qquad (в)$$

$$Sb(OH)_3 + 3H^+ + 6Cl^- \longrightarrow [SbCl_6]^{---} + 3H_2O$$

$$Sb(OH)_3 + OH^- \longrightarrow SbO_2^- + 2H_2O$$

$$Sb(OH)_3 + 3OH^- \longrightarrow SbO_3^{---} + 3H_2O$$

Соли гексаоксиоловянной кислоты называют α-станнатами, а соли метаоловянной кислоты — β-станнатами или метастаннатами.

Свежеосажденную $Sn(OH)_4$, или H_4SnO_4, называют α-оловянной кислотой. При стоянии или нагревании она теряет воду и превращается в β-оловянную (или метаоловянную) кислоту H_2SnO_3, которая уже не растворяется в хлористоводородной и азотной кислотах и едких щелочах:

$$H_4SnO_4 \longrightarrow \downarrow H_2SnO_3 + H_2O$$

При действии KOH или NaOH на растворы соединений платины образуется комплексный ион $[Pt(OH)_6]^{--}$, который при подкислении разлагается с образованием белого, постепенно буреющего осадка состава $Pt(OH)_4$.

Действие гидроокиси аммония. При взаимодействии NH_4OH с солями олова, сурьмы и кадмия выпадают белые аморфные осадки соответствующих гидроокисей.

Соли окисной ртути образуют белые амидосоединения:

$$HgCl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow \downarrow Hg\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + NH_4Cl + 2H_2O$$

а также растворимые аммиакаты $[Hg(NH_3)_4]^{++}$ при действии избытка NH_3.

С солями висмута и меди NH_4OH образует соответственно белый и сине-зеленый осадки основных солей, например:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow \downarrow Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

NH_4OH с Pd^{++} образует красный осадок $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$, растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного соединения $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, при подкислении которого выпадает $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$. Действие NH_4OH на остальные ионы аналогично действию едких щелочей.

Гидроокиси меди и кадмия растворяются в избытке раствора аммиака с образованием аммиакатов: $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ — интенсивно синего цвета и $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ — бесцветный. Реакции катионов IV группы с NH_4OH широко используют в систематическом ходе анализа катионов. Например: а) для обнаружения ионов меди по характерному синему окрашиванию комплексных ионов $[Cu(NH_3)_4]^{++}$; б) для обнаружения ионов висмута (по образованию белого осадка основной соли висмута) в присутствии кадмия и меди, гидроокиси которых растворимы в избытке NH_4OH.

Действие карбонатов натрия и калия. При взаимодействии Na_2CO_3 и K_2CO_3 с катионами IV аналитической группы образуются осадки карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей. Оксикарбонаты висмута и кадмия — белого цвета; оксикарбонат окисной меди $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ имеет зеленую окраску, а $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — голубую; оксикарбонат окисной ртути — красно-бурую.

Все карбонаты и оксикарбонаты катионов IV аналитической группы растворяются в азотной кислоте. Карбонат кадмия, а также оксикарбонат меди растворимы в аммиаке.

Действие гидрофосфата натрия. Na_2HPO_4 образует с катионами 1-й подгруппы IV группы и Sn^{II} осадки фосфатов и гидрофосфатов.

Фосфаты окисной ртути, кадмия, висмута и олова — белого цвета; фосфат меди — голубого цвета. Осаждение средних фосфатов катионов IV аналитической группы возможно только в нейтральной или в щелочной средах. Все они растворяются в минеральных кислотах; в уксусной кислоте легко растворяются фосфаты меди и кадмия, менее других растворим фосфат висмута, не растворяющийся даже в разбавленной азотной кислоте. Фосфат олова разлагается щелочами.

Фосфаты элементов, склонных к образованию аммиачных комплексов, растворяются в гидроокиси аммония.

Действие сероводорода. Сероводород осаждает в кислой среде катионы IV аналитической группы в виде сульфидов: Bi_2S_3 (бурый), PdS, HgS (черного цвета), CdS (канареечно-желтого цвета), SnS (бурого цвета) и сернистых соединений мышьяка (As_2S_3 и As_2S_5 — желтые), сурьмы (Sb_2S_3 и Sb_2S_5 — оранжево-красные), олова (SnS_2 — желтый), золота (Au_2S_3 — черный), германия (GeS_2 — белый), иридия (IrS_2 — бурый), платины (PtS_2 — бурый), рения (ReS_2 — бурый).

Цвет осадка, осаждаемого сероводородом из раствора солей окисной ртути, зависит от количества добавленного сероводорода (или сероводородной воды). Сначала образуется белый осадок состава $Hg_3S_2Cl_2$, переходящий в желтый, затем в бурый и, наконец, в черный HgS:

$$3HgCl_2 + 2H_2S \longrightarrow \downarrow \mathbf{Hg_3S_2Cl_2} + 4H^+ + 4Cl^-$$

$$Hg_3S_2Cl_2 + H_2S \longrightarrow \downarrow \mathbf{3HgS} + 2H^+ + 2Cl^-$$

Все сульфиды, образованные катионами IV группы, не растворяются в разбавленной хлористоводородной кислоте и хорошо растворимы (кроме HgS) в азотной кислоте, например:

$$3CuS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + \mathbf{2NO}\uparrow + \downarrow \mathbf{3S} + 4H_2O$$

или в ионной форме:

$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Cu^{++} + \downarrow \mathbf{3S} + \mathbf{2NO}\uparrow + 4H_2O$$

$$CuS - 2e \longrightarrow Cu^{++} + S \quad | \,3$$

$$NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \quad | \,2$$

Сульфид ртути нерастворим в азотной кислоте, этим пользуются в анализе для отделения сульфида ртути от катионов 1-й подгруппы IV аналитической группы. Для растворения сульфида ртути используют одновременное действие сильного окислителя — HNO_3 и комплексующего агента — HCl (царская водка, см. гл. XI, § 10):

$$3HgS + 2HNO_3 + 12HCl \longrightarrow \mathbf{3H_2[HgCl_4]} + \downarrow \mathbf{3S} + \mathbf{2NO}\uparrow + 4H_2O$$

Осаждение сероводородом представляет собой одну из важнейших аналитических операций, широко применяемую в химическом анализе для отделения одних катионов от других (например, катионов IV группы от катионов III, II и I групп). Осаждение проводят в различных средах:

1) при pH < 1, т. е. из сильнокислых растворов (например, As_2S_3, As_2S_5, HgS);

2) при pH = 2—3 (например, ZnS);

3) при pH = 4,5—6 в присутствии органических кислот (например, отделение Co^{++} и Ni^{++} от Mn^{++});

4) при pH > 7 (MnS, FeS).

Расчет $[H^+]$ и pH, при которых происходит осаждение сульфидов, приведен в § 19.

Особым случаем является осаждение сероводородом из растворов, содержащих комплексные анионы, не реагирующие с S^{--}. Например, отделение ионов кадмия от ионов меди из раствора, содержащего $[Cd(CN)_4]^{--}$, $[Cu(CN)_4]^{---}$ (см. § 5); ионов германия от ионов мышьяка из растворов, содержащих $[GeF_6]^{--}$ и $[AsF_6]^-$, $[AsF_6]^{---}$ (см. § 17).

Осаждение сернистых соединений ионов IV аналитической группы представляет собой очень удобный метод отделения их от катионов, не осаждаемых в кислом растворе сероводородом.

Однако следует иметь в виду, что некоторые катионы других групп соосаждаются с сульфидами катионов IV группы. Например, сульфид цинка соосаждается с сульфидами меди, кадмия и ртути; сульфиды никеля и кобальта — с сульфидом олова и т. д.

Для полного осаждения сернистых соединений мышьяка растворы арсенитов и арсенатов сильно подкисляют хлористоводородной кислотой и затем лишь пропускают сероводород. Если этого не сделать, то As_2S_5 и As_2S_3 выпадут в осадок не полностью или не выпадут совсем, так как в нейтральном или щелочном растворе образуются тиоарсениты и тиоарсенаты:

$$AsO_3^{---} + 3H_2S \rightleftarrows AsS_3^{---} + 3H_2O$$

$$AsO_4^{---} + 4H_2S \rightleftarrows AsS_4^{---} + 4H_2O$$

В водных растворах арсенитов устанавливаются следующие динамические равновесия:

$$Na_3AsO_3 \rightleftarrows 3Na^+ + AsO_3^{---}$$

$$AsO_3^{---} + HOH \rightleftarrows HAsO_3^{--} + OH^- \quad (а)$$

$$HAsO_3^{--} + HOH \rightleftarrows H_2AsO_3^- + OH^- \quad (б)$$

$$HAsO_3^{--} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + AsO_3^{---} \quad (б_1)$$

$$H_2AsO_3^- + HOH \rightleftarrows H_3AsO_3 + OH^- \quad (в)$$

$$H_2AsO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HAsO_3^{--} \quad (в_1)$$

Константы равновесия первой реакции ($K_а$) больше константы равновесия второй реакции ($K_б$), т. е. $K_а > K_б$ и соответственно $K_б > K_в$; $K_в < K_{в_1}$. Поэтому водный раствор Na_3AsO_3 имеет щелочную реакцию; Na_2HAsO_3 — слабо щелочную, NaH_2AsO_3 — слабокислую.

Чем выше концентрация OH^-*-ионов, тем больше равновесие* (*а*) *сдвигается в сторону образования* AsO_3^{---}*-ионов.*

Следовательно, в щелочных растворах арсенитов превалируют AsO_3^{---}-ионы.

При подкислении раствора Na_3AsO_3 наблюдаются следующие равновесия:

$$AsO_3^{---} + H^+ \rightleftarrows HAsO_3^{--} \qquad H_2AsO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_3AsO_3$$

$$HAsO_3^{--} + H^+ \rightleftarrows H_2AsO_3^- \qquad H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2O + HAsO_2$$

$$H_2AsO_3^- \rightleftarrows H_2O + AsO_2^- \qquad HAsO_2 + 3H^+ \rightleftarrows As^{+++} + 2H_2O$$

Таким образом, в кислых растворах превалирует AsO_2^-, а в сильнокислых As^{+++}-ионы, что можно представить в виде следующей схемы:

$$\underset{\text{в сильнокислой среде}}{As^{+++} + 3H_2O} \underset{6H^+}{\rightleftarrows} \underset{\text{в щелочной среде}}{AsO_3^{---}} \overset{2H^+}{\rightleftarrows} \underset{\text{в кислой среде}}{AsO_2^- + H_2O}$$

Сероводород в сильнокислых растворах реагирует с As^{+++}-ионами с образованием As_2S_3:

$$2As^{+++} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + 6H^+$$

Поэтому, *чтобы добиться полноты осаждения сернистых соединений мышьяка, необходимо вести их осаждение сероводородом из сильнокислых растворов.*

В водных растворах арсенатов устанавливаются равновесные системы, аналогичные тем, которые наблюдаются в растворах арсенитов, но для смещения их в процессе осаждения сернистых соединений в сторону образования As_2S_5 требуется большой избыток HCl.

В кислой среде сероводород также восстанавливает пятивалентный мышьяк в трехвалентный. Поэтому наряду с образованием As_2S_5 при осаждении в кислой среде катионов четвертой аналитической группы сероводородом в осадок выпадают As_2S_3 и свободная сера:

$$AsO_4^{---} + H_2S \longrightarrow AsO_3^{---} + \downarrow S + H_2O$$

$$AsO_3^{---} + 6H^+ \rightleftarrows As^{+++} + 3H_2O$$

$$2As^{+++} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + 6H^+$$

Восстановление As^V в As^{III} способствует образованию As_2S_3. Поэтому рекомендуется перед осаждением сернистых соединений мышьяка добавлять в анализируемый раствор восстановители (SO_3^{--}, I^-). Наоборот, сильные окислители препятствуют осаждению сернистых соединений и сульфидов, окисляя As^{III} в As^V и H_2S в S.

В хлористоводородных растворах Au^{III}, Pt^{IV}, Sb^{III}, Sb^V и Sn^{IV} находятся в виде комплексных ионов $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{--}$, $[SbCl_6]^{---}$, $[SbCl_6]^-$, $[SnCl_6]^{--}$. При действии на них сероводорода в кислой среде протекают реакции:

$$2[SbCl_6]^{---} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow Sb_2S_3 + 12Cl^- + 6H^+$$

$$2[SbCl_6]^- + 5H_2S \longrightarrow \downarrow Sb_2S_5 + 12Cl^- + 10H^+$$

$$[SnCl_6]^{--} + 2H_2S \longrightarrow SnS_2 + 6Cl^- + 4H^+$$

и т. д.

Сероводород и сульфид аммония не осаждают сернистых соединений мышьяка, сурьмы и олова (IV) из щелочных растворов вследствие образования хорошо растворимых и устойчивых в щелочной среде комплексных ионов AsS_3^{---}, AsS_4^{---}, SbS_3^{---}, SbS_4^{---}, SnS_3^{---}.

Характерные свойства сернистых соединений ионов 2-й подгруппы IV аналитической группы. Важнейшие свойства этих соединений проявляются в их отношении к кислотам, щелочам, растворимым сульфидам, полисульфидам аммония и натрия, гидроокиси аммония, карбонату аммония и к окислителям.

1. Сернистые соединения мышьяка практически нерастворимы в разбавленных минеральных кислотах, но As_2S_3 и As_2S_5 окисляются концентрированной азотной кислотой согласно следующим уравнениям:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O \qquad (а)$$

$$As_2S_3 - 28e + 20H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28H^+ \quad | \; 1$$

$$NO_3^- + e + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \quad | \; 28$$

$$As_2S_5 + 40HNO_3 \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 5H_2SO_4 + 40NO_2 + 12H_2O \qquad (б)$$

$$As_2S_5 - 40e + 28H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 5H_2SO_4 + 40H^+ \quad | \; 1$$

$$NO_3^- + e + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \quad | \; 40$$

При действии HNO_3 на сернистые соединения сурьмы и олова образуются малорастворимые метасурьмяная (а) и метаоловянная (б)

кислоты, выпадающие в осадок:

$$Sb_2S_3 + 28HNO_3 \longrightarrow \downarrow 2HSbO_3 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 10H_2O \qquad (а)$$

$$\begin{aligned} Sb_2S_3 - 28e + 18H_2O &\longrightarrow 2HSbO_3 + 3H_2SO_4 + 28H^+ \mid 1 \\ NO_3^- + e + 2H^+ &\longrightarrow NO_2 + H_2O \mid 28 \end{aligned}$$

$$SnS_2 + 16HNO_3 \longrightarrow \downarrow H_2SnO_3 + 2H_2SO_4 + 16NO_2 + 5H_2O \qquad (б)$$

$$\begin{aligned} SnS_2 - 16e + 11H_2O &\longrightarrow \downarrow H_2SnO_3 + 2H_2SO_4 + 16H^+ \mid 1 \\ NO_3^- + e + 2H^+ &\longrightarrow NO_2 + H_2O \mid 16 \end{aligned}$$

Сернистые соединения сурьмы и олова в отличие от As_2S_3 и As_2S_5 хорошо растворимы в концентрированной хлористоводородной кислоте:

$$Sb_2S_3 + 6H^+ + 6Cl^- \longrightarrow 2Sb^{+++} + 3H_2S + 6Cl^-$$

$$Sb^{+++} + 6Cl^- \longrightarrow [SbCl_6]^{---}$$

2. Все сернистые соединения ионов 2-й подгруппы IV аналитической группы (кроме SnS) растворяются в едких щелочах с образованием солей тиокислот и кислородсодержащих кислот:

$$As_2S_3 + 6KOH \longrightarrow K_3AsO_3 + K_3AsS_3 + 3H_2O$$

Сульфид олова (II) растворяется в щелочах в присутствии окислителей:

$$SnS + 5H_2O_2 + 4OH^- \longrightarrow SnO_3^{--} + SO_4^{--} + 7H_2O$$

$$\begin{aligned} SnS - 10e + 14OH^- &\longrightarrow SnO_3^{--} + SO_4^{--} + 7H_2O \mid 1 \\ H_2O_2 + 2e &\longrightarrow 2OH^- \mid 5 \end{aligned}$$

3. Сернистые соединения ионов второй подгруппы IV аналитической группы растворимы в растворах сульфидов натрия, калия и аммония. Исключение составляет SnS.

4. Все сернистые соединения ионов второй подгруппы IV аналитической группы растворимы в полисульфиде аммония, причем As^{III}, Sb^{III} и Sn^{++} окисляются соответственно в As^{V}, Sb^{V} и Sn^{IV}, например:

$$SnS + S_2^{--} \longrightarrow SnS_3^{--}$$

$$\begin{aligned} SnS - 2e + 2S^{--} &\longrightarrow SnS_3^{--} \mid 1 \\ S_2^{--} + 2e &\longrightarrow 2S^{--} \mid 1 \end{aligned}$$

5. Сернистые соединения мышьяка растворяются в NH_4OH и $(NH_4)_2CO_3$ в отличие от сернистых соединений сурьмы и олова:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3CO_2$$

6. С течением времени при действии атмосферной влаги на Au_2S_3 происходит реакция:

$$4Au_2S_3 + 12H_2O \longrightarrow 8Au + 3H_2SO_4 + 9H_2S$$

GeS_2 хорошо растворяется в HF с образованием H_2GeF_6. Комплексный ион GeF_6^{--} очень устойчив и при действии на него H_2S осадок GeS_2 не образуется. Этим пользуются для отделения германия от мышьяка, выделяющегося в виде As_2S_3 и As_2S_5 из растворов, содержащих HF.

7. Сильные окислители (царская водка, концентрированная азотная кислота, хлорат калия в кислой среде, гипохлорит, перекись

водорода в щелочной среде и др.) окисляют сернистые соединения ионов IV аналитической группы. Например:

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_4OH \longrightarrow 2AsO_4^{---} + 3SO_4^{--} + 12NH_4^+ + 20H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} As_2S_3 - 28e + 40OH^- \longrightarrow 2AsO_4^{---} + 3SO_4^{--} + 20H_2O & 1 \\ H_2O_2 + 2e \longrightarrow 2OH^- & 14 \end{array}$$

Таким образом, осаждение сернистых соединений ионов IV аналитической группы нужно проводить в кислой среде при pH = 0,5 в отсутствие окислителей.

Действие сульфида аммония. $(NH_4)_2S$ осаждает сульфиды катионов 1-й подгруппы IV аналитической группы, олова (II) и иридия (IV), оказывая действие подобно сероводороду. При осаждении сульфидов при помощи $(NH_4)_2S$ наблюдается образование коллоидов. Осадки получаются объемистые, трудно отделяются фильтрованием и плохо промываются. При загрязнении $(NH_4)_2S$ полисульфидом аммония происходит частичное растворение сульфида меди. Ионы мышьяка, сурьмы и олова (IV) сульфидом аммония не осаждаются.

Действие полисульфида аммония. В отличие от сульфида аммония, $(NH_4)_2S_2$ не осаждает сульфидов ионов подгруппы мышьяка, а образует с ними тиосоли (за исключением иридия).

Действие иодида калия. При добавлении KI к растворам солей катионов IV аналитической группы в осадок выпадают иодиды всех катионов 1-й подгруппы, кроме иодида кадмия.

Иодид окисной ртути окрашен в красный, иодиды висмута и палладия — в черно-бурый цвет. Иодиды восстанавливают соли меди (II) и таллия (III):

$$2Cu^{++} + 4I^- \longrightarrow \underset{\text{белый}}{\downarrow 2CuI} + \underset{\text{бурый}}{\downarrow I_2}$$

$$Tl^{+++} + 3I^- \longrightarrow \underset{\text{желтый}}{\downarrow TlI} + \underset{\text{бурый}}{I_2}$$

Осадки HgI_2, BiI_3 растворяются в избытке реактива с образованием бесцветных ионов $[HgI_4]^{--}$ и $[BiI_4]^-$ — желто-оранжевого цвета.

Катионы кадмия при взаимодействии с KI не образуют осадка.

Следует отметить, что галогениды переходных элементов, у которых происходит заполнение *d*-уровней, и в особенности галогениды цинка, кадмия и ртути, способны в растворах образовывать нейтральные молекулы и отрицательные ионы типа: $KtHal_2$, $KtHal_3^-$, $KtHal_4^{--}$ и др. Повышение концентрации солей способствует образованию комплексных ионов.

Для кадмия и ртути наиболее устойчивыми являются иодидные и наименее устойчивыми хлоридные комплексы.

Присутствующие в растворе ионы могут вступать друг с другом во взаимодействие, например

$$Cd^{++} + CdCl_4^{--} \rightleftarrows Cd[CdCl_4]$$

Этим и объясняется тот факт, что галогениды кадмия и ртути являются слабыми электролитами. Поэтому следует учитывать, что в растворах указанных солей имеются как свободные (гидратированные) и комплексные ионы, так и нейтральные молекулы. Например, в растворе $CdCl_2$—Cd^{++}, $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{--}$, $Cd[CdCl_4]$, Cl^- и гидратированные ионы и молекулы.

В хлористоводородном растворе KI с соединениями мышьяка (III) образует AsI_3 — красного цвета

$$H_3AsO_3 + 3I^- + 3HCl \longrightarrow 3H_2O + AsI_3 + 3Cl^-$$

Соединения As^{V} и Sb^{V} восстанавливаются I^- до As^{III} и Sb^{III}. При этом выделяется иод:

$$2I^- + AsO_4^{---} + 2H^+ \longrightarrow \downarrow I_2 + AsO_3^{---} + H_2O$$

При действии KI на соединения сурьмы (III) иод не выделяется (отличие от Sb^{V}).

KI с Au^{+++} образует серо-зеленый осадок AuI_3, который растворяется в избытке KI с образованием комплексного иона $[AuI_4]^-$.

С Pt^{IV} иодид калия образует красно-бурый комплексный ион $[PtI_6]^{--}$, более устойчивый, чем ион $[PtCl_6]^{--}$.

Действие тиосульфата натрия. $Na_2S_2O_3$ с катионами IV аналитической группы за исключением ионов кадмия образует осадки сульфидов. Реакция протекает преимущественно в кислой среде при нагревании. Например, тиосульфат натрия при кипячении осаждает из кислых растворов солей меди (II) черный осадок Cu_2S:

$$2Cu^{++} + 2S_2O_3^{--} \longrightarrow 2Cu^+ + S_4O_6^{--}$$

$$2Cu^+ + S_2O_3^{--} \longrightarrow Cu_2S_2O_3$$

$$Cu_2S_2O_3 + HOH \longrightarrow \downarrow Cu_2S + H_2SO_4$$

$$2Cu^{++} + 3S_2O_3^{--} + HOH \longrightarrow \downarrow Cu_2S + S_4O_6^{--} + SO_4^{--} + 2H^+$$

При анализе катионов IV аналитической группы $Na_2S_2O_3$ применяют для отделения ионов меди и висмута от ионов кадмия, который при строго определенных условиях может также образовывать сульфид кадмия.

Действие восстановителей и окислителей. Сильные восстановители восстанавливают Bi^{+++} в Bi (см. § 6); Hg^{++} в $[Hg_2]^{++}$ и Hg (см. § 3), As^{V} в As^{III}, As^{III} в As и AsH_3 (см. § 7—9), Sn^{IV} в Sn^{II} и SnH_4 (см. § 13—15), Sb^{V} в Sb^{III}, Sb^{III} в Sb и SbH_3 (см. § 10—12), Cu^{+++} в Cu^+ и Cu, Ge^{IV} в GeH_4. Сильные окислители окисляют As^{III} в As^{V}, Sb^{III} в Sb^{V}, Sn^{II} в Sn^{IV}.

Ионы меди (II) в щелочной среде в присутствии сегнетовой соли $NaKC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (двойной тартрат натрия и калия) образуют темно-синий раствор внутрикомплексной соли меди. Этот раствор, называемый *феллинговой жидкостью*, окисляет органические соединения, характеризующиеся наличием альдегидных групп. При этом альдегидные группы

$$-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$$

окисляются в карбоксильные и выпадает оранжево-желтый осадок CuOH. При кипячении CuOH разлагается с образованием красного осадка закиси меди Cu_2O.

Реакцию можно представить следующим образом:

$$Cu^{++} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Cu(OH)_2$$

$$Cu(OH)_2 + 2C_4H_4O_6^{--} \longrightarrow \underset{\text{внутрикомплексная соль}}{[Cu(C_4H_4O_6)_2]^{--}} + 2OH^-$$

$$2[Cu(C_4H_4O_6)_2]^{--} + H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H + 4OH^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2CuOH + H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + 4C_4H_4O_6^{--} + H_2O$$

$$2CuOH \xrightarrow{t} Cu_2O + H_2O$$

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППЫ МЕДИ)

§ 3. Обнаружение Hg^{++}-ионов

Реакция с иодидом калия. Поместите в пробирку 5 капель раствора нитрата ртути и прибавьте 1—2 капли раствора иодида калия. При этом образуется красный осадок HgI_2, растворимый в избытке реактива.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$.

2. Раствор реактива должен быть сильно разбавлен, и его приливают по каплям, так как с избытком реактива образуется комплексное соединение, и выпавший вначале осадок растворяется.

3. Cu^{++}, Bi^{+++} и Ag^{+} и другие должны быть предварительно удалены.

4. Окислители (например, MnO_4^-, CrO_4^{--}, Fe^{+++}), окисляющие I^-, должны отсутствовать.

Реакция восстановления хлоридом олова (II). Поместите в пробирку 1—2 капли раствора $HgCl_2$ и столько же свежеприготовленного раствора $SnCl_2$.

В присутствии Hg^{++} выпадает белый осадок хлорида закисной ртути — Hg_2Cl_2 (а) или черный осадок металлической ртути (б):

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + \downarrow \mathbf{Hg_2Cl_2} \quad (а)$$

$$SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + \downarrow \mathbf{Hg} \quad (б)$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$. В щелочной среде выделяются осадки гидроокиси олова и окиси ртути; в аммиачной среде — осадки меркураммония и гидроокиси олова; в нейтральной среде происходит гидролиз хлорида олова, что приводит к помутнению раствора вследствие образования основной соли $Sn(OH)Cl$.

2. Сильные окислители, окисляющие Sn^{++} до Sn^{IV}, должны отсутствовать.

3. Катионы, образующие с хлоридами малорастворимые осадки (Ag^+, $[Hg_2]^{++}$, Pb^{++}), должны быть предварительно удалены.

4. Реакцию следует проводить со свежеприготовленным раствором $SnCl_2$.

Реакция с иодидом меди (I). На листок фильтровальной бумаги или на фарфоровую пластинку поместите 1 каплю раствора, содержащего в 1 *мл* 0,05 *г* KI и 0,2 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и 1 каплю хлористоводородного раствора сульфата меди, содержащего в 1 *мл* 0,05 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Затем капилляром добавьте 1 каплю исследуемого раствора. Если в испытуемом растворе присутствует Hg^{++}, то появляется красная или оранжевая окраска.

Уравнения реакций:

$$2Cu^{++} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$$

$$4CuI + Hg^{++} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_2[HgI_4]} + 2Cu^+$$

Условия проведения реакции. 1. Среда должна соответствовать 1 н. раствору HCl ($pH = 0$).

2. Аналогичную реакцию дает только Pd^{++}. Поэтому Pd^{++} должен быть предварительно отделен.

3. Ag^+, Au^{+++}, $[PtCl_6]^{--}$ восстанавливаются иодидом меди, образуя черные осадки свободных металлов. Поэтому они должны быть предварительно отделены.

4. Молибдаты и вольфраматы реагируют с CuI с образованием молибденовой и вольфрамовой сини. Влияние молибдатов и вольфраматов

можно устранить добавлением фторида, вызывающего образование прочных комплексов $[MoO_3F_2]^{--}$ и $[WO_3F_2]^{--}$, не реагирующих с CuI.

5. Fe^{+++}, Nb^{IV}, Ce^{IV}, окисляющие CuI, маскируют добавлением фосфорной кислоты или фторида.

Реакция восстановления окисной ртути медью. Поместите несколько капель слегка подкисленного испытуемого раствора в центр медной пластинки. Слегка нагрейте пластинку, держа ее высоко над небольшим пламенем горелки (реакцию проводите под тягой!). Через несколько минут нагревание прекратите и оставшееся на пластинке мокрое пятно сотрите куском ваты. В присутствии Hg^{++} появляется серебристый налет амальгамы меди, который ясно виден при натирании пластинки до блеска:

$$Cu + Hg^{++} \longrightarrow Cu^{++} + Hg$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$.

2. Ионы серебра и легко восстанавливающиеся катионы IV группы должны быть отделены.

3. Медную пластинку предварительно следует обработать азотной кислотой и вычистить до блеска.

Другие реакции. Ионы окисной ртути осаждают также в виде HgS (черный), $HgCrO_4$ (желтый), $Hg_5(IO_6)_2$ (белый), $Hg_3(PO_4)_2$ (белый), $Hg[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]\cdot H_2O$ (розовый).

Реакция образования $Hg_5(IO_6)_2$ имеет большое значение и применяется в количественном анализе. При взаимодействии образовавшегося осадка в кислой среде с KI выделяется свободный иод:

$$Hg_5(IO_6)_2 + 34I^- + 24H^+ \longrightarrow 5[HgI_4]^{--} + \downarrow 8I_2 + 12H_2O$$

Выделившийся иод вызывает посинение крахмальной индикаторной бумаги, а также обесцвечивается тиосульфатом.

Реакция образования осадка розового цвета тетрароданодиаминохромиата ртути (II), получаемого при действии соли Рейнеке $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]\cdot H_2O$ в азотнокислом растворе на Hg^{++}, применяется в весовом анализе.

Реакция сухим путем — см. гл. III, § 3.

Кроме того, известно большое число реакций Hg^{++} с органическими реагентами: дифенилкарбазидом, дифенилкарбазоном, дитизоном и др.

§ 4. Обнаружение Cu^{++}-ионов

Реакция с гидроокисью аммония. К 1 капле раствора сульфата меди прибавьте 1—2 капли разбавленного раствора аммиака; при этом выпадает сине-зеленый осадок основной соли меди:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH \rightleftarrows \downarrow Cu_2(OH)_2SO_4 + 2NH_4^+ + SO_4^{--}$$

При действии избытка аммиака появляется интенсивно синее окрашивание, вызываемое образованием комплексных ионов:

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 8NH_3 \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{++} + SO_4^{--} + 2OH^-$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH \geqslant 9$.

2. Ионы, реагирующие с гидроокисью аммония так же, как Cu^{++}, особенно Ni^{++} и Co^{++}, мешают проведению реакции.

3. Восстановители ($SnCl_2$, формальдегид и мышьяковистая кислота), восстанавливающие в аммиачной среде Cu^{++} в Cu^+, должны отсутствовать.

4. Соли аммония препятствуют осаждению основной соли меди, но не мешают образованию аммиаката.

5. Органические оксисоединения мешают осаждению гидроокиси и основной соли меди вследствие образования внутрикомплексных солей; при этом наблюдается интенсивное окрашивание раствора в синий цвет.

6. Реакцию необходимо вести в отсутствие CN^-, образующего с Cu^{++} желтый осадок $Cu(CN)_2$ (а), быстро разлагающийся на цианид меди (I) белого цвета и дициан $(CN)_2$ (б). Цианид меди с избытком цианида калия образует растворимый в воде очень устойчивый комплекс $[Cu(CN)_4]^{---}$. Ни едкий натр, ни тем более гидроокись аммония, ни даже сероводород не осаждают из раствора этого комплекса соответствующих осадков. Наоборот, все нерастворимые в воде соединения меди образуют с цианидом калия комплекс и переходят таким образом в растворимое соединение. Более того, относительно устойчивый синий аммиачный комплекс меди $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, получаемый при действии избытка гидроокиси аммония на ионы меди, обесцвечивается цианидом калия и переходит в еще более устойчивый цианидный комплекс меди (г). Уравнения реакций:

$$CuSO_4 + 2KCN \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu(CN)_2} + K_2SO_4 \quad (а)$$

$$2Cu(CN)_2 \longrightarrow \downarrow \mathbf{2CuCN} + (CN)_2 \quad (б)$$

$$3KCN + CuCN \longrightarrow K_3[Cu(CN)_4] \quad (в)$$

$$2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 9KCN \longrightarrow \quad (г)$$

$$\longrightarrow 2K_3[Cu(CN)_4] + KCNO + 8NH_3\uparrow + 2KOH + H_2O$$

или в ионной форме:

$$Cu^{++} + 2CN^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu(CN)_2}$$

$$2Cu(CN)_2 \longrightarrow \downarrow \mathbf{2CuCN} + (CN)_2$$

$$CuCN + 3CN^- \longrightarrow [\mathbf{Cu(CN)_4}]^{---}$$

Реакция с гексацианоферратом (II) калия. К нескольким каплям раствора соли меди прибавьте 1—2 капли $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется красный осадок гексацианоферрата меди:

$$2Cu^{++} + [Fe(CN)_6]^{----} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_2[Fe(CN)_6]}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH \leqslant 7$. В аммиачной среде образуется растворимый аммиачный комплекс. В растворе KOH или NaOH образуется гидроокись меди.

2. Ионы, образующие с реактивом цветные осадки (Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}), должны быть предварительно удалены или связаны в устойчивые комплексные соединения.

3. Окислители, окисляющие $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$, должны отсутствовать.

4. Восстановители, переводящие Cu^{++} в Cu^+, должны быть предварительно окислены.

5. Комплексообразующие реагенты типа KCN мешают реакции.

Реакция с роданидом калия. К 1—2 каплям раствора соли меди добавьте 2—3 капли раствора KSCN. Образуется черный осадок $Cu(SCN)_2$, превращающийся затем в белый осадок CuSCN:

$$Cu^{++} + 2SCN^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu(SCN)_2}$$

$$2Cu(SCN)_2 + H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2CuSCN} + HSCN + HOSCN$$

Такой переход $Cu(SCN)_2$ в CuSCN совершается постепенно, но ускоряется (происходит мгновенно) в присутствии восстановителей, например сернистой кислоты:

$$H_2SO_3 + 2Cu(SCN)_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + \downarrow \mathbf{2CuSCN} + 2HSCN$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH \leqslant 7$.

2. Слабое подогревание способствует реакции.

3. Ионы серебра с KSCN образуют белый осадок и поэтому должны быть предварительно удалены.

4. Ионы кадмия реакции не мешают.

Капельная реакция при помощи $FeCl_3$ и $Na_2S_2O_3$. Поместите в одно из углублений фарфоровой пластинки каплю исследуемого раствора, а в другое, смежное с ним, для сравнения каплю дистиллированной воды («холостой» опыт). К испытуемому раствору и воде (параллельно) прибавьте по одной капле $FeCl_3$ и затем одновременно по капле 0,3 н. раствора $Na_2S_2O_3$; перемешайте стеклянной палочкой и сравните скорость обесцвечивания обеих проб.

В «холостом» опыте наблюдается медленное обесцвечивание интенсивно окрашенного в фиолетовый цвет комплексного аниона $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ вследствие постепенного окисления его ионами железа (III):

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{+++} \longrightarrow 2Fe^{++} + [S_4O_6]^{--}$$

В присутствии ионов меди, играющих роль катализатора, фиолетовый раствор моментально обесцвечивается.

Эту же реакцию иногда проводят в присутствии SCN^- в качестве индикатора. В этом случае к реагирующей смеси добавляют по каплям раствор роданида, например роданида железа (III). Раствор, содержащий Cu^{++}, обесцвечивается моментально; в «холостом» опыте раствор обесцвечивается только лишь через 1—2 *мин.*

Ионы SCN^- играют роль не только индикатора, но и маскирующего агента в отношении Fe^{+++}, с которым SCN^- образует слабый электролит $Fe(SCN)_3$, лишь слегка диссоциирующий с выделением Fe^{+++}. В результате реакция между Fe^{+++} и $S_2O_3^{--}$ и обесцвечивание комплекса $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ происходят еще медленнее.

Вследствие того, что реакции в присутствии ионов меди:

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Cu^{++} \longrightarrow Cu^+ + Fe^{++} + S_4O_6^{--}$$

и

$$\begin{array}{r} Cu^+ + Fe^{+++} \longrightarrow Cu^{++} + Fe^{++} \\ \hline [Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{+++} \longrightarrow 2Fe^{++} + S_4O_6^{--} \end{array}$$

протекают быстро, обесцвечивание комплекса $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ в присутствии даже следов Cu^{++} протекает мгновенно даже с $Fe(SCN)_3$.

Следует отметить, что реакция столь чувствительна, что при ее помощи можно обнаружить следы меди в воде.

Другие реакции. Ионы окисной меди также открывают в виде CuS (черный), $Cu[Hg(SCN)_4] \cdot Zn[Hg(SCN)_4]$ (фиолетовый), $Cu_3(PO_4)_2$ (голубой) и т. п.

Кроме того, известно большое число реакций Cu^{++} с органическими реагентами: рубеановодородной кислотой, купферроном, бензоиноксимом, салицилальдоксимом, *о*-толидином и тиоцианатом аммония, 1,2-диаминоантрахинон-3-сульфокислотой и др.

§ 5. Обнаружение Cd^{++}-ионов

Реакция с сероводородом. Поместите в пробирку 5 капель раствора соли кадмия, прилейте 1—2 капли разбавленной хлористоводородной кислоты и 5 капель сероводородной воды. В присутствии ионов кадмия выпадает желто-канареечного цвета осадок CdS.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение CdS возможно как в слабокислой, так и в щелочной среде.

2. При осаждении CdS в нейтральной или щелочной средах добавляют соли аммония, чтобы предотвратить образование коллоидов.

3. Образованию CdS (в отличие от CuS) не мешает присутствие в растворе цианидов (например, KCN).

Это свидетельствует об относительной непрочности комплексного соединения цианида кадмия. Величина константы нестойкости комплексного соединения кадмия значительно превышает величину константы нестойкости комплексного соединения меди: $K_{[Cd(CN)_4]^{--}} = 1{,}4 \cdot 10^{-17}$; $K_{[Cu(CN)_4]^{---}} = 5 \cdot 10^{-28}$. Поэтому Cd^{++} в отличие от Cu^{++} осаждается в виде CdS сероводородом из растворов, содержащих цианиды.

4. Окислители, окисляющие S^{--} до свободной серы, должны отсутствовать.

5. Должны отсутствовать ионы, способствующие образованию коллоидных растворов.

6. Ионы, осаждаемые сероводородом, должны быть предварительно удалены. Часто Cd^{++} находится в смеси с Cu^{++}. Для разделения Cu^{++} и Cd^{++} в анализируемую смесь добавляют до насыщения кристаллический NaCl или KCl и пропускают H_2S. При этом образуется устойчивый комплекс $[CdCl_4]^{--}$, не разлагаемый H_2S, а Cu^{++} выпадает в виде CuS.

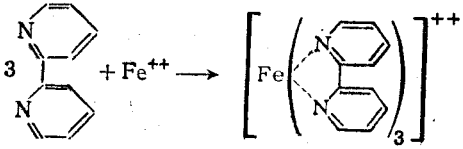
Реакция с $K[BiI_4]$. На листок фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора $K[BiI_4]$ и затем каплю испытуемого раствора. В присутствии ионов кадмия появляется черное пятно BiI_3, исчезающее при добавлении KI и $Na_2S_2O_3$:

$$Cd^{++} + 2[BiI_4]^- \longrightarrow CdI_2 + 2BiI_3$$

$$CdI_2 + CdI_2 \longrightarrow Cd[CdI_4]$$

Реакция с ферро-дипиридил иодидом. Поместите 1—2 капли слабокислого, нейтрального или аммиачного исследуемого раствора на листок плотной фильтровальной бумаги, предварительно пропитанный водным раствором реактива $[Fe(\alpha, \alpha'\text{-}D)_3]I_2 + KI$, приготовляемого путем смешения 0,05 *г* α,α'-дипиридила, 0,003 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,2 *г* KI в 1 *мл* раствора и последующего встряхивания смеси в течение 30 *мин*.

В присутствии Cd^{++} в исследуемом растворе получается красно-фиолетовый кристаллический осадок:



дипиридил — прочный комплексный катион темно-красного цвета

$$Cd^{++} + 4I^- \longrightarrow [CdI_4]^{--}$$

комплексный анион

$$[Fe(\alpha, \alpha'\text{-}D)_3]^{++} + [CdI_4]^{--} \longrightarrow \downarrow[Fe(\alpha, \alpha'\text{-}D)_3][CdI_4]$$

красно-фиолетовый осадок

Полученное соединение отличается той особенностью, что как катион, так и анион, образующие его, представляют собой комплексы. Реакция специфична и очень чувствительна: открываемый минимум — 0,05 *мкг*, предельная концентрация — 1 : 10^6, предельное разбавление — 1 000 000.

Другие реакции. Для обнаружения ионов кадмия также применяют большое число органических реагентов: хинальдиновую кислоту, меркаптобензтиазол, меркаптобензимидазол, β-нафтохинолин, *симм*-динитрофенилкарбазид и др.

§ 6. Обнаружение Bi^{+++}-ионов

Действие ионов воды (гидролиз). Разбавьте 2—3 капли раствора $BiCl_3$ или $Bi(NO_3)_3 + NH_4Cl$ 2—3-кратным объемом дистиллированной воды. При этом выпадает белый осадок хлорида висмутила BiOCl:

$$Bi^{+++} + HOH \rightleftarrows [BiOH]^{++} + H^+$$
$$[BiOH]^{++} + HOH \rightleftarrows [Bi(OH)_2]^+ + H^+$$
$$[Bi(OH)_2]^+ \longrightarrow BiO^+ + H_2O$$
$$BiO^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{BiOCl}$$

или

$$Bi^{+++} + H_2O + Cl^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{BiOCl} + 2H^+$$

Условия проведения реакции. 1. Описанная реакция объясняется гидролизом солей висмута. Поэтому разбавление раствора водой способствует образованию осадка BiOCl.

2. При добавлении кислоты равновесие сдвигается справа налево, вследствие чего осадок BiOCl растворяется. При более сильном разбавлении кислого раствора вновь выпадает BiOCl.

3. С нитратом висмута реакция протекает хуже вследствие того, что $BiO(NO_3)$ растворяется лучше, чем BiOCl. Поэтому в случае использования для реакции $Bi(NO_3)_3$ к раствору предварительно добавляют 1—2 капли раствора NH_4Cl (или какого-либо другого растворимого в воде хлорида). В присутствии Cl^- висмутил BiO^+ дает менее растворимый осадок BiOCl.

4. Соли сурьмы (III) и (V) мешают реакции (см. § 10—12).

5. BiOCl в отличие от SbOCl не растворяется в присутствии тартратов, сегнетовой соли, винной кислоты.

Восстановление Bi^{+++}-ионов станнитом натрия до металлического висмута. 1. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли висмута, прибавьте несколько капель NaOH или NH_4OH до появления осадка и 2—3 капли раствора Na_2SnO_2. При этом выпадает черный осадок металлического висмута:

$$3SnO_2^{--} + 2Bi(OH)_3 \longrightarrow 3SnO_3^{--} + \downarrow \mathbf{2Bi} + 3H_2O$$

2. На фарфоровой пластинке смешайте каплю подкисленного хлористоводородной кислотой исследуемого раствора, каплю раствора $PbCl_2$ и 2 капли свежеприготовленного станнита. В присутствии ионов висмута мгновенно образуется черный осадок металлического висмута (проделайте «холостой» опыт). Реакция

$$SnO_2^{--} + Pb(OH)_2 \longrightarrow SnO_3^{--} + \downarrow \mathbf{Pb} + H_2O$$

протекает медленно и не до конца.

Однако эта реакция, сопровождающаяся образованием черного осадка Pb, значительно ускоряется в присутствии ионов висмута. Даже следы ионов висмута, которые не обнаруживаются посредством станнита, катализируют реакцию восстановления ионов свинца. Каталитическое действие ионов висмута можно представить следующей схемой:

$$Bi^{+++} + 2e \longrightarrow Bi^+ \xrightarrow{e} Bi$$
$$2Bi + 3Pb^{++} \longrightarrow 2Bi^{+++} + 3Pb$$
$$Bi^{+++} + 2e \longrightarrow Bi^+ \xrightarrow{e} Bi \text{ и т. д.}$$

Условия проведения реакции. 1. Большого избытка щелочи надо избегать. Реакцию следует проводить при pH = 10.

2. Восстановление ведут свежеприготовленным раствором станнита.

3. Нагревание может привести к образованию черного осадка закиси олова (гидролиз станнита):

$$SnO_2^{--} + 2HOH \rightleftarrows H_2SnO_2 + 2OH^-$$

$$H_2SnO_2 \longrightarrow \downarrow \mathbf{SnO} + H_2O \text{ (при недостатке NaOH)}$$

Возможна также реакция диспропорционирования станнита:

$$SnO_2^{--} + SnO_2^{--} + H_2O \longrightarrow SnO_3^{--} + 2OH^- + \downarrow \mathbf{Sn}$$

4. Реакции мешают ионы серебра, ртути, золота, меди и др.

Реакция с гидрофосфатом аммония $(NH_4)_2HPO_4$. К слабоазотнокислому раствору соли висмута прибавьте раствор $(NH_4)_2HPO_4$. При этом выпадает белый осадок $BiPO_4$:

$$Bi^{+++} + 2HPO_4^{--} \longrightarrow \downarrow \mathbf{BiPO_4} + H_2PO_4^-$$

Напомним, что все нерастворимые в воде фосфаты двухзарядных катионов растворимы в CH_3COOH, трехзарядных — растворимы в HNO_3 и нерастворимы в CH_3COOH. Однако $BiPO_4$ составляет исключение: он нерастворим в CH_3COOH и плохо растворяется в разбавленной HNO_3.

Другие реакции. Предложено свыше 30 различных реагентов, осаждающих Bi^{+++}. Наиболее важными из них являются: мышьяковая кислота, формиат аммония, бензоат аммония, фениларсоновая кислота, иодистый триметилфениламмоний, цинхонин с иодидом калия, тиоацетамид и др.

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ВТОРОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППЫ МЫШЬЯКА)

§ 7. Обнаружение ионов мышьяка (III)

Реакция с нитратом серебра. К капле раствора арсенита прибавьте каплю раствора $AgNO_3$. При этом выпадает желтый осадок арсенита серебра:

$$3Ag^+ + AsO_3^{---} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ag_3AsO_3}$$

Осадок растворим в HNO_3, CH_3COOH, NH_4OH. Однако при нейтрализации аммиачного раствора кислотой снова выделяется осадок Ag_3AsO_3.

Реакция с солями меди. К 3—4 каплям сильно разбавленного раствора соли окисной меди добавьте 1—2 капли 2 *М* раствора NaOH и 2 капли раствора Na_2HAsO_3. При этом выпадает желто-зеленый осадок $Cu_3(AsO_3)_2$:

$$3Cu^{++} + 2HAsO_3^{--} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_3(AsO_3)_2} + 2H_2O$$

Арсенит меди растворяется в избытке щелочи, окрашивая раствор в синий цвет:

$$Cu_3(AsO_3)_2 + 12OH^- \longrightarrow 3\mathbf{CuO_2^{--}} + 2AsO_3^{---} + 6H_2O$$

Если же этот щелочной раствор прокипятить, то образуется красный осадок Cu_2O. В этом случае CuO_2^{--} выступает в роли окислителя, а AsO_3^{---} — восстановителя:

$$2CuO_2^{--} + AsO_3^{---} + 2HOH \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_2O} + AsO_4^{---} + 4OH^-$$

$$AsO_3^{---} - 2e + 2OH^- \longrightarrow AsO_4^{---} + H_2O \quad | \; 1$$

$$2CuO_2^{--} + 2e + 3HOH \longrightarrow Cu_2O + 6OH^- \quad | \; 1$$

Эту реакцию применяют для отличия соединений мышьяка (III) от соединений мышьяка (V). Восстановители, которые в аналогичных условиях восстанавливают соли окиси меди в закись меди, мешают реакции.

§ 8. Обнаружение ионов мышьяка (V)

Реакция с нитратом серебра. К нескольким каплям раствора арсената или гидроарсената натрия прибавьте 2—3 капли раствора нитрата серебра. При этом образуется осадок арсената серебра шоколадного цвета:

$$3Ag^+ + AsO_4^{---} \longrightarrow \downarrow Ag_3AsO_4$$

Арсениты с $AgNO_3$ образуют желтый осадок Ag_3AsO_3. Однако в присутствии As^{III} окисляется до As^V, что может привести к ошибке при определении As^V.

Этой реакцией можно воспользоваться и для открытия As^{III} в отсутствие As^V, для чего соединения мышьяка (III) предварительно переведите в соединения мышьяка (V) путем нагревания испытуемого раствора с перекисью водорода в аммиачной среде. После окисления соединений мышьяка полученный раствор подкислите уксусной кислотой и прибавьте 1—2 капли раствора $AgNO_3$.

Реакция с $AgNO_3$ применима только тогда, когда отсутствуют ионы, образующие с Ag^+ цветные или малорастворимые осадки, например хроматы, бихроматы, гексацианоферраты (II) и (III), галогениды и роданиды, или связывающие Ag^+ в комплексные соединения, например NH_3.

Если присутствуют ионы, образующие с $AgNO_3$ малорастворимые в кислотах осадки, исследуемый раствор подкислите азотной кислотой и прибавьте к нему избыток $AgNO_3$. Полученный при этом нерастворимый в разбавленной азотной кислоте осадок отцентрифугируйте. Раствор подщелочите NH_4OH и затем вновь подкислите уксусной кислотой. В присутствии AsO_4^{---} образуется осадок шоколадного цвета.

Реакция с магнезиальной смесью. К 2—3 каплям раствора арсената добавьте магнезиальной смеси ($MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$). При этом образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний-арсената:

$$HAsO_4^{--} + Mg^{++} + NH_4OH \longrightarrow \downarrow MgNH_4AsO_4 + H_2O$$

С арсенит-ионами осадок не образуется. Этой реакцией можно пользоваться не только для обнаружения As^V в присутствии As^{III}, но и для их разделения.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 10.

2. Ионы, образующие осадки с ионами магния или с гидроокисью аммония, должны быть предварительно удалены.

3. Реагенты, способные восстановить As^V до As^{III} или окислить арсенит-ионы, должны отсутствовать.

4. Нагревание способствует осаждению.

5. $MgNH_4AsO_4$ склонен к образованию пересыщенных растворов. Для ускорения выпадения осадка следует потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки.

6. Осадок может сразу не образоваться; окончательный вывод об отсутствии AsO_4^{---} можно сделать лишь через 1—2 *ч* после проведения реакции.

Микрокристаллоскопическая реакция. Поместите каплю исследуемого раствора на предметное стекло рядом с каплей магнезиальной смеси и обе капли соедините стеклянной палочкой. В присутствии арсенат-ионов образуются хорошо различимые под микроскопом кристаллы магний-аммоний-арсената $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, изоморфного с соответствующей солью фосфорной кислоты (рис. 48). В присутствии $AgNO_3$ осадок окрашивается в коричневый цвет.

Реакция с молибдатом аммония. К нескольким каплям раствора соли мышьяковой кислоты добавьте несколько капель HNO_3 и избыток молибденовой жидкости [$(NH_4)_2MoO_4 + NH_4NO_3 + HNO_3$]. Смесь прокипятите. В присутствии As^V образуется желтый осадок арсеномолибдата аммония:

$$12(NH_4)_2MoO_4 + (NH_4)_3AsO_4 + 24HNO_3 \longrightarrow \downarrow(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O + 24NH_4NO_3$$

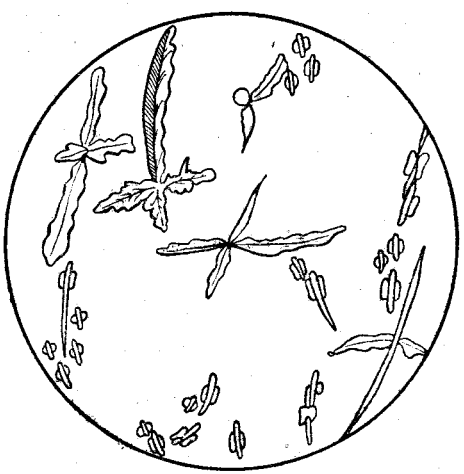


Рис. 48. Кристаллы $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$.

As^{III} не реагирует с молибдатом аммония.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в азотнокислой среде при pH $\leqslant$ $\leqslant$ 1. В NaOH, KOH и NH_4OH осадок растворяется.

2. Осаждение необходимо вести при значительном избытке молибдата аммония.

3. К раствору рекомендуется прибавлять нитрат аммония; чувствительность реакции при этом заметно увеличивается.

4. Реакцию следует вести при нагревании до 100° С. Однако необходимо помнить, что при длительном кипячении азотнокислого раствора, содержащего As^{III}, последний окисляется в As^V, и образуется осадок арсеномолибдата аммония.

5. Фосфат-ионы, образующие с молибдатом аммония аналогичный осадок, должны быть предварительно отделены.

6. Вещества, являющиеся восстановителями по отношению к мышьяковой кислоте и молибдату аммония, должны отсутствовать.

7. Осадок растворяется в $H_2C_2O_4$ и $H_6C_4O_6$.

§ 9. Общие реакции обнаружения As^{III} и As^V

Реакция восстановления до AsH_3. Очень малые количества мышьяка $<0{,}1$ *мг* лучше всего обнаруживаются в виде мышьяковистого водорода AsH_3, который получается восстановлением соединений мышьяка цинком в сернокислой среде (желательно в присутствии Fe^{++})

$$2Fe^{++} + HAsO_4^{---} + 3H^+ \longrightarrow 2Fe^{+++} + AsO_2^- + 2H_2O \quad (а)$$

$$Fe^{++} - e \longrightarrow Fe^{+++} \quad | \; 2$$

$$HAsO_4^{---} + 2e + 3H^+ \longrightarrow AsO_2^- + 2H_2O \quad | \; 1$$

$$3Zn + AsO_2^- + 7H^+ \longrightarrow 3Zn^{++} + AsH_3\uparrow + 2H_2O \quad (б)$$

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{++} \quad | \; 3$$

$$AsO_2^- + 6e + 7H^+ \longrightarrow AsH_3 + 2H_2O \quad | \; 1$$

или

$$AsO_2^- + 4H^+ \rightleftarrows As^{+++} + 2H_2O$$

$$3Zn + As^{+++} + 3H^+ \longrightarrow 3Zn^{++} + AsH_3\uparrow$$

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{++} \quad | \; 3$$

$$As^{+++} + 6e + 3H^+ \longrightarrow AsH_3 \quad | \; 1$$

Образующийся бесцветный AsH_3 разлагается при нагревании с образованием мышьякового зеркала; с нитратом серебра он дает сначала желтый ($AsAg_3 \cdot 3AgNO_3$), а затем черный (Ag) осадок; с хлоридом ртути (II) AsH_3 образует желто-бурые соединения $AsH_2(HgCl)$, $AsH(HgCl)_2$, $As(HgCl)_3$, As_2Hg_3 и т. д.

Практически реакция осуществляется следующим образом. Поместите в пробирку 1—2 *мл* х. ч. серной кислоты, добавьте несколько кусочков металлического цинка, не содержащего примесей мышьяка, и прилейте несколько капель испытуемого раствора (тяга!). Выделяющийся при этом AsH_3 можно обнаружить несколькими способами.

Реакция восстановления Ag^+. Закройте пробирку, из которой выделяется AsH_3, тампоном ваты, пропитанным раствором ацетата свинца. Накройте отверстие пробирки фильтровальной бумагой, смоченной 50%-ным раствором $AgNO_3$.

В присутствии мышьяка на бумаге появляется бурое или черное пятно. Для проверки чистоты реактивов (кислоты и цинка) следует провести «холостой» опыт — аналогичную реакцию без добавления исследуемого раствора.

Реакция образования элементарного мышьяка. Если выделяющийся газообразный мышьяковистый водород пропускать через накаленную трубку, то происходит разложение AsH_3 и образуется буро-серый налет элементарного мышьяка:

$$2AsH_3 \rightleftarrows \downarrow 2As + 3H_2$$

Аналогичную реакцию дает и сурьмянистый водород. Чтобы отличить мышьяк от сурьмы, осевшей на нагретых стенках стеклянной трубки, следует пропустить в трубку сероводород. При этом буро-серый налет мышьяка превращается в желтый налет сернистого мышьяка, а сурьмы — в оранжевый, исчезающий при последующем пропускании в трубку хлористого водорода.

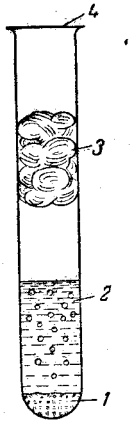


Рис. 49. Обнаружение AsH_3 посредством хлорида ртути (II):
1 — металлический цинк; *2* — смесь анализируемого раствора с H_2SO_4; *3* — вата, пропитанная раствором ацетата свинца; *4* — фильтровальная бумага, пропитанная раствором хлорида ртути (II).

Реакция восстановления иода. При пропускании AsH_3 через трубку с кристаллическим иодом образуется красный иодид мышьяка:

$$AsH_3 + 3I_2 \longrightarrow AsI_3 + 3HI$$

Образование соединений с хлоридом ртути (II). Если AsH_3 пропускать через ватный тампон, пропитанный раствором ацетата свинца, а затем через сухой бумажный фильтр, предварительно пропитанный хлоридом ртути (II) (рис. 49), то на бумаге появляется желто-бурое пятно. Тампон ваты пропитывают $Pb(CH_3COO)_2$ для улавливания H_2S, который может выделяться наряду с AsH_3, если в исследуемом растворе имеются сернистые соединения.

Метод получения окраски на бумаге, пропитанной $HgCl_2$, считается лучшим и дает возможность открывать тысячные доли миллиграмма мышьяка (в пересчете на As_2O_3).

Условия проведения реакции. 1. Во всех методах, основанных на образовании AsH_3, должны отсутствовать соединения, образующие в условиях опыта H_2S, SO_2, PH_3.

Для восстановления мышьяка удобно также пользоваться сплавами цинка с медью, например сплавом Деварда — Cu—Al—Zn.

2. Необходимо применять химически чистые исходные материалы; в них не должно содержаться даже следов мышьяка.

3. Органические вещества и окислители мешают реакции и поэтому предварительно должны быть разрушены.

4. При проведении реакции обнаружению мышьяка мешают фосфористый водород и сурьмянистый водород, которые ведут себя аналогично мышьяковистому водороду.

5. Нагревание, а также предварительное добавление сульфата железа (II) способствует ускорению реакции восстановления соединений мышьяка (V).

6. *Мышьяковистый водород очень ядовит* (тяга!).

Восстановление соединений мышьяка до элементарного мышьяка. К нескольким каплям раствора арсенита или арсената прилейте избыток хлористоводородной кислоты и насыщенного раствора хлорида олова (II) в той же кислоте, смесь нагрейте. При этом выделяется элементарный мышьяк, который обнаруживают по побурению раствора или образованию черного осадка:

$$Sn^{++} + HAsO_4^{--} + 6Cl^- + 3H^+ \longrightarrow [SnCl_6]^{--} + AsO_2^- + 2H_2O \qquad (а)$$

$$\begin{array}{l|l} Sn^{++} - 2e + 6Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{--} & 1 \\ HAsO_4^{--} + 2e + 3H^+ \longrightarrow AsO_2^- + 2H_2O & 1 \end{array}$$

$$AsO_2^- + 4H^+ \rightleftarrows As^{+++} + 2H_2O$$

$$3Sn^{++} + 2As^{+++} + 18Cl^- \longrightarrow 3[SnCl_6]^{--} + \downarrow 2As \qquad (б)$$

$$\begin{array}{l|l} Sn^{++} - 2e + 6Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{--} & 3 \\ As^{+++} + 3e \longrightarrow As & 2 \end{array}$$

Условия проведения реакции. 1. Раствор должен содержать достаточное количество кислоты, обеспечивающее образование As^{+++}.

2. Ионы, восстанавливающиеся в кислой среде, должны быть предварительно удалены.

3. Реакцию лучше проводить с концентрированными растворами солей мышьяковых кислот.

4. Нагревание способствует восстановлению.

§ 10. Обнаружение ионов сурьмы (III)

Для раздельного обнаружения Sb^{III} и Sb^{V} существует очень мало специфических реакций, но известны общие реакции открытия как Sb^{III}, так и Sb^{V}. Кроме того, для обнаружения Sb^{III} можно использовать специфические реакции на Sb^{V}, предварительно окислив Sb^{III} до Sb^{V}.

Окисление проводят броматом, перманганатом, хроматом и другими окислителями в кислой среде (см. § 2).

Реакция с гетерополикислотами — фосфорно-, кремне- и германиево-молибденовой кислотами $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$. Поместите в пробирку по 5 капель исследуемого раствора, содержащего Sb^{III}, и реактива. Слегка нагрейте смесь. Sb^{III} восстанавливает Mo^{VI}, входящий в состав гетерополикислот, с образованием соединений молибдена низшей валентности, окрашенных в синий цвет (молибденовая синь) и экстрагируемых амиловым спиртом.

Сильные восстановители, в том числе Sn^{++} и Fe^{++}, должны быть отделены, так как они также восстанавливают гетерополикислоты.

Отношение к действию HI. С иодистоводородной кислотой и иодидами в кислой среде Sb^{III} (в отличие от Sb^{V}) не реагирует с выделением иода.

Реакция с метилфлуороном $C_{13}H_4O_2(OH)_3CH_3$. Поместите на фильтровальную бумагу 1—2 капли спиртового хлористоводородного раствора реактива; бумагу высушите. Бумага окрашивается в желтый цвет. На бумагу поместите каплю подкисленного анализируемого раствора и несколько капель смеси $H_2O_2 + HCl$. В присутствии Sb^{III} появляется красное пятно.

Реакция специфична для Sb^{III}, поэтому следует избегать присутствия восстановителей, способных восстановить Sb^{V} в Sb^{III}, и окислителей, окисляющих Sb^{III} в Sb^{V}.

§ 11. Обнаружение ионов сурьмы (V)

Отношение к действию HI. С иодистоводородной кислотой и иодидами в кислой среде Sb^{V}, в отличие от Sb^{III}, реагирует с выделением I_2.

Реакция с метиловым фиолетовым. Прилейте к капле исследуемого раствора 3—5 капель концентрированной хлористоводородной кислоты, затем каплю раствора реактива. В присутствии Sb^{V} образуется тонкая фиолетовая суспензия малорастворимого соединения метилового фиолетового с $[SbCl_6]^-$.

§ 12. Общие реакции обнаружения Sb^{III} и Sb^{V}

Реакция гидролиза хлоридов сурьмы. К нескольким каплям раствора $SbCl_3$ или $SbCl_5$ прибавьте воды. В результате гидролиза образуются белые осадки хлорокисей сурьмы:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows \downarrow SbOCl + 2HCl$$

$$SbCl_5 + 2H_2O \rightleftarrows \downarrow SbO_2Cl + 4HCl$$

Условия проведения реакции. 1. pH среды должен быть не меньше 3—4. Избыток кислоты затрудняет выделение осадка.

2. Раствор следует нагревать, что способствует осаждению хлорокиси сурьмы и ортосурьмяной кислоты.

3. Аналогичную реакцию дает Bi^{+++} (см. § 6). Однако образовавшиеся соединения сурьмы и висмута можно различить по растворимости их в винной кислоте. Соединения сурьмы растворяются в винной кислоте с образованием растворимых в воде внутрикомплексных соединений, а соединения висмута не растворяются.

4. Органические оксисоединения, в частности винная кислота, должны быть предварительно удалены из раствора, так как в присутствии оксисоединений осадок не образуется.

Реакция восстановления ионов сурьмы металлическим железом. Подкислите исследуемый раствор хлористоводородной кислотой, прибавьте к нему мелко изрезанную железную проволоку (предварительно зачищенную наждачной бумагой) и нагрейте. В присутствии соединений сурьмы выделяются черные хлопья элементарной сурьмы:

$$3Fe + 2Sb^{+++} \longrightarrow 3Fe^{++} + \downarrow 2Sb$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 1 — 2.

2. В растворе не должно быть сильных окислителей.

3. Реакцию лучше вести при нагревании.

4. При растворении проволоки в хлористоводородной кислоте без добавления испытуемого раствора не должны образовываться черные хлопья.

5. Ионы олова (IV), обычно сопутствующие сурьме, не мешают реакции и восстанавливаются в хлористоводородном растворе до $SnCl_2$.

6. В качестве восстановителей можно пользоваться и другими металлами, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше, чем потенциал сурьмы, например оловом, цинком, магнием и алюминием.

Реакция восстановления ионов сурьмы металлическим оловом. Поместите каплю исследуемого раствора на оловянную фольгу. Через некоторое время в присутствии соединений сурьмы появляется черное пятно элементарной сурьмы, которое не исчезает при обработке NaBrO (отличие от элементарного мышьяка). Ионы Bi^{+++}, Ag^{+}, Pb^{++}, Hg^{++}, а также ионы мышьяка, часто сопутствующие ионам сурьмы, мешают проведению реакции и потому должны быть предварительно удалены.

§ 13. Обнаружение ионов олова (II)

Восстановительные свойства Sn^{++}-ионов. К нескольким каплям насыщенного раствора хлорида олова (II) в хлористоводородной среде прибавьте 5 капель раствора хлорида мышьяка(III). Выпадает темный осадок элементарного мышьяка.

Соединения олова (II) обладают резко выраженными восстановительными свойствами. Они восстанавливают не только соединения мышьяка, но и соединения платины, золота, серебра, ртути, меди, а также свинца, висмута и др. В результате таких реакций выделяются металлы.

В ряде случаев восстановление может быть выполнено в щелочной или аммиачной средах (Bi^{+++}, Pb^{++}, $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, Pt^{++}, Pt^{IV} и др.). При обнаружении олова (II) с помощью ионов серебра реакцию следует проводить в аммиачной среде.

Fe^{+++} восстанавливается Sn^{++} до Fe^{++}.

Очень часто Sn^{++} открывают посредством хлорида ртути (II) (см. § 3), гексацианоферрата (III), отличающегося сильными окислительными свойствами (см. гл. XI, § 9) и восстанавливающегося в гексацианоферрат (II), который дает с Fe^{+++} осадок берлинской лазури.

Отношение к действию $(NH_4)_2S$. При действии $(NH_4)_2S$ из растворов, содержащих Sn^{++}, выделяется осадок SnS бурого цвета [отличие от Sn^{IV}, сульфид которого SnS_2 растворяется в $(NH_4)_2S$].

Реакция с фосфорномолибденовой кислотой. Sn^{++} восстанавливает реактив до молибденовой сини.

Реакция с какотелином $C_{20}H_{22}N_2O_5(NO_2)_2$. Реактив вызывает в кислых растворах солей олова (II) фиолетовое окрашивание.

§ 14. Обнаружение ионов олова (IV)

Отношение к действию $(NH_4)_2S$. В отличие от действия сероводорода в кислой среде сульфид аммония не выделяет из щелочных растворов, содержащих Sn^{IV}, сульфид олова (IV) (отличие от Sn^{++}) вследствие его растворения в $(NH_4)_2S$ с образованием тиостанната SnS_3^{--}.

Отношение к действию окислителей. Окислители не действуют на Sn^{IV} (отличие от Sn^{++}).

Реакция с купферроном $C_6H_5N(NO)ONH_4$. Реактив образует с Sn^{IV} в кислом растворе малорастворимый осадок. Пользуясь этим реактивом, можно количественно осадить и отделить Sn^{IV} от многих других элементов.

§ 15. Общие реакции обнаружения ионов олова (II) и олова (IV)

Окрашивание пламени. В фарфоровую чашку налейте (под тягой!) концентрированную хлористоводородную кислоту и опустите в нее несколько кусочков металлического цинка, не содержащего олова. Перемешайте эту смесь пробиркой, наполовину наполненной водой. Смоченное жидкостью дно пробирки быстро внесите в бесцветное пламя газовой горелки. При этом не должно наблюдаться васильково-синего окрашивания пламени.

Повторите опыт, добавив к хлористоводородному раствору в фарфоровой чашке исследуемый раствор, содержащий ионы олова. При внесении в бесцветное пламя горелки донышка пробирки, смоченного этим раствором, появляется быстро исчезающее васильково-синее окрашивание пламени. Причины этого явления до сих пор не выяснены. Однако это не вызывается горением SnH_4, который, как это полагали прежде, образуется в процессе восстановления соединений олова металлическим цинком.

Условия проведения реакции. 1. Среда должна быть сильнокислой, т. е. соответствовать концентрированному раствору хлористоводородной кислоты.

2. Цинк должен быть химически чистым.

3. Работу следует проводить *под тягой*, так как образующиеся при этом водородные соединения мышьяка и фосфора (присутствующие в растворе) *сильно ядовиты*.

§ 16. Отделение ионов олова от других ионов четвертой аналитической группы

Важнейшие методы отделения олова от других элементов основаны на свойствах его сульфидов. От катионов подгруппы меди олово (IV) отделяют осаждением сульфидов в щелочных растворах при $pH > 9$, при этом ионы олова остаются в растворе; от ионов мышьяка — осаждением As_2S_3 и As_2S_5 в концентрированной хлористоводородной кислоте; от ионов мышьяка и сурьмы осаждением их сероводородом в кислом растворе в присутствии $C_2O_4^{--}$ и F^-, при этом ионы олова не осаждаются в виде сульфидов; этим же способом можно отделить Sn^{II} от Sn^{IV}.

Разделение основано на том, что олово (IV) с оксалат- и фторид-ионами образуют прочные комплексы, не разлагаемые сероводородом:

$$[SnCl_6]^{--} + 2C_2O_4^{--} \longrightarrow \underset{\text{белый осадок}}{\downarrow Sn(C_2O_4)_2} + 6Cl^- \qquad (а)$$

$$Sn(C_2O_4)_2 + C_2O_4^{--} \longrightarrow \underset{\text{раствор}}{[Sn(C_2O_4)_3]^{--}}$$

$$[SnCl_6]^{--} + 6F^- \longrightarrow [SnF_6]^{--} + 6Cl^- \qquad (б)$$

§ 17. Обнаружение ионов германия (IV)

Реакция с молибдатом аммония $(NH_4)_2MoO_4$. Поместите на фарфоровую пластинку по капле исследуемого раствора, раствора $(NH_4)_2MoO_4$ и HNO_3. Спустя несколько минут в присутствии Ge^{IV} появляется желтая окраска.

AsO_4^{---}, PO_4^{---}, SiO_3^{--} дают аналогичные соединения и поэтому должны быть предварительно отделены. Сурьма(III) и олово(IV) не мешают реакции.

Реакция с молибдатом аммония в присутствии бензидина $H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$. С молибдатом аммония Ge^{IV} образует сначала германиевомолибденовую кислоту $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$, отличающуюся повышенными окислительными свойствами и окисляющую бензидин в бензидиновую синь. Реакция сопровождается одновременным образованием молибденовой сини. Реакция чувствительна. Арсенаты, фосфаты, силикаты образуют аналогичные комплексные кислоты и поэтому должны быть удалены. Sb^{III}, Sn^{IV}, Se^{IV}, Te^{IV}, Te^{VI} и Mo^{VI} реакции не мешают. Реакцию проводят на фарфоровой пластинке, на которую помещают по капле испытуемого раствора молибдата аммония и бензидина и несколько капель насыщенного раствора CH_3COONa.

Образование $K_2[GeF_6]$. Сероводород осаждает из растворов солей германия белый GeS_2, растворимый в $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$ и NaOH (см. § 2). В присутствии HF германий (IV) не осаждается H_2S. Этой реакцией пользуются для отделения Ge^{IV} от мышьяка и сурьмы. Растворяют GeS_2 в смеси H_2O_2 с NH_4OH или в HF. В последнем случае образуется $H_2[GeF_6]$. Если к полученному раствору прибавить K_2CO_3 и нагреть до кипения, то получают серовато-белый прозрачный осадок $K_2[GeF_6]$.

Реакция с магнезиальной смесью ($MgCl_2+NH_4OH+NH_4Cl$). Магнезиальная смесь осаждает из растворов, содержащих Ge^{IV}, белый ортогерманат магния Mg_2GeO_4, растворимый в тартрате аммония. Это позволяет отделять фосфаты и арсенаты, также образующие осадки с магнезиальной смесью, от Ge^{IV}.

Реакция с 8-оксихинолином $C_9H_6N(OH)$. Оксихинолин не реагирует с Ge^{IV}, а с германиевомолибденовой кислотой образует малорастворимый в минеральных кислотах кристаллический осадок желтого цвета $[C_9H_6ON]_4H_4[Ge(Mo_2O_7)_6]$.

Содержание германия в осадке составляет всего 2,965%. Эта реакция, предложенная И. П. Алимариным, очень чувствительна и применяется для количественного определения германия. Реакция не специфична, так как желтый осадок с оксихинолином образует и фосфорномолибденовая кислота.

Реакция с хинализарином $C_{14}H_4O_2(OH)_4$. Выпарьте в микротигле каплю испытуемого раствора, свободного от Cl^- и Br^-. По охлаждении тигля прибавьте в него 2—3 капли раствора хинализарина. В присутствии Ge^{IV} наблюдается переход розово-фиолетовой окраски раствора в синюю.

§ 18. Отделение ионов германия от других ионов четвертой аналитической группы

Германий отделяют от других элементов отгонкой его в виде $GeCl_4$ (т. кип. 86° С). Для этого применяют соответствующую дистилляционную колбу. Этот метод позволяет количественно отделять германий от многих элементов. Следует иметь в виду, что летучие хлориды образуют также As^{III}, Sn^{IV}, Sb^{III} и др.

Кроме того, в растворах, содержащих HF, германий (IV) не осаждается сероводородом; пользуясь этим, его отделяют от мышьяка и сурьмы.

В концентрированной хлористоводородной кислоте $GeCl_4$ растворяется мало и может быть отделен от растворимых хлористых соединений мышьяка, сурьмы и олова многократной экстракцией их концентрированной хлористоводородной кислотой.

§ 19. Обзор действия реактивов на катионы четвертой аналитической группы

В табл. 20 приведен обзор действия реактивов на катионы IV аналитической группы. При помощи этой таблицы сделайте самостоятельно выводы о свойствах катионов IV аналитической группы и способах их разделения и обнаружения.

§ 20. Основы теории осаждения сульфидов катионов четвертой аналитической группы групповым реактивом — сероводородом

Влияние различных факторов на осаждение сульфидов. Выделение осадков сульфидов начинается тогда, когда произведение концентраций ионов $[Kt^{++}]\,[S^{--}]$ превысит произведение растворимости $ПР_{Kts}$. Следовательно, при осаждении сульфидов катионов той или иной аналитической группы концентрация сульфид-иона должна быть достаточно высокой, чтобы были превзойдены величины произведения растворимости.

Наиболее высокая концентрация сульфид-иона имеется в растворах сульфидов натрия и аммония, наименьшая в водном и особенно в хлористоводородных растворах H_2S (влияние на электролитическую диссоциацию одноименного иона).

На полноту осаждения сульфидов сероводородом оказывают влияние различные факторы. Главным из них являются величина ПР данного сульфида и pH раствора.

Чем меньше растворимость осаждаемого сульфида, тем быстрее и полнее он выпадает в осадок.

Концентрация осаждаемого иона играет относительно небольшую роль в осаждении сульфидов, так как мало растворимые сульфиды выпадают из сильно разбавленных растворов, а хорошо растворимые не выпадают даже из концентрированных растворов солей. Полнота осаждения в значительной мере зависит от степени насыщения сероводородом раствора, в котором осаждаются сульфиды.

При 25° С и давлении 1 *атм* концентрация сероводорода в растворе хлористоводородной кислоты приблизительно составляет около 10^{-1} *моль/л*. Растворимость сероводорода в воде мало отличается от его растворимости в хлористоводородной кислоте.

Зависимость концентрации сульфид-ионов от $[H^+]$ в кислом растворе. Сероводород является очень слабой кислотой, диссоциирующей ступенчато. Первую ступень электролитической диссоциации сероводородной кислоты выражают уравнением:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad (а)$$

Применив закон действия масс, находим первую константу диссоциации $K_{1_{H_2S}}$

$$K_{1_{H_2S}} = \frac{[H^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = 1{,}08 \cdot 10^{-7} \qquad (1)$$

Концентрацию ионов водорода в водном растворе сероводорода, диссоциирующем по первой ступени, вычисляют по формуле, выведенной для слабых одноосновных кислот

$$[H^+] = \sqrt{K_{HAn} C_{HAn}} = \sqrt{1{,}08 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}1} \approx 10^{-4}\ г\text{-}ион/л$$

pH водного раствора сероводорода равен приблизительно 4.

Вторую ступень диссоциации сероводородной кислоты выражают уравнением:

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{--} \qquad (б)$$

и вторую константу диссоциации $K_{2_{H_2S}}$ вычисляют по формуле:

$$K_{2_{H_2S}} = \frac{[H^+]\,[S^{--}]}{[HS^-]} = 1{,}0 \cdot 10^{-15} \qquad (2)$$

Действие некоторых реактивов на катионы

Реактивы	Кати				
	Cd^{++}	Bi^{+++}	Hg^{++}	Cu^{++}	$As^{III}(AsO_3^{---})$
NaOH или KOH	Белый осадок $Cd(OH)_2$ Растворяется в аммиаке	Белый осадок $Bi(OH)_3$	Желтый осадок HgO	Сине-зеленый осадок $Cu(OH)_2$ Растворяется в аммиаке и щелочах	
	Растворяются в кислотах				
NH_4OH	Белые осадки		Белый осадок. Амидосоединение. Растворяется в растворах аммониевых солей	Сине-зеленый осадок. Основная соль. Растворяется в минеральных кислотах и в избытке реактива с образованием синего комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{++}$	
	$Cd(OH)_2$ Растворяется в избытке реактива	Основная соль Растворяется в минеральных кислотах			
Na_2CO_3 или K_2CO_3	Белые осадки		Красно-бурый осадок $Hg_2(OH)_2CO_3$	Зеленый осадок $Cu_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в аммиаке	
	$Cd_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в аммиаке	$Bi(OH)CO_3$			
	Растворяются в азотной кислоте				
$HCl+H_2S$	Желтый осадок **CdS** Растворяется в минеральных кислотах	Черные осадки			Желтые
		Bi_2S_3 Растворяется в HNO_3	**HgS** Растворяется в царской водке	CuS Растворяется в HNO_3	**As_2S_3** Растворяют $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S_2$; не в концентрированном стоводород
$(NH_4)_2S$	Желтый осадок CdS	Черные осадки			
		Bi_2S_3	HgS	CuS	
$Na_2S_2O_3$ (при подкислении и нагревании)		Bi_2S_3	HgS	**Cu_2S+S**	Желтые As_2S_3+S
KI		Черно-бурый осадок BiI_3 Растворяется в избытке реактива	Красный осадок **HgI_2** Растворяется в KCN и избытке KI	Белый **CuI** Бурый I_2	Красный осадок **AsI_3** (в концентрированных растворах осадок)

ТАБЛИЦА 20

четвертой аналитической группы

оны					
$As^{V}(AsO_4^{---})$	Sn^{++}	$Sn^{IV}(SnCl_6^{--})$	$Sb^{III}(SbCl_6^{---})$	$Sb^{V}(SbCl_6^{-})$	$Ge^{IV}(GeCl_6^{--})$
	Белые осадки $Sn(OH)_2$ | $Sn(OH)_4$ | $Sb(OH)_3$ | $SbO(OH)_3$ Растворяются в избытке щелочи и в хлористоводородной кислоте				
	Белые осадки $Sn(OH)_2$ | $Sn(OH)_4$ | $Sb(OH)_3$ | $SbO(OH)_3$ Не растворяются в избытке аммиака				
	Белые осадки $Sn(OH)_2$ | $Sn(OH)_4$ | $Sb(OH)_3$ | $SbO(OH)_3$				
осадки As_2S_5 и $As_2S_3 + S$ ся в аммиаке, $(NH_4)_2S$ и растворяются ванной хлорной кислоте	Бурый осадок **SnS** Растворяется в концентрированной HCl и $(NH_4)_2S_2$; не растворяется в $(NH_4)_2S$	Желтый осадок **SnS_2** Растворяется в $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2S_2$ и концентрированной хлористоводородной кислоте	Оранжевые осадки **Sb_2S_3** | **Sb_2S_5** Растворяются в $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$ и концентрированной хлористоводородной кислоте		Белый осадок GeS_2 Растворяется в $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$, в хлористоводородной и фтористоводородной кислотах
	Не растворяются в $(NH_4)_2CO_3$ (в отличие от As_2S_3 и As_2S_5)				
	Бурый осадок **SnS**				
осадки $As_2S_3 + S$	Бурый осадок SnS	Желтый осадок SnS_2	Оранжевые осадки $Sb_2S_3 + S$ | $Sb_2S_5 + S$		Белый осадок GeS_2
Красно-бурое окрашивание **$AsI_3 + I_2$**				Бурое окрашивание **I_2**	

Реактивы	Катионы				
	Cd^{++}	Bi^{+++}	Hg^{++}	Cu^{++}	$As^{III}(AsO_3^{---})$
Na_2HPO_4	Белые осадки $Cd_3(PO_4)_2$ Растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	**$BiPO_4$** Не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислоте	Белый осадок $HgHPO_4$	Голубой осадок $Cu_3(PO_4)_2$. Растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	
$AgNO_3$ или $[Ag(NH_3)_2]^+$					Желтый осадок **Ag_3AsO_3** Растворяются в ной кис
$(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$					
$MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$		Белый осадок $Bi(OH)_3$		Сине-зеленый осадок. Основная соль. Растворяется в минеральных кислотах и в избытке реактива с образованием синего комплекса	
Окислители					$As^{III} \rightarrow As^{V}$
Восстановители		Bi	$[Hg_2]^{++}$, Hg	Cu^+, Cu	As, AsH_3

Умножив константу первой ступени диссоциации на константу второй ступени, получим

$$\frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]} = 1{,}08 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-15} = 1{,}08 \cdot 10^{-22} \qquad (3)$$

Концентрация сероводорода в кислом растворе равна:

$$[H_2S] = C_{\text{общ}} - C_{\text{дисс}}$$

$C_{\text{общ}}$ для H_2S при нормальном давлении и 25° С равна или меньше 10^{-1} *моль/л*, а величина $C_{\text{дисс}}$ в кислом растворе очень мала. Следовательно, $[H_2S]$ в хлористоводородном растворе можно считать равной 10^{-1} *моль/л*. Подставляя эту величину в уравнение (3), получим:

$$[H^+]^2[S^{--}] = 1{,}08 \cdot 10^{-22} \cdot 10^{-1} = 1{,}08 \cdot 10^{-23} \qquad (4)$$

Продолжение табл. 20

сны					
$As^{V}(AsO_4^{---})$	Sn^{++}	$Sn^{IV}(SnCl_6^{--})$	$Sb^{III}(SbCl_6^{---})$	$Sb^{V}(SbCl_6^{-})$	$Ge^{IV}(GeCl_6^{--})$
	Белый осадок $Sn_3(PO_4)_2 +$ $+ SnHPO_4$	Адсорбционное соединение метаоловянной кислоты с фосфорной кислотой (при кипячении в азотнокислом растворе)			
Осадок шоколадного цвета Ag_3AsO_4 аммиаке и азотлоте	Черный осадок Ag (в аммиачной среде)				
Желтый осадок $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ Растворяется в щелочах и аммиаке	Белые осадки H_2SnO_3	H_2SnO_3 —	$HSbO_3$	$HSbO_3$	$H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$
Белый осадок $MgNH_4AsO_4$ Растворяется в хлористоводородной кислоте	Белые осадки $Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_4$	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$	$Mg_2[GeO_4]$ Растворяется в тартрате аммония
	$Sn^{++} \rightarrow Sn^{IV}$		$Sb^{III} \rightarrow Sb^{V}$		
AsO_3^{---}, As, AsH_3		Sn^{++}	Sb, SbH_3	Sb^{III}, Sb, SbH_3	GeH_4

Из уравнения (4) находим $[S^{--}]$:

$$[S^{--}] = \frac{1{,}08 \cdot 10^{-23}}{[H^+]^2} \qquad (5)$$

Из этого уравнения следует, что *концентрация S^{--}-ионов в кислом растворе обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода.*

Например, если $[H^+] = 1$ *г-ион/л* (pH = 0), то $[S^{--}] = 1{,}08 \cdot 10^{-23}$ *г-ион/л*. Если же $[H^+]$ в 100 раз меньше 1 и равна $\frac{1}{100} = 10^{-2}$ *г-ион/л* (pH = 2), то

$$[S^{--}] = \frac{1{,}08 \cdot 10^{-23}}{(10^{-2})^2} = 1{,}08 \cdot 10^{-19} \text{ г-ион/л}$$

т. е. больше первоначальной в 100^2, т. е. в 10 000 раз. Ниже приводится зависимость $[S^{--}]$ от pH среды:

	$[S^{--}]$ *г-ион/л*	pH
В водном растворе	$1{,}0 \cdot 10^{-15}$	~4
В хлористоводородном растворе при $[H^+] = 10^{-2}$ *г-ион/л*	$1{,}08 \cdot 10^{-19}$	2
В хлористоводородном растворе при $[H^+] = 1$ *г-ион/л*	$1{,}08 \cdot 10^{-23}$	0
В хлористоводородном растворе при $[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ *г-ион/л*	$1{,}1 \cdot 10^{-22}$	0,5

Эти величины показывают, что $[S^{--}]$ в кислых растворах с pH = 2 вполне достаточна для осаждения сульфидов из 0,1 *М* растворов электролитов, если $[Kt^{++}][S^{--}] = ПР_{KtS} = 10^{-1} \cdot 10^{-19} = 10^{-20}$, т. е. если $ПР_{KtS} \leqslant 10^{-20}$. Такими соединениями являются все сульфиды катионов четвертой аналитической группы, а также ZnS ($ПР_{ZnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$) и CoS ($ПР_{CoS} = 4{,}0 \cdot 10^{-21}$), способные соосаждаться с менее растворимыми сульфидами. Поэтому из очень слабокислых и, тем более, из нейтральных или щелочных растворов нельзя посредством сероводорода четко отделить катионы четвертой группы от катионов третьей группы в виде сульфидов.

По мере увеличения $[H^+]$ можно достичь такого состояния, при котором концентрация сульфид-ионов уменьшится до таких пределов, когда сульфиды IV группы будут выпадать в осадок а осаждение сульфидов III группы наблюдаться не будет.

Зависимость растворимости сульфида от $[H^+]$ раствора. Подставляем значение $[S^{--}]$ в уравнение, выражающее произведение растворимости сульфида:

$$ПР_{KtS} = [Kt^{++}] \frac{1{,}08 \cdot 10^{-23}}{[H^+]^2} \qquad (6)$$

Отсюда определим растворимость сульфида:

$$P_{KtS} = [Kt^{++}] = \frac{ПР_{KtS}[H^+]^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}} \text{ моль/л} \qquad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что *растворимость сульфидов типа* KtS *возрастает прямо пропорционально квадрату концентрации ионов водорода.*

При постоянном значении $[H^+]$ и различных значениях $ПР_{KtS}$ наблюдается различие в осаждающем действии сероводорода: быстрее и полнее осаждаются наименее растворимые сульфиды.

В качественном анализе для отделения катионов IV аналитической группы в виде сульфидов осаждение сероводородом выполняют в кислой среде. В конце осаждения кислотность раствора доводят до 0,3 н.

Если допустить, что концентрация ионов водорода в 0,3 н. хлористоводородной кислоте равна общей концентрации кислоты, т. е. $[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ *г-ион/л* (pH ≈ 0,5), то, подставив это значение в приведенное выше уравнение для P_{KtS}, можно написать:

$$[Kt^{++}] = P_{KtS} = \frac{ПР_{KtS}(3 \cdot 10^{-1})^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}} = 0{,}83 \cdot 10^{22} ПР_{KtS} \qquad (8)$$

В качественном анализе считают, что электролит практически нерастворим, если в насыщенном растворе его $[Kt^{++}] = 10^{-4}$—10^{-5} *г-ион/л* (например: $ПР_{BaSO_4} \approx 10^{-10}$; $[Ba^{++}] \approx 10^{-5}$ *г-ион/л*).

Подставив в уравнение (8) значение $[Kt^{++}]$, равное 10^{-5}, получим:

$$10^{-5} = 0{,}83 \cdot 10^{22}\, ПР_{KtS}^{\frac{1}{2}}$$

$$ПР_{KtS} \approx 10^{-27} \qquad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что все бинарные сульфиды (типа KtS), для которых $ПР_{KtS} \leqslant 10^{-27}$ *и* $pПР_{KtS} = -\lg ПР_{KtS} \geqslant 27$, *являются практически нерастворимыми в 0,3 н. хлористоводородной кислоте и осаждаются из кислых растворов своих солей при насыщении их сероводородом.* Так ведут себя HgS ($ПР_{HgS} = 1{,}6 \cdot 10^{-52}$; $pПР_{HgS} = 51{,}80$), CuS ($ПР_{CuS} = 6{,}3 \cdot 10^{-36}$; $pПР_{CuS} = 35{,}20$) и др. В то же время ZnS ($ПР_{ZnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$; $pПР_{ZnS} = 23{,}80$), MnS ($ПР_{MnS} = 1{,}1 \cdot 10^{-15}$; $pПР_{MnS} \approx 15$) и другие, для которых $ПР_{KtS} > 10^{-27}$ и $pПР_{KtS} < 27$ растворяются в хлористоводородной среде и не осаждаются из сильнокислых растворов.

Если, например, $ПР_{KtS}$ равняется величине порядка 10^{-44}, то в 0,3 н. растворе HCl

$$P_{KtS} = [Kt^{++}] = \frac{10^{-44}(3 \cdot 10^{-1})^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}} \approx 10^{-23}\ моль/л$$

Отсюда можно сделать вывод, что в 0,3 н. хлористоводородной кислоте осадок сульфида практически не будет растворяться, или другими словами, в 0,3 н. хлористоводородном растворе сероводород полностью осаждает соответствующие сульфиды, для которых $ПР_{KtS} \leqslant 10^{-44}$. Исходя из аналогичных расчетов, можно показать, что MnS ($ПР_{MnS} \approx 10^{-15}$) легко растворится в 0,3 н. растворе HCl, т. е. осадить MnS сероводородом в такой среде нельзя.

Более растворимые сульфиды осаждаются только из нейтральных или щелочных растворов. Например, HgS можно осадить в кислой нейтральной и щелочной среде; ZnS — в формиатной, уксуснокислой, нейтральной или щелочной, MnS — только в щелочной.

По величинам растворимости сульфидов можно видеть, что даже при $pH < 2$ достигается полное осаждение сульфидов, образованных катионами IV аналитической группы, и, следовательно, их можно отделить от более растворимых сульфидов. При этом следует иметь в виду, что ZnS, CoS и NiS частично могут оказаться в осадке.

Расчет величины $[H^+]$, при которой достигается полнота осаждения сульфида. Суммарная концентрация ионов водорода в водном растворе сероводорода складывается из концентрации ионов водорода, образующихся по уравнениям (а) и (б) (см. стр. 301). Но так как концентрация ионов водорода, образующихся согласно уравнению (а), равна концентрации гидросульфид-ионов $[HS^-]$ и, согласно уравнению (б), равна концентрации сульфид-иона $[S^{--}]$, то общая концентрация H^+ будет:

$$[H^+] = [HS^-] + [S^{--}]$$

Учитывая малую степень электролитической диссоциации HS^-, можем пренебречь величиной $[S^{--}]$. Тогда $[H^+] \approx [HS^-]$. Подставив значение $[H^+]$ в уравнение (2), получим:

$$[S^{--}] = K_{2_{HS_2}} = 1{,}0 \cdot 10^{-15}\ г\text{-}ион/л$$

Следовательно, *концентрация сульфид-иона в водном растворе* H_2S *очень мала и равна* $1{,}0 \cdot 10^{-15}$ *г-ион/л.* Концентрация S^{--}-ионов в 0,3 н. хлористоводородном растворе сероводорода, согласно уравнению (5), равна:

$$[S^{--}] = \frac{1{,}08 \cdot 10^{-23}}{(3 \cdot 10^{-1})^{2\frac{1}{2}}} \approx 1{,}1 \cdot 10^{-22}\ г\text{-}ион/л$$

т. е. *по сравнению с водным раствором сероводорода концентрация сульфид-иона в хлористоводородном растворе уменьшается в* 10^7 *раз.*

В 1 *М* растворе $(NH_4)_2S$ концентрация сульфид-ионов $[S^{--}] = 10^{-6}$ *г-ион/л* и pH = 9,26 (см. гл. VI, § 17), а в 0,1 *М* растворе она равна 10^{-7} *г-ион/л*, т. е. по сравнению с водным раствором, и тем более с кислым раствором сероводорода, величина $[S^{--}]$ в щелочном растворе чрезвычайно возрастает.

Вот почему сульфиды типа KtS, для которых $ПР_{KtS} > 10^{-27}$, осаждают сероводородом в щелочной среде, а осаждение сульфидов катионов IV аналитической группы ведут в кислой среде.

Для выделения сульфидов и гидроокисей, образуемых катионами III аналитической группы, необходимо вести осаждение сероводородом в нейтральной или слабощелочной среде.

Поэтому для разделения катионов IV и III аналитических групп осаждение сероводородом проводят сначала в кислой среде. Затем отделяют выпавший осадок сульфидов катионов IV группы и фильтрат подщелачивают NH_4OH. Концентрация S^{--} в растворе увеличивается и выпадают сульфиды и гидроокиси катионов III аналитической группы. Для полноты осаждения добавляют раствор $(NH_4)_2S$.

Из уравнения (3) концентрация ионов водорода в водном растворе сероводорода равна:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}08 \cdot 10^{-22}\,[H_2S]}{[S^{--}]}}$$

при $C_{H_2S} \approx [H_2S] = 0{,}1\ M$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}08 \cdot 10^{-23}}{[S^{--}]}}$$

При достижении полного (количественного) осаждения сульфида $[Kt^{++}][S^{--}] = ПР_{KtS}$, а $[Kt^{++}] \leqslant 10^{-5}$ *г-ион/л*, откуда

$$[S^{--}] = \frac{ПР_{KtS}}{[Kt^{++}]} = \frac{ПР_{KtS}}{10^{-5}}$$

Подставляя значение $[S^{--}]$ из этого уравнения в приведенное выше, получим:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}08 \cdot 10^{-23}\,[Kt^{++}]}{ПР_{KtS}}} \qquad (10)$$

Это уравнение применяют для расчета $[H^+]$, при которой может быть достигнуто количественное осаждение сульфидов типа KtS.

Для расчета наивысшей допустимой величины $[H^+]$, при которой происходит количественное осаждение всех бинарных сульфид в данной группы, в формулу (10) подставляют значение $ПР_{KtS}$ наиболее растворимого сульфида, который может присутствовать в данном растворе. При этом исходят из того, что если полностью осядет наиболее растворимый сульфид, то и все остальные (менее растворимые) сульфиды выделятся в осадок при рассчитанном значении pH. Наиболее растворимым бинарным сульфидом ионов IV группы является сульфид олова ($ПР_{SnS} = 1 \cdot 10^{-27}$)

$$P_{SnS} = \sqrt{ПР_{SnS}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-27}} \approx 3 \cdot 10^{-14}\ моль/л$$

Подставив в формулу (10) численное значение * $ПР_{SnS}$, $[Kt^{++}] = 10^{-5}$, получим:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}08 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-27}}} = 3 \cdot 10^{-1}\ г\text{-}ион/л$$

$$pH = 1 - \lg 3 = 1 - 0{,}48 = 0{,}52$$

Следовательно, 1) при pH ≈ 0,5 ($[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ *г-ион/л*) двухзарядные катионы IV аналитической группы количественно осаждаются сероводородом в виде сульфидов; 2) осаждение сероводородом сульфидов катионов IV аналитической группы при pH = 0,5 может успешно применяться для отделения катионов IV группы от катионов III группы, сульфиды которых осаждаются при pH ⩾ 2.

Если в формулу (7) подставить значение $[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ *г-ион/л* и $ПР_{ZnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$, то получим:

$$P_{ZnS} = [Kt^{++}] = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-24} (3 \cdot 10^{-1})^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}\ моль/л$$

т. е. P_{ZnS} при pH = 0,5 больше 10^{-2} *моль/л*.

Следовательно, для полного осаждения ZnS требуется pH > 0,5. Однако из этого также следует, что ZnS может частично соосаждаться вместе с другими сульфидами при pH = 0,5.

Растворение нерастворимых в кислоте сульфидов и сернистых соединений в присутствии окислителей или комплексообразующих веществ

Очень часто нерастворимые в кислоте сульфиды и сернистые соединения растворяют, прибегая к особым методам. С этой целью к сульфиду добавляют окислители или комплексообразующие вещества. Например, HgS не растворяется в хлористоводородной или азотной кислотах, но легко растворяется в хлористоводородной кислоте в присутствии сильных окислителей:

$$HgS + H_2O_2 + 2H^+ + 2Cl^- \longrightarrow \mathbf{HgCl_2} + 2H_2O + S$$

$$HgS - 2e + 2Cl^- \longrightarrow HgCl_2 + S \quad | \ 1$$

$$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O \quad | \ 1$$

$HgCl_2$ растворяется в избытке HCl с образованием комплексного иона $[HgCl_4]^{--}$:

$$HgCl_2 + 2HCl \longrightarrow \mathbf{H_2[HgCl_4]}$$

Sb_2S_3 не растворяется в разбавленной хлористоводородной кислоте, но легко растворяется в смеси HCl с щавелевой или винной кислотами, образуя комплексные соединения:

$$Sb_2S_3 + 6C_2O_4^{--} + 6H^+ \longrightarrow 2[\mathbf{Sb(C_2O_4)_3}]^{---} + 3H_2S\uparrow$$

Сильное растворяющее действие царской водки ($HNO_3 + 3HCl$) основано на окислении и комплексообразовании (см. гл. XI, § 10).

CuS, нерастворимый в HCl, растворяется в концентрированном растворе KCN с образованием комплексного иона $[Cu(CN)_4]^{---}$.

$$2CuS + 9CN^- \longrightarrow \mathbf{2[Cu(CN)_4]^{---}} + SCN^- + S^{--}$$

---

* Сульфид считается нерастворимым, если $[Kt^{++}] \approx 10^{-5}$—$10^{-6}$ *г-ион/л*.

Из полученного раствора ионы меди не осаждаются сероводородом (отличие от кадмия). Этой особенностью Cu^{++} давать прочный (неразлагаемый H_2S) комплекс пользуются для разделения Cd^{++} и Cu^{++} (см. § 5).

Выводы. 1. Для достижения полноты осаждения сульфидов необходимо, чтобы произведение $[Kt^{++}]\,[S^{--}]$ превысило произведение растворимости данного осаждаемого сульфида $ПР_{KtS}$.

2. Полнота осаждения сульфидов зависит преимущественно от концентрации сульфид-иона. Чем выше $[S^{--}]$, тем полнее осаждение. Она также зависит от величины растворимости сульфида, зависящей для однотипных электролитов от величины $ПР_{KtS}$. Чем ниже $ПР_{KtS}$, тем полнее осаждение.

3. Наиболее высокая концентрация S^{--} может быть достигнута в щелочных средах; в слабокислых растворах $[S^{--}]$ незначительна, а в более кислых растворах ничтожно мала.

4. Растворимость сульфидов типа KtS возрастает прямо пропорционально квадрату концентрации ионов водорода. Поэтому менее растворимые сульфиды (какими являются сульфиды IV и V аналитических групп) осаждаются уже в кислой среде при $pH < 2$ (а именно все они выпадают в осадок при $pH = 0{,}5$), более растворимые сульфиды (какими являются сульфиды III группы) осаждаются в менее кислых при $pH \geqslant 2$ (ZnS, CoS, NiS) или щелочных растворах при $pH > 7$ (FeS, MnS).

5. При $pH > 0{,}5$ нельзя посредством H_2S полностью отделить катионы IV группы от катионов III группы. При $pH < 0{,}5$ может быть не достигнута полнота осаждения некоторых сульфидов катионов IV группы (CdS, SnS). При $pH > 0{,}5$ вместе с сульфидами IV группы могут соосаждаться ZnS, CoS, NiS.

6. Все бинарные сульфиды (типа KtS), для которых $ПР_{KtS} \leqslant 10^{-27}$ и $pПР = -\lg ПР_{KtS} \geqslant 27$, практически не растворяются в 0,3 н. растворе HCl и осаждаются полностью при $pH = 0{,}5$ при насыщении их сероводородом.

7. Осаждение сульфидов и сернистых соединений IV аналитической группы посредством H_2S рекомендуется начинать при $pH < 0{,}5$, что способствует полноте осаждения сернистых соединений мышьяка (см. § 7). Однако к концу осаждения необходимо заботиться о том, чтобы pH раствора было равно 0,5.

В процессе осаждения сульфидов концентрация ионов водорода увеличивается, что наглядно иллюстрируется уравнением реакции:

$$\underset{pH=0{,}5}{Hg(NO_3)_2 + H_2S} \xrightarrow{H^+} \underset{pH<0{,}5}{\downarrow HgS + 2HNO_3}$$

или в ионной форме:

$$Hg^{++} + H_2S \xrightarrow{H^+} \downarrow HgS + 2H^+$$

8. Осаждение сульфидов и сернистых соединений нельзя проводить в присутствии сильных окислителей и комплексующих веществ.

§ 21. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППЫ МЕДИ)

Анализ смеси катионов IV аналитической группы может быть выполнен различными способами. Выбор варианта анализа зависит от данных предварительных испытаний.

Предварительные испытания. Проделайте следующие предварительные испытания с отдельными пробами анализируемого раствора:

1) определите с помощью индикатора реакцию среды исследуемого раствора;

2) установите наличие катионов подгруппы меди (проба с H_2S + + HCl).

Ход анализа

1. Осаждение сульфидов Hg^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, (Pb^{++})*. Нейтрализуйте отдельную пробу испытуемого раствора аммиаком, если она кислая, или хлористоводородной кислотой, если она щелочная. Затем добавьте равный объем 1,2 н. раствора HCl. При этом концентрация HCl уменьшится от 1,2 н. до 0,6 н. Полученный раствор разбавьте равным объемом сероводородной воды. При этом концентрация хлористоводородной кислоты в растворе снова уменьшится от 0,6 н. до 0,3 н. и выпадут соответствующие сульфиды (осадок 1). Проверьте pH раствора и полноту осаждения сульфидов. В случае неполноты осаждения пропустите в полученную смесь дополнительно сероводород. По достижении полноты осаждения раствор, имеющийся над осадком (раствор 1), слейте. Он далее не анализируется. Осадок тщательно промойте водой:

Осадок 1	Раствор 1
HgS, Bi_2S_3, CdS, CuS, (PbS)	H_2S, H^+, Cl^- (не анализируют)

2. Отделение HgS. Для отделения HgS обработайте осадок 1 при слабом нагревании 3 н. раствором азотной кислоты. HgS остается в осадке. Остальные сульфиды растворяются. Нерастворившуюся часть отфильтруйте или отцентрифугируйте:

Осадок 2	Раствор 2
HgS, $(PbSO_4)$, S	Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, (Pb^{++})

3. Обнаружение Hg^{++}. Осадок 2 обработайте смесью хлористоводородной кислоты и перекиси водорода или царской водкой. Сульфид ртути окисляется, и Hg^{++} переходит при этом в раствор. Для проверки присутствия ионов ртути избыток перекиси водорода удалите кипячением, выделившуюся серу отфильтруйте и проделайте поверочные реакции на Hg^{++} с раствором $SnCl_2$, медной пластинкой, иодидом калия (см. § 3).

Обнаружение Bi^{+++}, Cu^{++} и Cd^{++} в растворе 2 можно выполнить несколькими методами.

1. *Аммиачный метод.* **Осаждение гидроокисей висмута и свинца.** К раствору 2 прибавьте избыток гидроокиси аммония. Образуется осадок 5 гидроокисей висмута и свинца:

Осадок 5	Раствор 3
$Bi(OH)_3$, $[Pb(OH)_2]$	$[Cu(NH_3)_4]^{++}$, $[Cd(NH_3)_4]^{++}$

1. Обнаружение Bi^{+++} и Pb^{++}. Осадок 5 промойте водой, растворите в азотной кислоте и используйте одну порцию раствора 4 для обнаружения Bi^{+++} при помощи станнита (см. § 6). В другой порции раствора 4 осадите ионы свинца в виде сульфата или хромата, что дополнительно подтверждает присутствие свинца.

---

* Иногда по ходу анализа смеси IV и V аналитических групп в раствор, содержащий катионы подгруппы меди, частично переходят Pb^{++}-ионы.

Схема хода анализа смеси катионов 1-й подгруппы четвертой аналитической группы

Операции	Реактивы	Катионы Hg^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, (Pb^{++})			
Осаждение сульфидов Hg^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, (Pb^{++})	$HCl + H_2S$			Осадок 1 HgS, Bi_2S_3, CuS, CdS. (PbS) Раствор 1 не анализируют	
Отделение HgS	HNO_3 (3 н. раствор; при нагревании)			Осадок 2 HgS $(PbSO_4) + S$	Раствор 2 Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++} (Pb^{++})
Обнаружение Hg^{++} (осадок 2)	$HCl + H_2O_2$ или $HNO_3 + HCl$ а) $SnCl_2$ б) KI и т. д.			$[HgCl_4]^{--}$ а) Осадок 3 **$Hg_2Cl_2 + Hg$** б) Осадок 4 **HgI_2**	
Анализ раствора 2 1-й способ Осаждение гидроокисей Bi^{+++} и Pb^{++} (раствор 2)	NH_4OH	Осадок 5 $Bi(OH)_3$, $Pb(OH)_2$ (поверочные реакции, см. § 6)	Раствор 3 **$[Cu(NH_3)_4]^{++}$**, **$[Cd(NH_3)_4]^{++}$**		
Обнаружение Bi^{+++} и Pb^{++} (осадок 5)	HNO_3 а) Na_2SnO_2 б) H_2SO_4 в) K_2CrO_4	Раствор 4 Bi^{+++}, Pb^{++} а) Осадок 6 **Bi** б) Осадок 7 **$PbSO_4$** в) **$PbCrO_4$**			

Обнаружение Cu^{++} (раствор 3) (отдельная проба)	$CH_3COOH + K_4[Fe(CN)_6]$		Осадок 8 **$Cu_2[Fe(CN)_6]$**		
Обнаружение Cd^{++} (раствор 3)	$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3$ H_2S		Осадок 9 $Cu_2S + S$	Раствор 5 Cd^{++} Осадок 10 **CdS**	
2-й способ Отделение следов Pb^{++} (раствор 2)	H_2SO_4 (при выпаривании)		Осадок 5а **$PbSO_4$**	Раствор 2а Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}	
Осаждение сульфидов Bi^{+++} и Cu^{++} (раствор 2а)	$Na_2S_2O_3$ (при кипячении)			Осадок 6а Bi_2S_3, Cu_2S, S	Раствор 3а Cd^{++} (поверочные реакции, см. § 5)
Растворение Bi_2S_3, Cu_2S (осадок 6а)	HNO_3			Раствор 4а Bi^{+++}, Cu^{++} (поверочные реакции, см. § 4,6)	
Осаждение $Bi(OH)_3$ (раствор 5а)	NH_4OH			Осадок 5а **$Bi(OH)_3$** (поверочные реакции, см. § 6) Раствор 6а **$[Cu(NH_3)_4]^{++}$** (поверочные реакции, см. § 4)	

2. Обнаружение Cu^{++}. О присутствии Cu^{++} судят по синей окраске раствора 3, появляющейся вследствие образования аммиаката меди. Для проверки подкислите 2—3 капли раствора 3 уксусной кислотой и прибавьте к нему $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии ионов меди выпадает красный осадок (осадок 8) $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

3. Обнаружение Cd^{++}. Предварительно следует отделить Cu^{++}. Для этого раствор 3 подкислите 6 н. раствором HCl и выпарьте почти досуха. К остатку прибавьте 5—10 капель концентрированного раствора тиосульфата натрия и прокипятите. При этом выпадает черный осадок 9 $Cu_2S + S$. Ионы кадмия остаются в растворе 5.

Осадок 9 $Cu_2S + S$ | Раствор 5 Cd^{++}

Cd^{++} в растворе 5 обнаружьте при помощи H_2S. В присутствии Cd^{++} образуется CdS (осадок 10) канареечно-желтого цвета (см. § 5).

Для отделения Cu^{++} от Cd^{++} применяют также другой способ, основанный на восстановлении Cu^{++} до металлической меди при помощи $Fe + H_2SO_4$. Для этого к синему раствору 3 прибавьте 2 н. раствор H_2SO_4 и Fe; смесь кипятите до обесцвечивания. При этом происходит реакция:

$$Fe + Cu^{++} \longrightarrow Fe^{++} + Cu$$

Осадок Fe и Cu отделите и в полученном растворе проверьте наличие Cd^{++} (см. § 5).

Наконец, применяют также метод обнаружения Cd^{++} в присутствии ионов меди, основанный на маскировании Cu^{++} при помощи KCN (см. § 4). Для отделения ионов меди от ионов кадмия можно также воспользоваться реакцией с иодидом калия (см. § 2).

Если в растворе ионов меди нет, то обработку раствора 3 тиосульфатом натрия, металлическим железом или KCN опустите. В этом случае раствор 3 подкислите хлористоводородной кислотой и открывайте Cd^{++} при помощи реакций, описанных в § 5.

2. Тиосульфатный метод. **Отделение следов Pb^{++}.** К раствору 2 прибавьте несколько капель 2 н. раствора серной кислоты и выпаривайте смесь в фарфоровой чашке под тягой до начала разложения серной кислоты. Смесь охладите и разбавьте 0,5 *мл* воды. При наличии Pb^{++} образуется осадок $PbSO_4$ (осадок 5а); отцентрифугируйте его и отбросьте.

1. Осаждение сульфидов висмута и меди. К полученному раствору 2а, содержащему Bi^{+++}, Cu^{++} и Cd^{++}, прилейте раствор $Na_2S_2O_3$ и прокипятите:

Осадок 6а Bi_2S_3, $Cu_2S + S$ | Раствор 3а Cd^{++}

2. Растворение Bi_2S_3 и Cu_2S. Осадок 6а растворите в азотной кислоте, серу отделите (раствор 4а).

3. Осаждение $Bi(OH)_3$. К раствору 4а прилейте избыток аммиака:

Осадок 7а $Bi(OH)_3$ | Раствор 5а $[Cu(NH_3)_4]^{++}$

Cd^{++} в растворе 3а, Bi^{+++} в осадке 7а, а также Cu^{++} в растворе 5а обнаружьте соответствующими поверочными реакциями (см. § 4—6).

Рассмотренные варианты анализа смеси катионов IV аналитической группы схематически представлены в табл. 21.

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ПОДГРУПП ИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Предварительные испытания. Анализ смеси катионов IV аналитической группы начинают с проведения предварительных испытаний; устанавливают реакцию среды, наличие тех или иных групп, подгрупп и индивидуальных ионов, а затем приступают к систематическому ходу анализа

Ход анализа

1. Осаждение сульфидов первой подгруппы и сернистых соединений второй подгруппы IV группы. Осаждение сероводородом сульфидов и тиоангидридов IV группы в присутствии катионов III, II и I аналитических групп представляет очень важную и довольно сложную операцию, от успешного выполнения которой зависят результаты всего анализа. Причиной этого является следующее.

1) pH анализируемого раствора в конце осаждения ионов IV группы сероводородом не должен превышать 0,5, иначе начнут выпадать сульфиды катионов III группы, в первую очередь ZnS, CoS, NiS, как наименее растворимые среди сульфидов III группы (см. гл. VI, § 2).

2) В щелочном растворе As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{IV} не осаждаются в виде сульфидов, а образуют растворимые в воде тиосоли (см. § 2).

3) Если pH будет меньше 0,5 (т. е. раствор будет сильнокислый), то не будет достигнута полнота осаждения сульфидов.

4) Если pH начального раствора сразу довести до значения 0,5, то в процессе осаждения сероводородом кислотность будет возрастать и осаждение будет неполным.

5) Если pH раствора в процессе осаждения сероводородом поддерживать все время равным 0,5, то и тогда не будет достигнута полнота осаждения As_2S_5. Мышьяк (V) медленно и не полностью осаждается сероводородом из 0,3 н. хлористоводородного раствора. Значительная часть As^{V} может остаться в растворе вместе с катионами I, II и III групп. Для быстрейшего осаждения As^{V} его предварительно восстанавливают сернистой кислотой до As^{III}, избыток SO_2 удаляют кипячением.

6) Следует принимать во внимание явления соосаждения сульфидов.

Осаждению As_2S_5 способствует подкисление раствора концентрированной хлористоводородной кислотой в начале операции, в то время как осаждению других сернистых соединений способствует разбавление сильнокислого раствора до pH = 0,5.

Поэтому осаждение начинают в сильнокислой среде. После достижения полноты осаждения As_2S_3 и As_2S_5 раствор разбавляют; чтобы избежать образования осадков гидроокисей и оксихлоридов сурьмы, олова и висмута, которые склонны к гидролитическому расщеплению, для разбавления пользуются не дистиллированной, а сероводородной водой.

При осаждении сульфидов сероводородом нужно учитывать предполагаемое наличие в растворе определенных ионов, их концентрацию, начальную кислотность анализируемого раствора (а она может быть довольно высокой), повышение кислотности в процессе осаждения и т. п.

Осаждение сероводородом рекомендуется проводить следующим образом.

Анализируемый раствор поместите в пробирку и нейтрализуйте его раствором аммиака (6 н.) до слабокислой реакции. При этом наблюдается выделение в осадок гидроокисей, хлорокисей и основных солей ионов IV группы.

К нейтрализованному раствору прилейте равный объем 1,2 н. раствора HCl, тогда кислотность раствора будет соответствовать 0,6 н.

раствору HCl. Раствор нагрейте до кипения и пропустите в него сероводород. Нагревание раствора способствует образованию тиоангидридов мышьяка и препятствует образованию коллоидов. Пропускание сероводорода следует продолжать до тех пор, пока не остынет раствор. С понижением температуры растворимость сероводорода увеличивается, а сульфидов — уменьшается.

Раствор, насыщенный сероводородом, разбавьте равным объемом сероводородной воды, нагрейте до кипения и снова пропустите сероводород до полного охлаждения пробирки.

При вторичном разбавлении кислотность раствора будет соответствовать примерно 0,3 н. раствору HCl, а pH = 0,5 (индикатор—метиловый фиолетовый). После этого в холодном растворе проверьте полноту осаждения.

Если полнота осаждения не достигнута, то к смеси нужно еще раз прибавить сероводородной воды в количестве $^1/_5$ общего объема раствора.

По достижении полноты осаждения отделите раствор от осадка:

Осадок 1
Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, (PbS), As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2+S

Раствор 1
В данном случае не анализируют

После осаждения сероводородом AsO_4^{---} может частично оказаться в растворе 1. Для его обнаружения небольшую пробу раствора 1 подкисляют концентрированным раствором HCl, нагревают и насыщают сероводородом. В присутствии As^V выделяется желтый осадок As_2S_5. Если окажется, что As^V не полностью выпал в осадок 1, то весь раствор 1 обрабатывают снова, как указано выше, As_2S_5 отделяют и проделывают с ним поверочные реакции (см. § 8).

2. Частичное растворение сернистых соединений ионов IV группы. Осадок 1 обработайте 2—3 раза при нагревании смесью $(NH_4)_2S$ + + $(NH_4)_2S_2$, всякий раз декантируя раствор с осадка:

Осадок 2
Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, (PbS)

Раствор 2
AsS_4^{---}, SbS_4^{---}, SnS_3^{--}

В результате удается разделить смесь катионов на две подгруппы:

1) Осадок 2: сульфиды свинца, висмута, меди, кадмия и ртути.

2) Раствор 2 содержит ионы мышьяка, сурьмы и олова.

Каждая из представленных групп может быть проанализирована различными способами.

Анализ осадка 2 проводят, как описано при анализе смеси катионов 1-й подгруппы IV аналитической группы (см. § 21).

3. Анализ AsS_4^{---}, SbS_4^{---} и SnS_3^{--}. Разложение тиосолей. Раствор 2 обработайте разбавленной хлористоводородной кислотой, медленно приливая ее по каплям до явно кислой реакции: при этом выпадает окрашенный осадок сернистых соединений:

Осадок 3
As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2+S

Избытка HCl следует избегать. Сернистые соединения сурьмы и олова растворяются в избытке хлористоводородной кислоты. Вместо HCl тиосоли можно обработать уксусной кислотой, тщательно перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой. По достижении кислой реакции приливание CH_3COOH прекращают. При пользовании уксусной кислотой можно полностью избежать растворения сернистых соединений сурьмы и олова, которые в уксусной кислоте не растворяются.

Осадок 3 промойте водой, каждый раз декантируя. Раствор не анализируется.

Осадок 3 можно анализировать двумя способами.

Способ 1 (кислотный)

Метод основан на различном отношении сернистых соединений, образованных ионами 2-й подгруппы IV аналитической группы, к действию HCl.

1. Частичное растворение осадка 3. Осадок 3 обработайте при нагревании концентрированной хлористоводородной кислотой. При этом не растворится только сульфид мышьяка:

Осадок 4 $As_2S_5 + S$ — Раствор 3 Sb^{V}, Sb^{III}, Sn^{IV}

2. Растворение осадка 4 и обнаружение As^{V}. Осадок 4, промытый разбавленным раствором HCl, растворите при нагревании в 5—10 каплях концентрированной HNO_3 или в смеси $NH_4OH + H_2O_2$ и центрифугируйте для отделения серы (раствор 4). Испытайте раствор на присутствие As^{V} одной из следующих реакций.

1) К части полученного раствора добавьте 3—5 капель азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$ и нагрейте раствор до кипения — в присутствии ионов мышьяка выпадает желтый осадок $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$.

2) Поместите на предметное стекло 1—2 капли центрифугата (раствор 4), 1—2 капли концентрированного раствора аммиака (до щелочной реакции) и каплю магнезиальной смеси. В присутствии AsO_4^{---} образуются характерные кристаллы $MgNH_4AsO_4$, различаемые под микроскопом.

3. Обнаружение ионов сурьмы и олова. Раствор 3 прокипятите для удаления сероводорода и разделите на две части. С одной частью проделайте поверочные реакции для обнаружения ионов сурьмы, а с другой — поверочные реакции для обнаружения ионов олова.

Для обнаружения ионов сурьмы применяют следующие реакции:

1) Поместите каплю хлористоводородного раствора на кусочек оловянной фольги — в присутствии ионов сурьмы появляется черное пятно.

2) К 5—6 каплям хлористоводородного раствора прибавьте несколько капель NaOH (до pH = 8), нагрейте до кипения и после охлаждения внесите в раствор кристаллик NaCl — в присутствии ионов сурьмы образуются характерные кристаллы антимоната натрия.

3) В 5—10 капель анализируемого хлористоводородного раствора опустите 2—3 кусочка железной (фортепианной) проволоки и нагрейте раствор на водяной бане — в присутствии ионов сурьмы появляются черные хлопья элементарной сурьмы:

Осадок 5 Sb — Раствор 5 Sn^{++}

Для проведения поверочных реакций на сурьму осадок 5 отцентрифугируйте, растворите в царской водке и избыток кислоты удалите упариванием. Проделайте поверочные реакции на ионы сурьмы (см. § 10—12). Раствор 5 используйте для проведения поверочных реакций на Sn^{++} (см. § 13).

Присутствие в растворе ионов олова устанавливают с помощью следующих реакций:

а) К 2—3 каплям центрифугата 5 прибавьте 1—2 капли $HgCl_2$ или $Hg(NO_3)_2$ — в присутствии ионов олова выпадает серый осадок Hg_2Cl_2 или $Hg_2Cl_2 + Hg$;

Схема хода анализа смеси ионов первой и второй подгрупп четвертой аналитической группы

Операции	Реактивы	Ионы			
		Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, (Pb^{++}), As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{++}, Sn^{IV}			
Осаждение сульфидов первой подгруппы и сернистых соединений второй подгруппы IV группы	$HCl + H_2S$ (при нагревании)	Осадок 1 Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, (PbS), As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2 Раствор 1 в данном случае не анализируют			
Частичное растворение сернистых соединений ионов IV группы (осадок 1)	$(NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2$ (при нагревании)		Осадок 2 Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, (PbS) (анализ проводят как указано выше, см. гл. VII, § 21)	Раствор 2 AsS_4^{---}, SbS_4^{---}, SnS_3^{--}	
Разложение тиосолей (раствор 2)	HCl (разбавленная)			Осадок 3 As_2S_5, Sb_2S_5, $SnS_2 + S$	
Анализ осадка 3 Способ 1 Частичное растворение осадка 3	HCl (концентрированная, при нагревании)			Осадок 4 $As_2S_5 + S$	Раствор 3 Sb^{V}, Sb^{III}, Sn^{IV}

Растворение осадка 4 и обнаружение As^V	HNO_3 или $NH_4OH + H_2O_2$			Раствор 4 AsO_4^{---} (поверочные реакции см. § 8 и 9)		
Обнаружение ионов сурьмы и олова (раствор 3)	Fe (при нагревании)				Осадок 5 Sb (поверочные реакции, см. § 10—12)	Раствор 5 Sn^{++} (поверочные реакции, см. § 13)
Способ 2 Частичное растворение осадка 3	$(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH$			Раствор 3а AsO_4^{---}, AsS_4^{---}	Осадок 4а Sb_2S_5, SnS_2	
Растворение осадка 4а и обнаружение ионов сурьмы и олова	HCl (концентрированная при нагревании)				Раствор 4а Sb^V, Sb^{III}, Sn^{IV} (поверочные реакции, см. 1-й способ)	
Обнаружение мышьяка (раствор 3а)	HNO_3 (подкисление и выпаривание раствора 3а)			AsO_4^{---} (поверочные реакции, см. § 8 и 9)		

б) Присутствие олова можно также обнаружить и при помощи других реакций (см. § 14 и 15).

Схема систематического хода анализа смеси ионов IV аналитической группы приведена в табл. 22.

Способ 2 (аммиачно-карбонатный)

Этот вариант анализа основан на различном отношении сернистых соединений, ионов IV аналитической группы, к действию $(NH_4)_2CO_3$.

1. Частичное растворение осадка 3. Промытый осадок 3, содержащий сернистые соединения, обработайте 10 каплями раствора $(NH_4)_2CO_3$, к которому предварительно добавьте несколько капель NH_4OH. Осадок отделите центрифугированием:

Осадок 4а
Sb_2S_5, SnS_2

Раствор 3а
AsO_4^{---}, AsS_4^{---}

2. Растворение осадка 4а и обнаружение ионов сурьмы и олова. Осадок 4а промойте разбавленным раствором аммиака и растворите в 10 каплях концентрированного раствора HCl. Исследуйте раствор на присутствие ионов сурьмы и олова, как указано в способе 1 (см. стр. 317).

3. Обнаружение мышьяка. Раствор 3а подкислите 10 каплями концентрированной HNO_3 и выпарьте почти досуха. Прибавьте опять кислоты и снова выпарьте. Сухой остаток растворите в NH_4OH, выделившуюся серу отфильтруйте, а фильтрат проверьте на присутствие ионов мышьяка (см. § 8 и 9). Схема анализа по этому методу также приведена в табл. 22.

ГЛАВА VIII

ПЯТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ (ГРУППА СЕРЕБРА)

Ag^+, $[Hg_2]^{++}$, Pb^{++}, Cu^+, Au^+, Tl^+

§ 1. Характеристика пятой аналитической группы катионов

Групповым реактивом V аналитической группы катионов является хлористоводородная кислота, осаждающая катионы этой группы в виде хлоридов.

Окрашенными соединениями являются хроматы, бихроматы, манганаты, перманганаты, гексанитрокобальтаты (III). Из окрашенных солей серебра в аналитической химии имеют значение: арсенат — шоколадного цвета, арсенит, бромид, иодид, фторид, фосфат, карбонат, гексацианоферрат (III), окрашенные в желтый цвет, хромат и бихромат, нитропруссид — красного цвета, окись бурого цвета, сульфид — бурый.

Важны также бромид, фторид и карбонат закисной ртути — желтые, иодид — зеленый. Из окрашенных соединений свинца имеют значение: иодид — золотисто-желтого цвета, сульфид — чернобурый, хромат — желтый, бихромат — красный.

В реакциях окисления — восстановления соединения серебра, ртути и свинца (IV) проявляют себя как окислители. Ионы серебра и ртути восстанавливаются до элементарного состояния. Соединения свинца (IV) восстанавливаются до соединений свинца (II). Соединения закисной ртути, свинца (II), меди (I), золота (I) и таллия (I) способны окисляться до соединений высших степеней окисления.

§ 2. Общие реакции катионов пятой аналитической группы

Действие едкого кали или едкого натра. KOH и NaOH образуют с катионами V аналитической группы осадки гидроокисей и окисей: Ag_2O — бурый, Hg_2O — черный, $Pb(OH)_2$ — белый, например:

$$[Hg_2]^{++} + 2OH^- \longrightarrow Hg_2O + H_2O$$

Ag_2O растворяется в аммиаке с образованием аммиаката $[Ag(NH_3)_2]^+$; $Pb(OH)_2$ — в едком натре с образованием плюмбита PbO_2^{--}. Все окиси и гидроокиси растворяются в азотной кислоте.

Действие гидроокиси аммония. При добавлении разбавленного раствора NH_4OH к раствору, содержащему Ag^+, образуется бурый осадок Ag_2O, растворимый в избытке NH_3:

$$Ag^+ + NH_4OH \longrightarrow AgOH + NH_4^+$$

$$2AgOH \longrightarrow \downarrow Ag_2O + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + HOH \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

$[Hg_2]^{++}$ образует черный осадок металлической ртути и амидосоединение ртути:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow \downarrow ClHgNH_2 + \downarrow Hg + NH_4^+ + Cl^- + 2H_2O$$

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_4OH \longrightarrow \downarrow \left[O\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} NH_2 \right] NO_3 + 2Hg + 3NH_4^+ + 3NO_3^- + 3H_2O$$

Pb^{++} при действии NH_4OH дает белый осадок $Pb(OH)_2$, нерастворимый в избытке осадителя.

Действие карбонатов натрия и калия. Na_2CO_3 и K_2CO_3 осаждают из растворов солей катионов V аналитической группы карбонаты серебра, закисной ртути — желтого цвета и свинца — белого цвета. Карбонат закисной ртути быстро разлагается согласно уравнению:

$$[Hg_2]^{++} + CO_3^{--} \longrightarrow \downarrow Hg_2CO_3$$

$$Hg_2CO_3 \longrightarrow \downarrow HgO + \downarrow Hg + CO_2\uparrow$$

Действие хлористоводородной кислоты. При действии разбавленной хлористоводородной кислоты на катионы V аналитической группы выделяются белые осадки хлоридов AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, AuCl, CuCl и TlCl. Благодаря этому HCl считается групповым реактивом на катионы V аналитической группы. Хлорид серебра растворяется в водных растворах NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$ с образованием комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$, в $Na_2S_2O_3$ с образованием комплексных ионов $[Ag(S_2O_3)_2]^{---}$, в KCN с образованием $[Ag(CN)_2]^-$.

Характерной особенностью $PbCl_2$ является его способность растворяться в горячей воде.

При взаимодействии Hg_2Cl_2 с NH_4OH образуется черный осадок: $ClHgNH_2 + Hg$ (см. § 4).

Хлориды серебра и свинца растворяются в избытке концентрированного раствора HCl с образованием комплексных ионов: $[AgCl_2]^-$, $[AgCl_3]^{--}$, $[PbCl_3]^-$, $[PbCl_4]^{--}$.

Осаждение хлоридов V аналитической группы широко используется для отделения Ag^+, $[Hg_2]^{++}$ и Pb^{++} от катионов IV, III, II и I групп.

Действие серной кислоты. Разбавленный раствор H_2SO_4 осаждает белые осадки $PbSO_4$, Hg_2SO_4.

Действие сероводорода и сульфида аммония. H_2S и $(NH_4)_2S$ в хлористоводородном, щелочном, аммиачном и нейтральном растворах осаждают черные осадки Ag_2S, PbS и HgS + Hg. Сульфиды серебра и свинца растворяются в HNO_3; при этом сульфидная сера окисляется и наблюдается выделение осадка элементарной серы. Следовательно, осаждение сульфидов катионов V аналитической группы, равно как и сульфидов катионов других групп, нельзя производить из азотнокислого раствора.

Действие восстановителей и окислителей. Сильные восстановители восстанавливают Ag^+ в Ag (см. § 3), $[Hg_2]^{++}$ в Hg (см. § 4), Pb^{++} в Pb. Сильные окислители окисляют $[Hg_2]^{++}$ в Hg^{++}, Pb^{++} в Pb^{IV}.

§ 3. Обнаружение Ag^+-ионов

Реакция с хлористоводородной кислотой и с растворимыми хлоридами. Поместите в пробирку каплю раствора нитрата серебра и прилейте каплю раствора HCl или NaCl. При этом выпадает белый творожистый осадок AgCl:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow AgCl$$

который темнеет на свету вследствие частичного восстановления Ag^+ до металлического серебра.

Аналогично протекают реакции с растворами бромидов и иодидов, образующими с Ag^+ светло-желтые осадки AgBr и AgI.

С полученным осадком AgCl проделайте следующие опыты. Прибавьте к отдельной порции осадка несколько капель азотной кислоты — осадок не растворяется.

К другой порции осадка прибавьте несколько капель гидроокиси аммония. Осадок растворится. Полученный раствор разделите на три части. К одной порции прилейте несколько капель азотной кислоты до кислой реакции — вновь выпадает осадок AgCl. К другой порции прибавьте раствор иодида калия — выпадает желтоватый осадок AgI. К третьей части аммиачного раствора добавьте сероводородной воды — выпадает черный осадок Ag_2S.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$. В щелочном растворе образуется окись серебра; в аммиачной среде осадок не выделяется вследствие образования растворимого комплексного соединения.

2. Должны отсутствовать также и другие комплексообразующие реагенты: цианиды, тиосульфаты, роданиды, нитриты и т. п., переводящие AgCl в растворимое состояние.

3. Осаждение следует проводить из разбавленных растворов солей серебра, добавляя неконцентрированные растворы реактивов, чтобы избежать образования комплексных ионов типа $[AgCl_2]^-$.

4. Нагревание способствует свертыванию (коагуляции) осадка.

5. В растворе должны отсутствовать Cu^+, Au^+; Tl^+, Pb^{++} и $[Hg_2]^{++}$, так как они тоже образуют с Cl^- малорастворимые осадки.

6. Реакции мешают ионы висмутила $(BiO)^+$ и стибила $(SbO)^+$, выделяющиеся из слабохлористоводородных растворов в виде белых осадков BiOCl и SbOCl.

Реакция с хроматом калия. К нескольким каплям раствора соли серебра добавьте несколько капель раствора K_2CrO_4. Выпадает красно-бурый осадок:

$$2Ag^+ + CrO_4^{--} \longrightarrow \downarrow Ag_2CrO_4$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в нейтральной среде ($pH = 7$). В щелочной среде выпадает окись серебра. В аммиачной среде не образуется осадка вследствие связывания серебра в комплексное соединение (должны отсутствовать также и другие комплексообразующие вещества). В уксуснокислой среде выпадает осадок бихромата серебра. В сильнокислой среде осадок не образуется.

2. Pb^{++}, Ba^{++}, Hg^{++}, $[Hg_2]^{++}$, Bi^{+++} и др., образующие с CrO_4^{--} осадки, предварительно отделяют.

3. Восстановители мешают реакции, так как восстанавливают хромат-ионы до Cr^{+++}.

Реакция восстановления ионов серебра до металлического серебра. В совершенно чистую пробирку, предварительно вымытую хромовой смесью и дистиллированной водой, поместите несколько капель исследуемого раствора, содержащего ионы серебра, и столько же раствора NH_4OH. Добавьте несколько капель разбавленного раствора формальдегида. После погружения пробирки в теплую воду на стенке пробирки оседает блестящее зеркало металлического серебра:

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + HCHO + 2H_2O \longrightarrow \downarrow 2Ag + 3NH_4^+ + HCOO^- + NH_4OH$$

Эта реакция выполнима с большинством солей серебра.

Реакцию восстановления Ag^+ можно проводить капельным методом. На листок фильтровальной бумаги поместите каплю хлористоводородной кислоты и каплю исследуемого раствора. В присутствии Ag^+ образуется осадок AgCl. Этот осадок на той же фильтровальной бумаге отмойте при помощи капилляра дистиллированной водой от избытка кислоты. Прилейте к осадку в качестве восстановителя каплю раствора нитрата марганца, а затем — каплю раствора аммиака, при этом Ag^+ восстанавливается до металлического серебра и на бумаге появляется черное пятно (см. реакцию на Mn^{++}, гл. VI, § 7).

Реакции мешают соли ртути.

Условия проведения реакции. 1. При проведении пробирочной реакции pH среды изменяют в зависимости от исходных веществ. Например, аммиакаты восстанавливаются формальдегидом, глюкозой, хлоридом олова (II) и другими восстановителями при pH = 8 — 9; ионы серебра восстанавливаются цинком при pH = 1 — 2.

2. В щелочной среде (не аммиачной) образуется осадок окиси серебра.

3. Сильные окислители, мешающие проведению реакции восстановления, должны отсутствовать.

4. Катионы, также восстанавливающиеся при данных условиях (Hg^{++}, $[Hg_2]^{++}$) предварительно удаляются.

5. Перед проведением опытов стенки пробирки должны быть тщательно обезжирены хромовой смесью и вымыты.

6. Умеренное нагревание способствует восстановлению ионов серебра; сильное нагревание вредно, так как вместо образования серебряного зеркала выделяется буро-черный осадок серебра.

7. В качестве восстановителя вместо нитрата марганца рекомендуется использовать метол $HOC_6H_4NH(CH_3) \cdot H_2SO_4$ — известный в фотографии проявитель.

8. Аскорбиновая кислота также восстанавливает Ag^+ до металлического серебра:

$$2Ag^+ + C_6H_8O_6 \longrightarrow \downarrow 2Ag + C_6H_6O_6 + 2H^+$$

Каталитическая реакция. Ничтожно малые количества Ag^+ определяют при помощи реакции, основанной на каталитическом действии ионов серебра, способствующих окислению персульфатом Mn^{++} в MnO_4^-. Раствор при этом окрашивается в малиново-красный цвет (см. гл. VI, § 7). Если Ag^+ отсутствует, то указанной реакции не происходит и малиново-красное окрашивание не появляется.

§ 4. Обнаружение $[Hg]_2^{++}$-ионов

Реакция с хлоридами. Поместите в пробирку каплю раствора нитрата ртути (I) и прибавьте каплю раствора HCl или растворимых хлоридов. В присутствии $[Hg_2]^{++}$ выпадает белый осадок Hg_2Cl_2. К полученному осадку прибавьте немного NH_4OH. Осадок быстро чернеет вследствие выделения мельчайших капелек металлической ртути (см. § 2).

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH $\leqslant$ 7. В щелочном растворе образуется осадок закиси ртути. В аммиачной среде выпадает осадок соли меркураммония и мелкораздробленной металлической ртути.

2. Осаждение следует проводить относительно разбавленными растворами хлоридов.

3. Остальные катионы подгруппы серебра, также образующие с хлоридами осадки, должны отсутствовать.

4. Окислители (хлор, бром и др.), окисляющие закисную ртуть, мешают проведению реакции.

Реакция с дифенилкарбазидом. Поместите на фарфоровую пластинку по капле испытуемого нейтрального раствора, азотной кислоты и реактива. В присутствии солей ртути (I) и (II) образуется синий осадок или интенсивно синее окрашивание раствора.

Эту реакцию с успехом применяют для обнаружения ртути в смеси сульфидов. Для этого сульфиды обрабатывают бромной водой; избыток брома удаляют действием фенола, растворенного в разбавленной серной кислоте, и прибавляют по капле реактива и КОН. Появляется красное окрашивание, вызываемое реактивом в щелочной среде. В присутствии ионов ртути наблюдается образование синего осадка.

Другие реакции. Ионы закисной ртути осаждают также в виде $HgS + Hg$ (черного цвета), Hg_2CrO_4 (красный), $Hg_2(IO_3)_2$ (желтый), $Hg_2C_2O_4$ (белый), $[Hg_2]_3(PO_4)_2$ (белый).

§ 5. Обнаружение Pb^{++}-ионов

Реакция с хроматом калия. Поместите в пробирку каплю раствора соли свинца и каплю раствора хромата или бихромата калия. Выпадает желтый осадок хромата свинца:

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} \longrightarrow \downarrow PbCrO_4$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$ в присутствии CH_3COOH, так как $PbCrO_4$ в уксусной кислоте нерастворим. В сильных щелочах $PbCrO_4$ в отличие от $BaCrO_4$ и $(BiO)_2Cr_2O_7$ растворяется с образованием плюмбита PbO_2^{--} и хромата CrO_4^{--}. В NH_4OH хромат свинца нерастворим (отличие от Ag_2CrO_4).

2. Восстановители, восстанавливающие CrO_4^{--}, должны отсутствовать.

3. Катионы, образующие с CrO_4^{--} осадки (Ba^{++}, Hg^{++}, Bi^{+++} и др.), должны быть предварительно отделены.

Реакция с иодидом калия. К 2—3 каплям раствора соли свинца, подкисленного уксусной кислотой, прилейте на холоду 3—5 капель раствора KI. Образуется желтый осадок PbI_2.

После выделения осадка слейте с него жидкость, прибавьте к нему разбавленной уксусной кислоты и кипятите, приливая понемногу воду до тех пор, пока весь осадок не растворится. Затем содержимое пробирки медленно охладите. При этом выделяются золотисто-желтые кристаллы иодида свинца.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$, соответствующем разбавленным растворам уксусной кислоты.

2. Небольшой избыток KI не вредит реакции.

Реакция с хлоридами. К нескольким каплям растворимой соли свинца прибавьте несколько капель хлористоводородной кислоты или раствора какого-либо хлорида. Выпадает белый осадок $PbCl_2$. При кипячении осадок $PbCl_2$ легко растворяется, а при охлаждении раствора — вновь выпадает в виде игл.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$. В разбавленных щелочных растворах выпадает осадок гидроокиси свинца. В концентрированных щелочных растворах осадок не выпадает, так как образуется плюмбит.

2. Осаждение следует проводить относительно разбавленными растворами, чтобы избежать образования комплексных соединений свинца.

3. Катионы подгруппы серебра ($[Hg_2]^{++}$ и Ag^+) должны отсутство-

Реакция с серной кислотой и сульфатами. К нескольким каплям растворимой соли свинца прибавьте серной кислоты или раствора какого-либо сульфата. Образуется белый осадок $PbSO_4$:

$$Pb^{++} + SO_4^{--} \longrightarrow \downarrow PbSO_4$$

Характерной особенностью сульфата свинца является его способность растворяться в концентрированной серной кислоте (а), едких щелочах (б) и ацетате аммония (в) с образованием слабых электролитов:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows Pb^{++} + 2HSO_4^- \qquad (а)$$

$$PbSO_4 + 4OH^- \rightleftarrows PbO_2^{--} + SO_4^{--} + 2H_2O \qquad (б)$$

$$2PbSO_4 + 2CH_3COONH_4 \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3COO{-}Pb{-}O \\ CH_3COO{-}Pb{-}O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + (NH_4)_2SO_4 \qquad (в)$$

$$[Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbSO_4]$$

Для отделения свинца от всех катионов IV аналитической группы его переводят в сульфат свинца.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$. В щелочной среде выпадает осадок гидроокиси свинца.

2. Аммонийные соли многих органических кислот, присутствующие в анализируемом растворе, мешают осаждению, так как $PbSO_4$ в них растворяется.

3. Катионы, образующие с сульфат-ионами осадки (Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, $[Hg_2]^{++}$), должны быть предварительно отделены.

4. Для полноты осаждения $PbSO_4$ сернокислый раствор выпаривают до появления паров серного ангидрида. Этим путем удаляются летучие кислоты: HCl, HNO_3 и другие, растворяющие $PbSO_4$ с образованием $Pb(HSO_4)_2$.

Капельная реакция с родизонатом натрия. Поместите 1 каплю испытуемого раствора на листок фильтровальной бумаги. После этого добавьте каплю свежеприготовленного 0,2%-ного раствора родизоната натрия. В присутствии свинца образуется синее пятно или кольцо. При добавлении 1 капли буферного раствора, содержащего в 1 *мл* 0,019 *г* гидротартрата натрия и 0,015 *г* винной кислоты ($pH = 2{,}8$) синий цвет превращается в красный. Реакция настолько чувствительна (открываемый минимум 0,1 *мкг*, предельная концентрация $1 : 5 \cdot 10^5$, предельное разбавление 500 000), что позволяет открывать свинец в малорастворимых соединениях, таких, как PbS, $PbSO_4$, $PbCrO_4$ и т. д.

При $pH \approx 3$ родизонат натрия образует окрашенные соединения с Ba^{++}, Sr^{++}, Tl^+, Ag^+, Cd^{++} и Sn^{++}. Однако чувствительность реакций этих катионов с родизонатом слабее.

Для устранения вредного влияния указанных катионов поступают следующим образом. Смесь катионов обрабатывают разбавленной хлористоводородной кислотой. В осадок выпадают AgCl, TlCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, в растворе остаются Ba^{++}, Sr^{++}, Cd^{++}, Sn^{++} и др. Осадок центрифугируют, промывают, переносят в маленький тигель, высушивают и затем прокаливают (*тяга!*). При этом TlCl и Hg_2Cl_2 улетучиваются. Остаток обрабатывают несколькими каплями концентрированного раствора NH_3, AgCl превращается в $[Ag(NH_3)_2]^+$. Смесь выпаривают, добавляют к ней 3 капли тартратного буферного раствора и 1 каплю родизоната натрия. Если исходный раствор содержал Pb^{++}, то появляется красный осадок или окрашивание.

ТАБЛИЦА 23

Действие некоторых реактивов на катионы пятой группы

Реактивы	Катионы		
	Ag^+	$[Hg_2]^{++}$	Pb^{++}
NaOH или KOH	Бурый осадок **Ag_2O** Растворяется в аммиаке	Черный осадок **Hg_2O**	Белый осадок **$Pb(OH)_2$** Растворяется в щелочах
	Растворяются в азотной кислоте		
NH_4OH	Бурый осадок Ag_2O Растворяется в избытке реактива с образованием $[Ag(NH_3)_2]^+$	Черный осадок **Hg** + амидосоединение ртути Растворяется в царской водке	Белый осадок $Pb(OH)_2$
Na_2CO_3 или K_2CO_3	Желтые осадки Ag_2CO_3 Растворяется в аммиаке	Hg_2CO_3 Разлагается ($HgO + Hg + CO_2$)	Белый осадок $Pb_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в щелочах
HCl	**AgCl** Растворяется в NH_3, $Na_2S_2O_3$ и KCN	Белые осадки **Hg_2Cl_2** При действии NH_3 разлагается ($Hg + ClHgNH_2$ — черный)	**$PbCl_2$** Растворяется в горячей воде
H_2SO_4	Ag_2SO_4 (из концентрированных растворов) Растворяется в горячей воде	Белые осадки **Hg_2SO_4** Растворяется в царской водке	**$PbSO_4$** Растворяется в щелочах, в растворе CH_3COONH_4 и концентрированных HCl и H_2SO_4
H_2S или $(NH_4)_2S$ или $Na_2S_2O_3$	**Ag_2S** Растворяется в HNO_3	Черные осадки **HgS + Hg** Растворяется в царской водке	**PbS** Растворяется в HNO_3
KI	Желтый осадок **AgI** Растворяется в $Na_2S_2O_3$ и KCN	Зеленый осадок **Hg_2I_2** При действии избытка реактива образуется $[HgI_4]^{--} + Hg$	Золотисто-желтый **PbI_2** Растворяется в горячей воде, избытке реактива и в уксусной кислоте
Na_2HPO_4	Желтый осадок Ag_3PO_4 Растворяется в аммиаке	Белые осадки Hg_2HPO_4	$Pb_3(PO_4)_2$ Растворяется в щелочах
	Растворяются в азотной кислоте		
K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$	Красно-бурый осадок **Ag_2CrO_4** или **$Ag_2Cr_2O_7$** Растворяется в аммиаке	Красный осадок Hg_2CrO_4	Желтый осадок **$PbCrO_4$** Растворяется в едких щелочах
	Растворяются в азотной кислоте		
Окислители		Hg^{++}	Pb^{IV}
Восстановители	Ag	Hg	Pb

Другие реакции. Pb^{++} осаждают также в виде PbS (черный), PbO (желтый), PbO_2 (красно-бурый), $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb(IO_3)_2$, PbC_2O_4, PbClF, оксихинолята (белые).

Кроме того, ионы свинца дают характерные реакции со многими органическими реактивами: дитизоном, *п*-тетраметилдиаминодифенилметаном и др.

§ 6. Обзор действия реактивов на катионы пятой аналитической группы

Результаты действия различных реактивов на катионы V аналитической группы сведены в табл. 23.

§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы

Ход анализа

1. Осаждение хлоридов катионов V аналитической группы. Для отделения группы серебра нейтрализуйте аммиаком отдельную пробу испытуемого раствора, затем добавьте равный объем 1,2 н. раствора HCl. При этом концентрация HCl уменьшится от 1,2 н. до 0,6 н. Убедитесь в полноте осаждения и затем отделите выпавший осадок:

Осадок 1
AgCl. Hg_2Cl_2, $PbCl_2$

Раствор 1
Он может содержать следы Pb^{++}. Раствор 1 в данном случае не анализируется

2. Отделение и обнаружение Pb^{++}-ионов. Осадок 1 предварительно промойте холодной водой, подкисленной несколькими каплями раствора HCl. Затем 2—3 раза обработайте его 0,5 *мл* кипящей воды. При этом $PbCl_2$ растворится:

Осадок 2
AgCl, Hg_2Cl_2

Раствор 2
Pb^{++}, Cl^-

Если при охлаждении раствора 2 выделяются игольчатые кристаллы, то это свидетельствует о присутствии хлорида свинца. Для проверки подкислите часть раствора 2 серной кислотой. В присутствии ионов свинца выпадает белый осадок сульфата свинца (осадок 3). Осадок 3 отфильтруйте и обработайте раствором ацетата аммония. При этом $PbSO_4$ растворится. К полученному раствору прибавьте хромат калия — выпадает желтый осадок $PbCrO_4$ (см. § 5). В другой части раствора можно открыть Pb^{++}, минуя стадию образования $PbSO_4$, сразу в виде хромата.

3. Отделение ионов серебра. К осадку 2 прилейте 0,5 *мл* раствора аммиака. При этом AgCl растворится. В присутствии ионов закисной ртути осадок чернеет:

Осадок 4
$Hg + ClHgNH_2$

Раствор 3
$[Ag(NH_3)_2]^+$

Примечание. При действии аммиака на осадок 2 могут происходить следующие реакции:

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{ClHgNH_2} + \downarrow \mathbf{Hg} + NH_4^+ + Cl^-$$

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2Hg + 2Cl^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{2Ag} + 4NH_3 + Hg_2Cl_2$$

Поэтому в присутствии большого количества Hg_2Cl_2 (по сравнению с количеством AgCl) ионы серебра могут быть потеряны. Чтобы избежать ошибок, следует немедленно отделить раствор 3 от осадка 4 (непосредственно на фильтре обработайте осадок 2 раствором аммиака). Для уточнения рекомендуется также проводить другие реакции на ионы серебра (см. § 3).

4. Обнаружение $[Hg_2]^{++}$. О присутствии ионов закисной ртути узнают по почернению осадка 2, наблюдаемому при обработке его аммиаком. Для дополнительной проверки наличия $[Hg_2]^{++}$ новую порцию осадка 2 обработайте при нагревании бромной водой. При этом $[Hg_2]^{++}$ окисляется в Hg^{++} и переходит в раствор (раствор 4). Раствор 4 прокипятите до удаления оставшегося свободного брома, отцентрифугируйте и обнаружьте Hg^{++} при помощи KI или $SnCl_2$ (см. гл. VII, § 3).

5. Обнаружение Ag^+. В присутствии ионов серебра при подкислении раствора 3 азотной кислотой образуется белый осадок AgCl (осадок 5), а при добавлении к раствору 3 иодида калия выпадает желтый осадок AgI (осадок 5а). Наличие белого осадка после обработки осадка 2 бромной водой также указывает на присутствие Ag^+ (осадок 2а). Схема анализа смеси катионов пятой аналитической группы представлена в табл. 24.

ТАБЛИЦА 24

Схема хода анализа смеси катионов пятой аналитической группы

Операции	Реактивы	Катионы Pb^{++}, $[Hg_2]^{++}$, Ag^+		
Осаждение хлоридов катионов V группы	HCl (1,2 н. раствор)	Осадок 1 $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, AgCl		Раствор 1 (Pb^{++}) в данном случае не анализируют
Отделение и обнаружение Pb^{++} (осадок 1)	Горячая вода	Раствор 2 Pb^{++}, Cl^-	Осадок 2 Hg_2Cl_2, AgCl	
Обнаружение Pb^{++} (раствор 2)	а) H_2SO_4 б) K_2CrO_4	Осадок 3 а) **$PbSO_4$** б) **$PbCrO_4$**		
Отделение ионов серебра (осадок 2)	NH_4OH		Осадок 4 **$ClHgNH_2+Hg$**	Раствор 3 $[Ag(NH_3)_2]^+$
Обнаружение $[Hg_2]^{++}$ (осадок 2, новая порция)	Бромная вода		Раствор 4 Hg^{++} (поверочные реакции, см. гл. VII, § 4)	Осадок 2а AgCl (поверочные реакции, см. § 3)
Обнаружение Ag^+ (раствор 3)	а) HNO_3 б) KI		а) Осадок 5 **AgCl** б) Осадок 5а **AgI**	

ГЛАВА IX

АНАЛИЗ СМЕСИ ИОНОВ ВСЕХ ПЯТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

§ 1. Сероводородный метод анализа

При анализе смеси катионов всех пяти аналитических групп, так же как и при анализе катионов отдельных групп, сначала проводят предварительные испытания, а затем на основании полученных результатов составляют план систематического хода анализа и приступают к его выполнению.

Окончательные выводы следует делать только после проведения систематического анализа смеси. При проведении реакций необходимо строго соблюдать требуемые условия.

Если для анализа дано твердое вещество, его предварительно растворяют. Для выполнения систематического анализа используют только часть раствора, оставляя по крайней мере две трети анализируемого вещества для проверки полученных результатов; для проведения предварительных испытаний берут по нескольку капель раствора анализируемого вещества.

Все работы, связанные с применением или получением веществ, обладающих неприятным запахом, образующих дымы и туманы, вредные пары и газы, а также выпаривание растворов, проводят в вытяжных шкафах.

Предварительные испытания. Перед началом анализа вещество необходимо предварительно внимательно изучить и записать результаты сделанных наблюдений (цвет, запах, агрегатное состояние, кристаллическая форма, отношение к воде, кислотам, щелочам, к нагреванию, прокаливанию, к сплавлению с карбонатом натрия или со смесью Na_2CO_3 и Na_2O_2, окрашивание пламени и перлов буры и т. д.). Затем проведите следующие предварительные операции.

1. При помощи подходящего индикатора установите значение pH среды.

2. Выясните соответствующими реакциями, присутствуют ли в испытуемом растворе катионы, вводимые в дальнейшем ходе анализа (например: NH_4^+, Na^+, K^+ и т. д.).

3. Установите, присутствуют ли в растворе ионы, окисляемые и восстанавливаемые в процессе анализа (Fe^{++}, Fe^{+++}, As^{III}, As^{V} и др.).

Ход анализа

После проведения предварительных испытаний с отдельными пробами исследуемого раствора приступите к систематическому анализу. Систематический анализ заключается в последовательной обработке анализируемого раствора групповыми реактивами, осаждающими от-

дельные группы катионов в виде малорастворимых соединений (хлоридов, сульфидов, гидроокисей, карбонатов).

Получаемые при этом осадки отделяют, промывают и подвергают затем дальнейшей обработке соответствующими реактивами, позволяющими осуществить разделение ионов на подгруппы и индивидуальные ионы. Обнаружение индивидуальных ионов проводят с помощью характерных реакций.

Ниже приводится один из вариантов систематического хода анализа, основанный на делении всех катионов на пять аналитических групп, последовательно осаждаемых HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$.

1. Осаждение хлоридов катионов V группы. Нейтрализуйте анализируемый раствор аммиаком, затем добавьте по каплям равный объем 1,2 н. раствора хлористоводородной кислоты:

Осадок 1	Раствор 1
$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	Катионы IV, III, II, I групп (частично Pb^{++})+HCl

Осадок 1 отцентрифугируйте и исследуйте, как описано при анализе смеси катионов V аналитической группы (см. гл. VIII, § 6).

2. Осаждение сульфидов и сернистых соединений ионов IV аналитической группы. В хлористоводородный раствор 1 пропустите сероводород, как указано при анализе смеси катионов IV аналитической группы (см. гл. VII, § 21):

Осадок 2	Раствор 2
Сульфиды и сернистые соединения ионов IV группы и частично PbS+S	Катионы III, II и I групп, HCl, H_2S

В присутствии сильных окислителей (HNO_3, Cl_2, MnO_4^- и др.) наблюдается обильное выделение серы, что осложняет анализ и часто является причиной ошибок.

Если предполагается раствор 2 подвергнуть анализу на следующий день, то перенесите его в химический стакан или в маленькую фарфоровую чашку и немедленно прокипятите (под тягой!) до полного удаления H_2S, чтобы избежать окисления S^{--} в SO_4^{--}. В присутствии SO_4^{--} вместе с сульфидами в осадок выпадают сульфаты бария, стронция и отчасти кальция.

Если же предполагается раствор 2 анализировать сразу, то удалять H_2S кипячением не следует.

3. Разделение сульфидов катионов первой и сернистых соединений ионов второй подгрупп IV группы. Осадок 2 дважды обработайте 10—20 каплями смеси сульфида и полисульфида аммония при нагревании, каждый раз центрифугируя содержимое пробирки. Сернистые соединения, образованные ионами второй подгруппы IV группы, растворяются, а сульфиды катионов первой подгруппы IV группы остаются в осадке:

Осадок 3	Раствор 3
Сульфиды катионов первой подгруппы IV группы	Тиосоли ионов второй подгруппы IV группы

Осадок 3 и раствор 3 анализируйте, как описано при анализе смеси катионов IV аналитической группы (см. гл. VII, § 21).

Для перевода сернистых соединений ионов IV аналитической группы в растворимое состояние нельзя вместо полисульфида применять только сульфид аммония, так как сульфид олова практически в нем не растворяется. Полисульфид аммония окисляет мышьяк (III), сурьму (III) и олово (II) в соединения высшей степени окисления.

Перед обработкой всего осадка 2 полисульфидом аммония рекомендуется предварительно исследовать растворимость небольшой порции

осадка. Если осадок 2 не содержит сульфидов, образованных катионами первой подгруппы IV аналитической группы, то он целиком растворится. В этом случае необходимость обработки полисульфидом аммония отпадает и осадок 2 можно анализировать по схеме анализа ионов второй подгруппы IV группы (см. гл. VII, § 21). Если осадок 2 не содержит сернистых соединений ионов второй подгруппы IV группы, то он не растворяется совсем. Если в растворе 3 нет тиосолей ионов второй подгруппы IV аналитической группы, то при подкислении его хлористоводородной кислотой не образуется хлопьевидный желтый или оранжево-красный осадок, а выделяется лишь сера — тонкий молочно-желтоватый осадок. В этом случае также не следует обрабатывать осадок 2 полисульфидом аммония: его можно анализировать по обычной схеме анализа катионов первой подгруппы IV аналитической группы (см. гл. VII, § 21).

Если в растворе 3 содержатся тиосоли элементов IV аналитической группы, то при подкислении его соляной кислотой тиосоли разлагаются с выделением осадка тиоангидридов (As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_5, Sb_2S_3, SnS_2), анализ которых можно проводить либо кислотным, либо аммиачно-карбонатным методом (см. гл. VII, § 21).

4. Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы. Если к 1—2 каплям раствора 2 прибавить 1—2 капли раствора аммиака, то в присутствии катионов III группы образуется осадок сульфидов и гидроокисей. Тогда осадите сульфиды и гидроокиси катионов III группы из всей порции раствора 2 и осадок анализируйте, как указано выше (см. гл. VI, § 20, 21):

Осадок 4	Раствор 4
Сульфиды и гидроокиси катионов III аналитической группы	Катионы I и II аналитических групп + NH_4Cl + NH_4OH + $(NH_4)_2S$

При осаждении сульфидов и гидроокисей катионов III группы следует избегать большого избытка $(NH_4)_2S$, так как возможно образование золя NiS. Добавление NH_4Cl не обязательно, потому что соли аммония образуются при нейтрализации хлористоводородного раствора 2 аммиаком.

Сульфидно-щелочной метод анализа неприменим в присутствии PO_4^{---}, потому что при осаждении сульфидов и гидроокисей катионов III группы сульфидом аммония в щелочно-аммиачной среде выпадают также и фосфаты щелочноземельных металлов. Поэтому предварительно испытывают отдельную пробу раствора 2, свободного от HCl и H_2S, на присутствие PO_4^{---} при помощи азотнокислого раствора молибдата аммония. Появление желтого осадка указывает на присутствие в растворе PO_4^{---}.

Если в растворе 2 присутствует PO_4^{---}, то подкислите хлористоводородной кислотой остальную часть раствора 2, прокипятите в фарфоровой чашке до удаления сероводорода, отфильтруйте выделившуюся серу и полученный раствор анализируйте, как описано в гл. VI, § 22.

Следует иметь в виду, что, помимо фосфатов, нормальному ходу анализа мешают и другие анионы (оксалаты, бораты и др.). Для их отделения рекомендуется применять методы ионообменной хроматографии.

5. Осаждение карбонатов катионов II аналитической группы. Перенесите раствор 4 в маленькую фарфоровую чашку, немедленно подкислите хлористоводородной кислотой и прокипятите (*под тягой!*) до полного удаления образующегося при этом сероводорода, чтобы избе-

Общая схема разделения смеси катионов пяти аналитических групп сероводородным методом

<table>
<tr><th>Операции</th><th>Реактивы</th><th colspan="5">Катионы V, IV, III, II, I групп</th></tr>
<tr><td>Осаждение хлоридов катионов V аналитической группы</td><td>HCl</td><td>Осадок 1
Хлориды катионов V группы
(см. гл. VIII, § 6)</td><td colspan="2"></td><td colspan="2">Раствор 1
Катионы IV, III, II, I групп (частично Pb^{++})+HCl</td></tr>
<tr><td>Осаждение сульфидов и сернистых соединений ионов IV аналитической группы (раствор 1)</td><td>H_2S</td><td></td><td colspan="2">Осадок 2
Сульфиды и сернистые соединения ионов IV группы и частично PbS+S</td><td colspan="2">Раствор 2
Катионы III, II, I групп, HCl, H_2S</td></tr>
<tr><td>Разделение сульфидов первой и сернистых соединений второй подгрупп катионов IV группы (осадок 2)</td><td>$(NH_4)_2S$ + + $(NH_4)_2S_2$</td><td></td><td rowspan="3">Осадок 3
Сульфиды первой подгруппы катионов IV группы
(см. гл. VII, § 21)</td><td rowspan="3">Раствор 3
Тиосоли второй подгруппы катионов IV группы
(см. гл. VII, § 21)</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III группы (в отсутствие PO_4^{---}) (раствор 2)</td><td>NH_4OH + + $(NH_4)_2S$</td><td></td><td>Осадок 4
Сульфиды и гидроокиси катионов III группы
(см. гл. VI, § 20 и 21)</td><td colspan="2">Раствор 4
Катионы I и II групп
+ NH_4Cl + NH_4OH + $(NH_4)_2S$</td></tr>
<tr><td>Осаждение карбонатов катионов II группы (после предварительного удаления S^{--}) (раствор 4)</td><td>$(NH_4)_2CO_3$</td><td></td><td></td><td>Осадок 5
Карбонаты катионов II группы
(см. гл. V, § 8)</td><td>Раствор 5
Катионы I группы
(см. гл. IV, § 14)</td></tr>
</table>

жать окисления S^{--} в SO_4^{--} (проба индикаторной бумагой, смоченной ацетатом свинца, которая в присутствии H_2S чернеет).

Свободный от S^{--} раствор 4 используют для осаждения карбонатов II группы* (см. гл. V, § 8). При этом получают:

Осадок 5
Карбонаты катионов II группы

Раствор 5
Катионы I группы + NH_4Cl, $NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$

Осадок 5 и раствор 5 анализируют, как указано в гл. V (§ 8) и гл. IV (§ 14).

Общая схема разделения смеси ионов пяти групп сероводородным методом представлена в табл. 25.

§ 2. Недостатки сероводородного метода анализа

Классический метод качественного анализа, основанный на разделении катионов на группы, последовательно осаждаемые групповыми реактивами HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$, предложен в конце восемнадцатого столетия. В течение длительного времени метод изменялся и совершенствовался. Однако он не лишен ряда существенных недостатков.

Основными недостатками классического метода качественного анализа являются следующие.

1. Растворимость сульфидов, образованных некоторыми катионами, отнесенными по схеме классического метода к различным аналитическим группам, близка. Это осложняет разделение катионов, затрудняет их обнаружение и ведет к полной или частичной потере их (например, катионов цинка, олова, висмута, сурьмы). Полное осаждение сероводородом ионов IV аналитической группы в виде сульфидов и сернистых соединений и их разделение представляют очень трудную задачу (см. гл. VII, § 20).

Растворимость некоторых сульфидов зависит от условий их осаждения сероводородом. Так, сульфид кадмия может полимеризоваться при комнатной температуре, а при высокой температуре — диссоциировать; могут образоваться промежуточные сернистые соединения; некоторые сульфиды способны переходить в коллоидное состояние и т. д. Все это осложняет выполнение анализа по классической схеме.

2. Разделение сульфидов и сернистых соединений, образованных ионами IV аналитической группы, путем обработки осадка $(NH_4)_2S_2$ приводит к потере значительных количеств катионов меди и ртути. Это затрудняет дальнейшее открытие этих катионов.

3. Применение сероводородной воды и сульфида аммония, часто содержащих сульфат-ионы, ведет к образованию малорастворимых сульфатов бария, стронция и отчасти кальция и нередко влечет за собой полную потерю этих катионов.

4. Осаждение сульфидов и сернистых соединений, образованных ионами IV аналитической группы, сероводородом иногда сопровождается соосаждением сульфидов катионов III аналитической группы. Например, с сульфидом олова в значительном количестве соосаждаются сульфиды никеля и кобальта, а с сульфидом кадмия — сульфид цинка, что нередко приводит к ошибкам при обнаружении цинка и др.

---

* К концу анализа в растворе накапливается много солей аммония, поэтому желательно удаление их избытка для обеспечения полного осаждения карбонатов катионов II группы, частично растворимых в NH_4Cl.

5. Растворение сульфидов IV аналитической группы в HNO_3 очень часто вызывает серьезные ошибки. Например, при продолжительном нагревании сульфидов с концентрированной HNO_3 растворяются все сульфиды, в том числе и HgS, а в то же время PbS окисляется до $PbSO_4$ и остается в осадке вместе с выделившейся свободной серой, т. е. происходят потери катионов ртути и свинца.

6. Обнаружение катионов I аналитической группы, проводимое по общепринятой схеме, т. е. в конце всех операций, часто приводит к неточным результатам, так как концентрация катионов в растворе вследствие частого разбавления становится чрезвычайно малой. Кроме того, в случае окисления S^{--} до SO_4^{--} с сульфатами катионов II аналитической группы соосаждаются соединения калия и натрия.

7. При проведении классического метода анализа требуется соблюдение конкретных условий проведения отдельных реакций. Следует иметь в виду, что отдельные катионы взаимодействуют с тем или иным реактивом при вполне определенных условиях.

Помимо указанных недостатков, сероводородный метод имеет и ряд других. Сероводород очень ядовит, и работа с ним требует особых предосторожностей, мощной вентиляции и специальной установки для его получения.

§ 3. Ошибки, возникающие при анализе смеси ионов пяти аналитических групп

Начинающий аналитик, анализируя смесь ионов всех пяти аналитических групп, может допустить ряд ошибок при проведении систематического анализа, хотя он и будет следовать рекомендуемым правилам. Чтобы избежать ошибок, необходимо научиться предвидеть возможные осложнения в ходе анализа.

Осаждение V группы хлористоводородной кислотой. Вместе с хлоридами серебра, закисной ртути и свинца могут выпасть в осадок: BiOCl, SbOCl, CuCl, AuCl, TlCl, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$.

Вместе с тем, если не учитывать указания о проверке полноты осаждения, а также не считаться с образованием комплексных соединений при введении избытка HCl, можно допустить потерю ионов серебра, закисной ртути и свинца, которые, оставшись в растворе, будут мешать дальнейшему ходу анализа.

Таким образом, только в результате нечеткого проведения операции осаждения катионов группы серебра может возникнуть ряд ошибок.

Чтобы избежать возможных осложнений, необходимо при осаждении хлоридов прибавлять небольшой избыток хлористоводородной кислоты, обеспечивающий полное их осаждение, но исключающий образование комплексов и коллоидных систем и способствующий растворению хлорокисей сурьмы и висмута.

Рекомендуется вести осаждение хлоридов на холоду равным объемом (по отношению к исходному раствору) 1,2 н. раствора HCl, приливать кислоту медленно, по каплям, и тщательно перемешивать содержимое пробирки. При этом не только выпадают хлориды катионов V группы, но и BiOCl, SbOCl растворяются в HCl. При прибавлении равного объема 1,2 н. раствора HCl анализируемый раствор становится 0,6 н. по отношению к кислоте.

Нерастворимый осадок, содержащий $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ и частично $PbSO_4$, остающийся на фильтре после удаления $PbCl_2$, AgCl, Hg_2Cl_2 и растворения BiOCl, SbOCl и др., анализируют отдельно. Для этого тщательно промытый осадок сульфатов обрабатывают концентри-

рованным раствором ацетата аммония. В раствор переходит $PbSO_4$. Затем подвергают анализу сульфаты II группы по обычной схеме (см. гл. V, § 9).

Иногда при добавлении хлористоводородной кислоты для осаждения группы серебра выпадает осадок сернистых соединений ионов IV аналитической группы. Образование такого осадка обусловлено разложением щелочных растворов тиосолей, находящихся в анализируемом растворе. Кроме сернистых соединений, в осадок может выделиться кремневая кислота, получающаяся в результате разложения растворимых силикатов, и др.

В этом случае поступают следующим образом. Добавляют в анализируемый раствор смесь $(NH_4)_2S_2 + NH_4OH + NH_4Cl$:

Осадок 1
Ag_2S, PbS, HgS, Bi_2S_3, CuS, CdS, NiS, CoS, FeS, Fe_2S_3, MnS, ZnS, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$

Раствор 1
AsS_4^{---}, SbS_4^{---}, SnS_3^{--} и катионы I и II групп

Раствор I обрабатывают хлористоводородной кислотой:

Осадок 2
As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2+S

Раствор 2
Катионы I и II групп

Осадок 2 и раствор 2 далее анализируют обычными методами (см. гл. VII, § 21 и гл. V, § 8).

Осадок 1 промывают раствором ацетата аммония и обрабатывают при нагревании HNO_3 (пл. 1,2—1,3 *г/см*^{3}):

Осадок 3
HgS, $(PbSO_4)+S$

Раствор 3
Ag^+, Pb^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Cr^{+++}, Al^{+++}

Осадок 3 исследуют обычным способом (гл. VII, § 21). К раствору 3 прибавляют несколько капель 6 н. раствора HCl и выпаривают почти досуха для удаления избытка HNO_3. К остатку на холоду снова прибавляют несколько капель 1,2 н. хлористоводородной кислоты и раствор разбавляют водой в два раза:

Осадок 4
AgCl, $PbCl_2$

Раствор 4
Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Cr^{+++}, Al^{+++}

Осадок 4 и раствор 4 анализируют обычными методами (см. гл. VIII, § 6 и гл. VII, § 21).

Подкисление анализируемого раствора хлористоводородной кислотой может вызвать также окислительно-восстановительные процессы, обусловленные взаимодействием окислителей и восстановителей, присутствующих в этом растворе. Это может привести к выделению в осадок свободных металлов, элементарного иода, серы, сульфатов и т. п. Поэтому предварительно в отдельной пробе проверяют отношение анализируемого раствора к действию HCl и, если необходимо, удаляют мешающие ионы, а затем уже приступают к выполнению основной операции.

Осаждение сульфидов и сернистых соединений ионов IV аналитической группы. Если в растворе присутствуют окислители, то осаждение сероводородом сопровождается обильным выделением серы, окислением S^{--} до SO_4^{--}, задержкой осаждения сульфидов и т. д.

Образование SO_4^{--} в свою очередь ведет к осаждению сульфатов бария, стронция и отчасти кальция и к неизбежной потере их в процессе дальнейшего анализа. Поэтому окислители должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора.

При недостаточной концентрации HCl в растворе полнота осаждения сернистого мышьяка не достигается, если же концентрация HCl в растворе слишком высокая, то сульфиды и сернистые соединения, образованные другими ионами IV аналитической группы, не выпадают в осадок. При сильном разбавлении раствора, которое следует за осаждением мышьяка из концентрированного хлористоводородного раствора, в осадок могут выпасть хлорокиси сурьмы и висмута, а также может произойти соосаждение сульфидов цинка, никеля и кобальта. Чтобы избежать ошибок, осаждение следует проводить так, как указано для анализа смеси ионов IV группы, а для разбавления применять воду, насыщенную сероводородом. Хотя сильное разбавление и может повести к частичной потере цинка и других катионов, все же при этом достигается полнота осаждения сульфидов всех ионов IV аналитической группы, а в растворе остается достаточное количество ионов цинка, которые легко обнаружить в фильтрате, получаемом после отделения осадка сульфидов. Однако не следует забывать, что чрезмерное разбавление неминуемо приводит к образованию коллоидов и возникновению связанных с этим осложнений в дальнейшем ходе анализа.

Разделение сульфидов и сернистых соединений ионов IV аналитической группы. Сульфид меди частично растворим в полисульфиде аммония, поэтому при разделении сульфидов возможна его потеря.

Если вместо полисульфида аммония применять сульфид натрия, то сульфид меди будет растворяться меньше, но при этом частично растворятся сульфиды висмута и ртути. Чтобы избежать потерь ионов меди, висмута и ртути, рекомендуется обрабатывать осадок сульфидов раствором $(NH_4)_2S$ с добавкой небольшого количества $(NH_4)_2S_2$.

Применение смеси растворов $(NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2$ вместо $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$ и Na_2S имеет следующие преимущества.

1. Все сернистые соединения ионов IV группы, в том числе и SnS, нерастворимый в $(NH_4)_2S$, и Sb_2S_3, требующий для своего растворения большого избытка $(NH_4)_2S$, легко растворяются в смеси $(NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2$.

2. Если нет избытка полисульфида аммония и Na_2S, то исключаются потери CuS, HgS, Bi_2S_3.

3. При последующем разложении тиосолей в присутствии предельно малого избытка $(NH_4)_2S_2$ выделяется небольшое количество элементарной серы, образующейся в результате реакции диспропорционирования полисульфида аммония:

$$\underset{\text{восстановитель}}{(NH_4)_2S_2} + \underset{\text{окислитель}}{(NH_4)_2S_2} \rightleftarrows 2(NH_4)_2S + \downarrow 2S$$

Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы. При осаждении сульфидов и гидроокисей возможны следующие ошибки.

1. Полная или частичная потеря некоторых катионов III группы (например, Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{++}) вследствие образования коллоидов соответствующих сульфидов в щелочной среде.

2. Полная или частичная потеря Ni^{++} и Fe^{++} в результате окисления сульфидов кислородом воздуха, перехода сульфидов в сульфаты и растворения последних.

3. Потеря Ni^{++} и Co^{++} в результате последующего растворения свежеосажденного осадка NiS и CoS в хлористоводородной кислоте.

4. Открытие отсутствующих Ni^{++}-ионов посредством диметилглиоксима за счет Fe^{++}-ионов, оказывающихся в растворе, получаемом при

последующем растворении в хлористоводородной кислоте сульфидов и гидроокисей катионов III группы.

5. Маскировка ионов кобальта при добавлении роданида аммония в присутствии Fe^{+++}, вызывающего красное окрашивание.

6. Полная потеря при последующем анализе Ba^{++} и Sr^{++} и частично Ca^{++} вследствие образования сульфатов (окисление S^{--} до SO_4^{--}).

7. Полная потеря Ba^{++}, Sr^{++} и Ca^{++} в виде карбонатов, которые образуются вследствие поглощения щелочно-аммиачным раствором двуокиси углерода из воздуха, а также при использовании $(NH_4)_2S$, загрязненного карбонатом аммония (что происходит в тех случаях, когда сульфид аммония получают насыщением гидроокиси аммония сероводородом, а сероводород получают действием кислоты на сульфид натрия).

8. Полная потеря катионов II аналитической группы и магния в виде фосфатов, оксалатов, боратов и т. п., выпадающих в осадок при подщелачивании раствора смеси катионов первых трех аналитических групп, в случае присутствия анионов, осложняющих нормальный ход анализа.

Для предотвращения ошибок, возникающих при осаждении сульфидов и гидроокисей катионов III группы, необходимо придерживаться следующего порядка:

а) осаждение вести свежеприготовленным раствором сульфида аммония или сероводородом, который получают при действии хлористоводородной кислоты на сульфид железа (а не на сульфид натрия); для очистки полученный сероводород следует пропускать через промывалку с раствором $BaCl_2$;

б) после насыщения сероводородом анализируемый раствор подщелачивать свежеприготовленным раствором аммиака;

в) при фильтровании и промывании осадков сульфидов избегать излишнего соприкосновения их с воздухом;

г) при осаждении сульфидов нужно избегать присутствия окислителей, способных окислить S^{--} до SO_4^{--};

д) перед осаждением катионов III группы сульфидом аммония предварительно удалить из раствора PO_4^{---} и другие ионы, мешающие ходу анализа (см. гл. VI, § 22);

е) прежде чем приступать к растворению в хлористоводородной кислоте образовавшихся сульфидов и гидроокисей III группы, необходимо обязательно дать смеси постоять около 30 *мин* на нагретой до 65—70° С водяной бане. В течение этого времени сульфиды никеля и кобальта в α-форме успевают перейти в менее растворимые β- и γ-формы;

ж) при растворении осадка сульфидов и гидроокисей в хлористоводородной кислоте необходимо тщательно перемешивать смесь стеклянной палочкой до тех пор, пока растворимые в HCl сульфиды полностью не перейдут в раствор.

Осаждение карбонатов II аналитической группы. В присутствии большого количества солей аммония, накапливающихся к концу анализа, в растворе, содержащем смесь катионов I и II аналитических групп, в осадок не выпадают карбонаты бария, стронция и кальция при действии $(NH_4)_2CO_3$ и, следовательно, возможна полная потеря катионов II группы.

Для удаления больших количеств солей аммония нужно выпарить раствор, содержащий катионы I и II аналитических групп, и прокалить полученный остаток или же удалить соли аммония другим способом (см. гл. IV, § 4).

Перечисленные ошибки, встречающиеся в процессе выполнения анализа, далеко не исчерпываются указанным перечнем. Из этого следует,

что при анализе необходимо тщательно продумывать все проводимые операции и строго соблюдать условия проведения реакций.

§ 4. Бессероводородные методы анализа

Недостатки сероводородного метода анализа заставили многих исследователей искать других путей качественного анализа, исключающих или ограничивающих применение сероводорода. Все известные работы в этом направлении можно разделить на три большие группы.

К первой группе относятся работы, в которых сероводород заменяется реагентами, образующими в растворе сульфид-ион (тиосульфат, тиоацетамид, тиоформамид).

Ко второй группе относятся работы, авторы которых оставляют сероводород для осаждения IV аналитической группы катионов, но исключают применение $(NH_4)_2S$ для отделения катионов III группы от II и I аналитических групп.

К третьей группе относятся работы, в которых совершенно не применяются сероводород и сульфид аммония.

Аммиачно-фосфатный метод. Аммиачно-фосфатный бессероводородный метод анализа катионов разработан и апробирован на кафедре аналитической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева. По этому методу все катионы делят на пять групп.

К I аналитической группе относятся Na^+, K^+ и NH_4^+, не имеющие группового реактива.

Ко II аналитической группе относятся Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++} и Bi^{+++}, осаждаемые в виде фосфатов групповым реактивом — гидрофосфатом аммония в сильно аммиачной среде. В зависимости от отношения выделяемых фосфатов к уксусной кислоте II аналитическая группа катионов делится на две подгруппы. К первой подгруппе относятся Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++} и Mn^{++}, фосфаты которых растворимы в уксусной кислоте. Ко второй подгруппе относятся Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++} и Bi^{+++}, фосфаты которых нерастворимы в уксусной кислоте.

К III аналитической группе относятся Cu^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, фосфаты которых растворимы в аммиаке с образованием аммиакатов типа $[Me(NH_3)_n]^{++}$.

К IV аналитической группе относятся ионы олова и сурьмы, образующие при кипячении с азотной кислотой осадки метаоловянной и метасурьмяной кислот. В процессе образования метаоловянной кислоты из анализируемого раствора адсорбируются PO_4^{---} и AsO_4^{---}.

К V аналитической группе относятся Ag^+, $[Hg_2]^{++}$ и Pb^{++}, осаждаемые в виде малорастворимых хлоридов хлористоводородной кислотой.

Такое деление катионов во многом напоминает классификацию, принятую в сероводородном методе, и поэтому представляет известное удобство и преимущество перед другими бессероводородными методами анализа, основанными на ином делении катионов.

Ход анализа. Перед систематическим ходом анализа сначала выполняют ряд обязательных предварительных испытаний на присутствие NH_4^+, Fe^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, As^{III}, As^{V}, Sn^{++} и Sn^{IV}, как указано выше при выполнении сероводородного метода анализа.

Кроме обязательных предварительных испытаний желательно проделать ряд необязательных проб на присутствие Na^+, K^+, Ba^{++}, Mn^{++}, Al^{+++}, Ni^{++}, Co^{++}, Cu^{++}, Hg^{++}, Sb^{III} и других ионов, используя для этой цели специфические или дробные реакции.

Закончив предварительные испытания, приступают к систематическому ходу анализа.

Осаждение хлористоводородной кислотой хлоридов V группы. Операцию проводят так, как указано при сероводородном методе анализа:

Осадок 1
$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ (осадок 1 анализируют обычным способом)

Раствор 1
Катионы I, II, III, IV групп

Осаждение ионов IV группы в виде метакислот. К раствору 1 добавляют 2—3 *мл* 6 н. HNO_3 и выпаривают в фарфоровой чашке под тягой. К остатку приливают 5—6 капель HNO_3 и центрифугируют:

Осадок 2
$HSbO_3$, $H_2SnO_3 \cdot [H_3AsO_4]_n$

Раствор 2
Катионы I, II, III групп

Осадок 2 растворяют при нагревании в 5—10 каплях концентрированного раствора HCl. В полученном растворе обнаруживают ионы олова и сурьмы, как указано в сероводородном методе.

ТАБЛИЦА 26

Общая схема аммиачно-фосфатного бессероводородного метода анализа катионов

Операция	Реактив	Катионы I, II, III, IV, V групп	
Осаждение хлористоводородной кислотой хлоридов V группы	HCl	Осадок 1 $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ (осадок 1 анализируют обычным способом)	Раствор 1 Катионы I, II, III, IV групп
Осаждение ионов IV группы в виде метакислот	HNO_3	Осадок 2 $HSbO_3$, $H_2SnO_3 \cdot [H_3AsO_4]_n$ (осадок 2 растворяют в HCl и анализируют обычным способом)	Раствор 2 Катионы I, II, III групп
Осаждение фосфатов катионов II группы	$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3$	Осадок 3 Фосфаты катионов II группы	Раствор 3 Аммиакаты катионов III группы, Na^+, K^+, NH_4^+
Растворение осадка фосфатов в уксусной кислоте	CH_3COOH	Осадок 4 $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$, $BiPO_4$, следы $Pb_3(PO_4)_2$	Раствор 4 Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, HPO_4^{--}, $H_2PO_4^-$
Разложение аммиакатов и осаждение карбонатов III группы	H_2SO_4 Na_2CO_3 (K_2CO_3) (При кипячении)	Раствор 5 Катионы III и I групп Осадок 5 Карбонаты и гидроокиси катионов III группы (осадок 5 растворяют в HCl и анализируют обычным способом)	Растворы 6 и 6а $K^+(Na^+)$, CO_3^{--} В растворе 6 открывают K^+, в растворе 6а — Na^+

Осаждение фосфатов катионов II группы. К раствору 2 прибавляют избыток 25%-ного раствора NH_3, 10—15 капель 2 н. раствора $(NH_4)_2HPO_4$ и 5—10 капель раствора $FeCl_3$ (для соосаждения $CrPO_4$):

Осадок 3
Фосфаты катионов II группы

Раствор 3
Аммиакаты катионов III группы
Na^+, K^+, NH_4^+

Растворение осадка фосфатов в уксусной кислоте. Осадок 3 растворяют (после предварительного промывания его водой) в уксусной кислоте (при нагревании):

Осадок 4
$FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$, $BiPO_4$, следы $Pb_3(PO_4)_2$ (осадок 4 растворяют в H_2SO_4 и анализируют обычным способом)

Раствор 4
Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, HPO_4^{--} и $H_2PO_4^-$ (раствор 4 анализируют обычным способом)

Разложение аммиакатов и осаждение карбонатов III группы. К раствору 3 прибавляют 2 н. раствор H_2SO_4 до полного разложения аммиакатов (pH 1—2). Полученный раствор 5 делят на две порции. Первую порцию раствора 5 обрабатывают при кипячении Na_2CO_3 до полного удаления NH_3 (осадок 5); в центрифугате открывают K^+ (раствор 6). Другую порцию раствора 5 обрабатывают K_2CO_3 (осадок 5а); в центрифугате открывают Na^+ (раствор 6а):

Осадок 5 и 5а
Карбонаты и гидроокиси катионов III группы

Раствор 6 и 6а
$K^+(Na^+)$, CO_3^{--}

Осадок 5 растворяют в хлористоводородной кислоте и анализируют, как указано в сероводородном методе.

Общая схема аммиачно-фосфатного бессероводородного метода анализа катионов представлена в табл. 26.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АНИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ АНИОНОВ

ГЛАВА X

РАЗДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ НА ГРУППЫ. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 1. Аналитическая классификация анионов

Общепринятой аналитической классификации анионов не существует. Деление анионов по группам основано на их отношении к различным реактивам: к растворам солей бария, стронция, кальция, магния, серебра, свинца и других, к кислотам, окислителям, восстановителям и т. п. С этими реактивами анионы образуют малорастворимые осадки, газообразные вещества и характерно окрашенные соединения.

Предложенные различными авторами системы классификации анионов, как правило, весьма сложны, труднозапоминаемы и не всегда позволяют провести резкое разграничение между отдельными группами анионов. Ниже приводится наиболее простая, легкозапоминаемая и четкая классификация анионов.

Классификация анионов, основанная на растворимости солей бария. В настоящей книге все анионы подразделяются на две аналитические группы.

К первой группе относятся анионы, образующие растворимые в воде соли бария: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{--}, CNO^-, Se^{--}, Te^{--}, $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{--}$, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, BrO_3^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, $HCOO^-$, MnO_4^{--}, MnO_4^-. Анионы первой группы не осаждаются ионами бария.

Ко второй группе относятся анионы, образующие малорастворимые в воде соли бария: F^-, VO_3^-, BO_2^-, CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--}, $S_2O_8^{--}$, SiO_3^{--}, CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, MoO_4^{--}, WO_4^{--}, GeO_3^{--}, PO_3^-, $P_2O_7^{---}$, PO_4^{---}, AsO_3^{---}, AsO_4^{---}, IO_3^-, IO_4^-, $C_4H_4O_6^{--}$, $[SiF_6]^{--}$, SeO_3^{--}, SeO_4^{--}, TeO_3^{--}, TeO_4^{--}.

§ 2. Групповые реактивы на анионы

Реактивы, дающие возможность определять принадлежность исследуемых анионов к определенной аналитической группе и отделять одну группу анионов от другой, по своему характеру действия можно классифицировать следующим образом.

1. Групповые реактивы, осаждающие определенные анионы в виде малорастворимых соединений. Например:

а) *Растворимые соли бария*, а также гидроокись бария, образующие малорастворимые соли с анионами II аналитической группы (см. выше).

б) *Нитрат серебра*, образующий малорастворимые соли с анионами: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{--}, Se^{--}, Te^{--}, $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{--}$, VO_3^-,

BO_2^-, CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SiO_3^{--}, CrO_4^{--}, MoO_4^{--}, WO_4^{--}, PO_4^{---}, AsO_3^{---}, AsO_4^{---}, IO_3^-, $C_4H_4O_6^{--}$.

в) *Растворимые соли свинца*, образующие малорастворимые соединения с анионами: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, S^{--}, Se^{--}, Te^{--}, $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{----}$, VO_3^-, BO_2^-, CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--}, SiO_3^{--}, CrO_4^{--}, WO_4^{--}, PO_4^{---}, AsO_3^{---}, AsO_4^{---}, GeO_4^{--}, IO_3^-, SeO_3^{--}, SeO_4^{--}, TeO_3^{--}, TeO_4^{--}.

г) *Магнезиальная смесь* ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$), образующая малорастворимые соединения с анионами: F^-, SiO_3^{--}, PO_4^{---}, AsO_4^{---}, WO_4^{--} и т. д.

2. Групповые реактивы, окисляющие анионы-восстановители.

а) *Перманганат калия*, обесцвечивающийся в сернокислом растворе при действии следующих анионов-восстановителей: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{--}, Se^{--}, Te^{--}, $[Fe(CN)_6]^{----}$, NO_2^-, $C_2O_4^{--}$, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, AsO_3^{---}, SeO_3^{--}, TeO_3^{--}.

б) *Раствор иода*, обесцвечивающийся следующими анионами-восстановителями: S^{--}, Se^{--}, Te^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, AsO_3^{---}, SeO_3^{--}, TeO_3^{--}.

3. Групповые реактивы, восстанавливающие анионы-окислители. Например, иодистоводородная кислота (или иодид калия в кислом растворе), восстанавливающая с образованием элементарного иода следующие анионы-окислители: NO_2^-, BrO_3^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, $S_2O_8^{--}$, IO_3^-, IO_4^-, CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, AsO_4^{---}, VO_3^-, MnO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{---}$.

4. Групповые реактивы, позволяющие проводить пробы на анионы летучих кислот. Например, разбавленная хлористоводородная кислота, разлагающая соли летучих кислот с образованием свободных кислот (H_2CO_3, H_2SO_3, HNO_2, H_2S, HCN, HClO, CH_3COOH).

5. Групповые реактивы, разлагающие анионы и их соли с образованием более простых продуктов реакций. Например, концентрированная серная кислота, разлагающая многие анионы не только летучих, но и нелетучих кислот с образованием твердых (S, I_2), жидких (ClO_2, Br_2) или газообразных (CO, CO_2, ClO_2, NO, SO_2) продуктов реакций (см. ниже).

§ 3. Классификация методов анализа анионов

Существующие методы анализа анионов можно разделить на три основные группы.

1. Систематические методы, основанные, подобно классическому сероводородному методу анализа катионов, на делении анионов на группы, осаждаемые последовательно определенными групповыми реактивами. При этом анализ ведется из одной порции исследуемого раствора.

Систематические методы анализа анионов применяют для исследования несложных смесей. Для систематического анализа более сложных смесей анионов число последовательно проводимых операций сильно возрастает. В связи с этим возрастает степень загрязнения анализируемого раствора посторонними примесями за счет добавления все новых реактивов, и обнаружение анионов к концу анализа становится весьма затруднительным.

Схемы методов таких анализов громоздки и сложны и не находят поэтому широкого применения на практике.

2. Дробные методы анализа, основанные на открытии анионов из отдельных порций исследуемого раствора, успешно применяют для анализа смесей, не содержащих мешающих друг другу анионов. Более

сложные смеси вызывают необходимость предварительного их разделения на отдельные группы.

3. Полусистематические методы анализа основаны на делении анионов на группы, но анализ исследуемого раствора проводят не из одной, а из нескольких порций.

Полусистематические методы анализа дают возможность использовать преимущества систематических и дробных методов анализа. Отделение одних групп анионов от других при помощи групповых реактивов дает возможность отделить мешающие друг другу анионы, а использование дробного метода позволяет сократить число последовательных аналитических операций. В этом случае групповые реактивы используются не только для разделения анионов, но и для обнаружения данной группы анионов.

При анализе анионов нет надобности разделять их в каждом отдельном случае. Чаще всего в зависимости от предварительных испытаний, предшествующих методу анализа и позволяющих с некоторой степенью достоверности установить наличие или отсутствие тех или иных анионов, многие анионы при совместном присутствии могут быть обнаружены дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

ГЛАВА XI

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, NO_2^-, S^{--}, CH_3COO^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{=-}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$, BrO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-, (Se^{--}, Te^{--})

§ 1. Характеристика первой группы анионов

Бариевые соли анионов I аналитической группы растворимы в воде. Анионы первой группы подразделяют на три подгруппы:

1) анионы, соли серебра и цинка которых нерастворимы в воде: S^{--}, Se^{--}, Te^{--}, $[Fe(CN)_6]^{=-}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$;

2) анионы, соли серебра которых нерастворимы в азотной кислоте: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-;

3) анионы, соли серебра и цинка которых растворимы в воде: NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, BrO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-.

§ 2. Реакции анионов первой группы

Действие солей бария. Анионы I группы не осаждаются растворимыми солями бария (в отличие от анионов II группы).

Действие солей серебра. Растворимые соли серебра образуют белые творожистые осадки с анионами: Cl^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{=-}$, желтоватый творожистый осадок с I^- и с Br^-, оранжевый с $[Fe(CN)_6]^{---}$, черный с S^{--}.

Остальные анионы I группы не осаждаются ионами серебра из разбавленных растворов. Однако из концентрированных растворов нитритов, ацетатов, и броматов осаждаются белые кристаллические осадки $AgNO_2$, CH_3COOAg, $AgBrO_3$, которые легко растворяются в воде. Не образуют осадков с Ag^+ лишь соли HNO_3, $HClO_3$ и $HClO_4$.

Действие серной кислоты. Разбавленная H_2SO_4 не оказывает заметного действия на соли хлористоводородной, бромистоводородной, иодистоводородной, железосинеродистой, роданистоводородной, хлорной и азотной кислот. Соли азотистой кислоты при действии разбавленной серной кислоты разлагаются с образованием бурых паров NO_2:

$$NO_2^- + H^+ \longrightarrow \mathbf{HNO_2}$$

$$3HNO_2 \longrightarrow H_2O + \mathbf{2NO\uparrow} + H^+ + NO_3^-$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow \mathbf{2NO_2\uparrow}$$

Сульфиды разлагаются разбавленной серной кислотой с образованием сероводорода; соли уксусной кислоты — с выделением свободной уксусной кислоты; цианиды и гексацианоферраты — с выделением HCN (*сильный яд! работать под тягой!*); броматы — с выделением Br_2 и O_2; хлораты — с образованием $HClO_3$.

Концентрированная H_2SO_4 энергично реагирует с растворами солей, а еще лучше с сухими солями кислот, образованных анионами I группы.

Например, на холоду почти все (а при нагревании — все) соли хлористоводородной кислоты (хлориды) разлагаются концентрированной серной кислотой. При этом образуется бесцветный хлористый водород:

$$H^+ + Cl^- \longrightarrow \mathbf{HCl}\uparrow$$

который, соприкасаясь с содержащим водяные пары воздухом, образует туман хлористоводородной кислоты, легко распознаваемой по покраснению синей лакмусовой бумаги, смоченной водой, или по образованию белого «дыма» в присутствии аммиака.

При нагревании солей бромистоводородной кислоты (бромидов) с H_2SO_4 образуются бромистый водород и бром; при этом серная кислота восстанавливается до SO_2:

$$2HBr + H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2O + \mathbf{Br_2}\uparrow + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

$$\left.\begin{array}{l} 2Br^- - 2e \longrightarrow Br_2 \\ H_2SO_4 + 2e + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O + SO_2 \end{array}\right| \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$$

Выделяющийся бром можно обнаружить по бурому цвету паров и по посинению крахмальной бумаги, пропитанной раствором иодида калия.

Соли иодистоводородной кислоты (иодиды) окисляются уже на холоду с выделением свободного иода:

$$2HI + H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2O + \downarrow\mathbf{I_2} + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

При избытке иодистоводородной кислоты реакция сопровождается также выделением сероводорода:

$$8HI + H_2SO_4 \longrightarrow \downarrow\mathbf{4I_2} + \mathbf{H_2S}\uparrow + 4H_2O$$

$$\left.\begin{array}{l} 2I - 2e \longrightarrow I_2 \\ H_2SO_4 + 8e + 8H^+ \longrightarrow H_2S + 4H_2O \end{array}\right| \begin{array}{l} 4 \\ 1 \end{array}$$

Свободный иод можно обнаружить по образованию фиолетовых паров или по посинению крахмальной бумаги.

Все соли азотной кислоты (нитраты) разлагаются с образованием бурых паров двуокиси азота:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

$$4HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \mathbf{4NO_2}\uparrow + 2H_2O + \mathbf{O_2}\uparrow$$

На соли азотистой кислоты (нитриты) концентрированная серная кислота действует так же, как и разбавленная.

При действии концентрированной H_2SO_4 на сульфиды они разлагаются с выделением H_2S, SO_2 и элементарной серы:

$$FeS + 2H_2SO_4 \longrightarrow Fe(HSO_4)_2 + \mathbf{H_2S}\uparrow$$

$$CdS + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cd(HSO_4)_2 + \downarrow\mathbf{S} + \mathbf{SO_2}\uparrow + 2H_2O$$

При продолжительном нагревании выделившаяся сера может окисляться в двуокись серы:

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow \mathbf{3SO_2}\uparrow + 2H_2O$$

Соли уксусной кислоты (ацетаты) разлагаются, выделяя уксусную кислоту.

Цианиды, как простые, так и комплексные, разлагаются серной кислотой с образованием окиси углерода и солей аммония:

$$Me(CN)_2 + 4H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow Me(HSO_4)_2 + 2NH_4HSO_4 + \mathbf{2CO}\uparrow$$

С концентрированной H_2SO_4 роданиды реагируют бурно с выделением паров и газов (CO_2, SO_2, COS, CS_2 и др.), а хлораты разлагаются с выделением желто-зеленого газа ClO_2, который взрывается при нагревании (*защитные очки!*):

$$2KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2HClO_3$$
$$3HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + 2ClO_2\uparrow + H_2O$$

Броматы разлагаются с образованием кислорода и брома.

С концентрированной H_2SO_4 не реагируют лишь перхлораты.

Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители при соответствующих условиях окисляют анионы Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, S^{--}, SCN^-, CN^- и $[Fe(CN)_6]^{--}$, а сильные восстановители восстанавливают анионы NO_3^-, NO_2^-, BrO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-.

Относительно устойчив к действию окислителей и восстановителей CH_3COO^-.

В зависимости от условий проведения реакций окисления — восстановления и применяемых окислителей и восстановителей анионы могут претерпевать различные превращения. Например, Cl^- можно окислить до Cl_2, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-. Наиболее часто приходится сталкиваться с окислением хлорид-ионов в Cl_2.

Бромид-ионы окисляются главным образом до Br_2 и BrO_3^-; иодид-ионы до I_2 и IO_3^-; нитрит-ионы до NO_3^-; сульфид-ионы до S, SO_2, SO_4^{--}; CN^- до $(CN)_2$, CNO^-; SCN^- до CO, COS, CO_2, $(SCN)_2$; $[Fe(CN)_6]^{--}$ окисляется до $[Fe(CN)_6]^{---}$.

Ионы NO_3^- способны восстанавливаться до NO_2, NO, N_2, NH_3, NH_3H^+, HNO_2, NH_2OH, N_2H_4, NOCl. Ионы NO_2^- до NO, N_2, NH_3; ClO_3^- восстанавливается до Cl^-; BrO_3^- до Br^-; ClO_4^- до Cl^-; $[Fe(CN)_6]^{---}$ до $[Fe(CN)_6]^{--}$.

Указанное выше поведение анионов в отношении окислителей и восстановителей находится в полном соответствии с электронным строением атомов (Cl, Br, I, S, Se, Te, N, C), образующих рассматриваемые анионы.

Например, атомы хлора, брома и иода (и фтора см. ниже), как известно, отличаются от всех других химических элеменсов наличием семи электронов во внешнем электронном слое: F — $2s^22p^5$, Cl — $3s^23p^5$, Br — $4s^24p^5$, I — $5s^25p^5$. Поэтому свободные галогены являются окислителями, так как они легко присоединяют чужие электроны до заполнения внешнего *p*-подуровня, так чтобы внешний слой оказался подобен внешнему слою ns^2np^6 инертного газа.

В отличие от фтора, ионы которого неизменно несут по одному отрицательному заряду, другие галогены могут также проявлять нечетную положительную степень окисления +I, +III, +V, +VII. Это объясняется тем, что хлор, бром и иод имеют незаполненный подуровень *d*, в котором возможно разъединение спаренных электронов. Каждое разъединение двух спаренных электронов приводит к увеличению валентности на две единицы. Поэтому, например, известны соединения хлора в таких степенях окисления: —I в хлоридах (KCl), +I в гипохлоритах (KClO), +III в хлоритах ($KClO_2$), +V в хлоратах ($KClO_3$) и +VII в перхлоратах ($KClO_4$).

Анионы, соответствующие низшим степеням окисления, способны при действии сильных окислителей окисляться в соединения высших степеней окисления. Анионы соединений высших степеней окисления способны при действии восстановителей восстанавливаться в соединения низших степеней окисления.

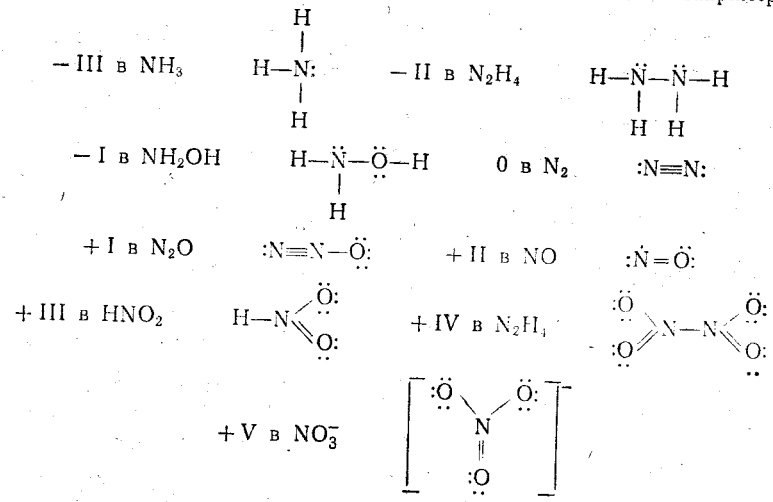
Аналогичным образом объясняются окислительно-восстановительные свойства атомов других элементов, образующих анионы I группы.

Напомним, что S, Se, Te отличаются следующей конфигурацией внешнего электронного слоя ns^2np^4 и способны восстанавливаться в S^{--}, Se^{--}, Te^{--}, приобретая по 2 электрона до завершения внешней *p*-оболочки. Они также окисляются с образованием: SO_2, SO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, H_2SeO_3, H_2SeO_4, H_2TeO_4(H_6TeO_6) и т. п.

Атомы азота характеризуются следующей электронной структурой: $1s^22s^22p^3$. Три электрона, находящихся на *p*-оболочке, не спарены, и потому азот может образовывать

три ковалентные связи. В случае потери атомом азота одного электрона остающиеся 4 электрона могут образовывать четыре ковалентные связи.

В соответствии с положением в периодической системе Д. И. Менделеева азот образует соединения различных степеней окисления от —III до +V. Например



Примечание. Пара точек, расположенных между символами элементов, соответствует одной химической связи, т. е. одному штриху в обычном способе изображения структурных формул.

Приведем примеры реакций окисления — восстановления, протекающих в присутствии NO_3^--ионов.

Окисление металлов и сплавов

$$6NO_3^- + (Sn + Pb) + 8H^+ \longrightarrow \downarrow \mathbf{H_2SnO_3} + Pb^{++} + 6NO_2 + 3H_2O \quad (а)$$

Сплав

$$\left.\begin{array}{l} Sn - 4e + 3H_2O \longrightarrow H_2SnO_3 + 4H^+ \\ Pb - 2e \longrightarrow Pb^{++} \end{array}\right\} \Big| 1$$

$$NO_3^- + e + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \;\Big|\; 6$$

(В концентрированной HNO_3)

$$NO_3^- + 3Ag + 4H^+ \longrightarrow \mathbf{NO}\uparrow + 3Ag^+ + 2H_2O \quad (б)$$

$$Ag - e \longrightarrow Ag^+ \;\Big|\; 3$$

$$NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \;\Big|\; 1$$

(В умеренно разбавленной HNO_3)

$$2NO_3^- + 4Mg + 10H^+ \longrightarrow \mathbf{N_2O}\uparrow + 4Mg^{++} + 5H_2O \quad (в)$$

$$Mg - 2e \longrightarrow Mg^{++} \;\Big|\; 4$$

$$2NO_3^- + 8e + 10H^+ \longrightarrow N_2O + 5H_2O \;\Big|\; 1$$

(В разбавленной HNO_3)

$$NO_3^- + 3Mg + 8H^+ \longrightarrow 3Mg^{++} + \mathbf{NH_2OH \cdot H^+} + 2H_2O \quad (г)$$

$$Mg - 2e \longrightarrow Mg^{++} \;\Big|\; 3$$

$$NO_3^- + 6e + 8H^+ \longrightarrow NH_2OH \cdot H^+ + 2H_2O \;\Big|\; 1$$

(В сильно разбавленной HNO_3)

При добавлении щелочи к продуктам реакции

$$Mg^{++} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2; \quad NH_2OH \cdot H^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{NH_2OH} + H_2O$$

$$2NO_3^- + 7Mg + 17H^+ \longrightarrow \mathbf{N_2H_4 \cdot H^+} + 7Mg^{++} + 6H_2O \quad (д)$$

$$Mg - 2e \longrightarrow Mg^{++} \;\Big|\; 7$$

$$2NO_3^- + 14e + 17H^+ \longrightarrow N_2H_4 \cdot H^+ + 6H_2O \;\Big|\; 1$$

(В сильно разбавленной HNO_3)

При добавлении щелочи к продуктам реакции

$$Mg^{++} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2; \quad N_2H_4 \cdot H^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{N_2H_4} + H_2O$$

$$NO_3^- + 4Mg + 10H^+ \longrightarrow \mathbf{NH_3H^+} + 4Mg^{++} + 3H_2O$$

$$\begin{array}{l} Mg - 2e \longrightarrow Mg^{++} \\ NO_3^- + 8e + 10H^+ \longrightarrow NH_3 \cdot H^+ + 3H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 4 \\ 1 \end{array}$$ (В сильно разбавленной HNO_3) (е)

При добавлении щелочи к продуктам реакции

$$Mg^{++} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2; \quad NH_3 \cdot H^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{NH_3} + H_2O$$

Окисление неметаллов

$$3P + 5NO_3^- + 2H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + \mathbf{5NO\uparrow} + 5H^+ \quad (а)$$

$$\begin{array}{l} P - 5e + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5H^+ \\ NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 3 \\ 5 \end{array}$$ (В разбавленной HNO_3)

$$S + 6NO_3^- + 6H^+ \longrightarrow H_2SO_4 + \mathbf{6NO_2} + 2H_2O \quad (б)$$

$$\begin{array}{l} S - 6e + 4H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 6H^+ \\ NO_3^- + e + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 1 \\ 6 \end{array}$$ (В концентрированной HNO_3)

Окисление ионов металлов

$$3Sn^{++} + 2NO_3^- + 5H_2O \longrightarrow \mathbf{\downarrow 3H_2SnO_3} + \mathbf{2NO\uparrow} + 4H^+ \quad (а)$$

$$\begin{array}{l} Sn^{++} - 2e + 3H_2O \longrightarrow H_2SnO_3 + 4H^+ \\ NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 3 \\ 2 \end{array}$$ (В умеренно разбавленной HNO_3)

$$3VO^{++} + NO_3^- + H_2O \longrightarrow 3VO_2^+ + \mathbf{NO\uparrow} + 2H^+ \quad (б)$$

$$\begin{array}{l} VO^{++} - e + H_2O \longrightarrow VO_2^+ + 2H^+ \\ NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 3 \\ 1 \end{array}$$ (В умеренно разбавленной HNO_3)

Окисление ионов неметаллов

$$3H_2S + 2NO_3^- + 2H^+ \longrightarrow \mathbf{\downarrow 3S} + \mathbf{2NO\uparrow} + 4H_2O \quad (а)$$

$$\begin{array}{l} H_2S - 2e \longrightarrow S + 2H^+ \\ NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 3 \\ 2 \end{array}$$ (В умеренно разбавленной HNO_3)

$$H_2S + 8NO_3^- + 6H^+ \longrightarrow SO_4^{--} + \mathbf{8NO_2} + 4H_2O \quad (б)$$

$$\begin{array}{l} H_2S - 8e + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 10H^+ \\ NO_3^- + e + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 1 \\ 8 \end{array}$$ (В концентрированной HNO_3)

$$3SCN^- + 8NO_3^- + 2H_2O + 8H^+ \longrightarrow 3SO_4^{--} + \mathbf{3CO_2\uparrow} + 3NH_4^+ + \mathbf{8NO\uparrow} \quad (в)$$

$$\begin{array}{l} SCN^- - 8e + 6H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + CO_2 + NH_4^+ + 8H^+ \\ NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 3 \\ 8 \end{array}$$ (В умеренно разбавленной HNO_3)

$$6Br^- + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow \mathbf{3Br_2\uparrow} + \mathbf{2NO\uparrow} + 4H_2O \quad (г)$$

$$\begin{array}{l} 2Br^- - 2e \longrightarrow Br_2 \\ NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 3 \\ 2 \end{array}$$ (В умеренно разбавленной HNO_3)

Нетрудно заметить, что все представленные выше уравнения реакций в ионной форме являются результатом суммирования полуреакций окисления — восстановления.

На другие восстановители при определенных условиях азотная кислота и нитраты действуют аналогично. Степень восстановления нитратов зависит от концентрации реагирующих веществ, численного значения окислительно-восстановительных потенциалов и других факторов. Например, концентрированная азотная кислота восстанавливается до двуокиси азота; умеренно разбавленная HNO_3 восстанавливается до окиси азота; сильно разбавленная кислота может восстановиться до NH_4^+.

§ 3. Обнаружение Cl^--ионов

Свойства хлоридов. Соли хлористоводородной кислоты (хлориды), образованные катионами сильных оснований, в водных растворах имеют нейтральную реакцию; соли слабых оснований — кислую.

Хлориды тяжелых металлов при гидролизе образуют осадки гидроокисей, оксихлоридов и хлорокисей. Для подавления гидролиза к растворам указанных солей приливают хлористоводородную кислоту.

Анион хлористоводородной кислоты бесцветен. Окрашенные соли образуются только с окрашенными катионами. Некоторые хлориды образуют окрашенные в различные цвета гидраты, например: $CoCl_2 \cdot H_2O$ — сине-фиолетовый, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ — розово-фиолетовый, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ — розовый и др.

При полном гидролизе хлоридов таких элементов, как As, Sb, P (например, $AsCl_3$, $AsCl_5$, $SbCl_5$, PCl_3 и PCl_5, которые в отличие от солей называют *хлорангидридами*), образуются две кислоты: галогеноводородная и кислородсодержащая:

$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

Хлориды высоковалентных элементов, обладающих свойствами окислителей, неустойчивы. Они разлагаются с выделением свободного хлора, например:

$$MnCl_4 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow$$

Нагревание способствует такому разложению.

Хлориды благородных металлов разлагаются при прокаливании с образованием металла и свободного хлора:

$$PtCl_4 \longrightarrow Pt + 2Cl_2\uparrow$$

Хлористоводородная кислота и ее соли в кислой среде являются восстановителями и способны окисляться сильными окислителями с выделением элементарного хлора:

$$2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2$$

Хлориды способны связывать некоторые ионы в комплексы, например:

$$PtCl_4 + 2Cl^- \longrightarrow [PtCl_6]^{--}; \qquad AgCl + 2Cl^- \rightleftarrows [AgCl_3]^{--}$$

Этим объясняется растворимость некоторых обычно нерастворимых в воде и азотной кислоте хлоридов в избытке осаждающего их реактива (соляной кислоты или хлоридов) и в царской водке.

Большинство хлоридов растворимо в воде. Малорастворимыми являются хлориды серебра, закисной ртути, свинца и меди (I).

Реакция окисления хлористоводородной кислоты и хлоридов до элементарного хлора. Поместите в пробирку 5 капель раствора, содержащего Cl^-, добавьте 5 капель концентрированного раствора $KMnO_4$, 5 капель концентрированной H_2SO_4 и нагрейте (*под тягой!*). При этом наблюдается частичное или полное обесцвечивание раствора $KMnO_4$ и выделение газообразного хлора, который обнаруживают с помощью иодокрахмальной бумаги (синее окрашивание), анилина (красно-фиолетовое окрашивание), смеси фенола с анилином (синее окрашивание), смеси флюоресцеина с KBr (розовое окрашивание) и т. д. Хлор обладает характерным запахом.

Реакция протекает согласно уравнению:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{++} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

$$2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2 \quad | \; 5$$

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O \quad | \; 2$$

Для обнаружения выделяющегося Cl_2 поднесите к отверстию пробирки влажную иодокрахмальную бумагу. В присутствии хлора появляется синее окрашивание вследствие выделения элементарного иода:

$$2KI + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + \downarrow I_2$$

Окисляющее действие на HCl оказывают манганиты, манганаты, перманганаты, двуокиси марганца и свинца, хромовый ангидрид, хлорноватистая, хлорноватая, азотная кислоты и т. п.

Условия проведения реакций. 1. Все реакции окисления Cl^- протекают в сильнокислой среде. Если окисляется сама хлористоводородная кислота, то берут ее избыток. Если окислению подвергаются хлориды, то для подкисления раствора можно использовать серную кислоту. В нейтральной среде окисление хлоридов не происходит; в щелочной среде свободный хлор не выделяется, так как при $pH > 7$ он легко вступает в реакцию диспропорционирования с образованием смеси хлоридов и гипохлоритов:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightleftarrows ClO^- + Cl^- + H_2O$$

2. В качестве окислителя удобно пользоваться перманганатом калия, который обесцвечивается в присутствии Cl^-, вследствие чего реакция становится более наглядной.

3. Нагревание способствует реакции окисления — восстановления.

4. В концентрированных растворах окисление — восстановление протекает энергичней.

5. Сильные восстановители, легче окисляющиеся, чем Cl^-, препятствуют окислению хлоридов.

6. *Реакцию следует проводить под тягой*, так как хлор является отравляющим веществом.

Реакция с бихроматом калия. Поместите в пробирку, предварительно растерев в фарфоровой ступке, 25—50 *мг* твердого NaCl и равное количество $K_2Cr_2O_7$. Прибавьте не более 5—10 *капель* концентрированной H_2SO_4 и осторожно нагрейте.

В присутствии хлоридов образуется летучее соединение хрома — хлористый хромил CrO_2Cl_2:

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2CrO_2Cl_2 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Для улавливания выделяющихся красно-бурых паров хлористого хромила в реакционную пробирку опустите стеклянную палочку с шариком, смоченным раствором едкого натра. Стеклянную палочку в

пробирке нужно держать высоко над жидкостью, а не опускать ее в раствор. Выделяющиеся пары хлористого хромила поглощаются раствором едкого натра. После окончания реакции выньте палочку из пробирки, поместите ее в чистую пробирку и ополосните дистиллированной водой, полученный раствор подкислите серной или уксусной кислотой и откройте в нем $Cr_2O_7^{--}$ (см. гл. VI, § 6). Обнаружение $Cr_2O_7^{--}$ является косвенным доказательством наличия Cl^-.

Хлористый хромил легко подвергается гидролизу. При поглощении его раствором щелочи гидролиз хлористого хромила протекает согласно уравнению:

$$CrO_2Cl_2 + 4OH^- \longrightarrow CrO_4^{--} + 2Cl^- + 2H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Разбавленные растворы анализируемого вещества следует предварительно сконцентрировать осторожным выпариванием на водяной бане. При сильном нагревании легко возгоняющиеся хлориды могут улетучиться.

2. Кислые растворы предварительно нейтрализуют, чтобы избежать потерь HCl при выпаривании. Сама хлористоводородная кислота при нагревании с $K_2Cr_2O_7$ окисляется до Cl_2.

3. При увеличении соотношения бихромата по сравнению с хлоридом наступает реакция образования свободного хлора:

$$K_2Cr_2O_7 + 6NaCl + 7H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3Cl_2 + 7H_2O$$

Выделение хлора приводит к уменьшению чувствительности реакции.

4. Бромиды и иодиды не мешают проведению реакции, выделяя при аналогичных условиях свободный бром и иод, которые улетучиваются вместе с CrO_2Cl_2, но тотчас обесцвечиваются в щелочном растворе.

5. Малорастворимые хлориды серебра, ртути и свинца, а также хлориды олова и сурьмы не дают отчетливую реакцию образования хлористого хромила при взаимодействии с $K_2Cr_2O_7$.

6. Проведению реакции мешают фториды, образующие CrO_2F_2, а также большие количества восстановителей и окислителей.

Реакция с нитратом серебра. К нескольким каплям испытуемого раствора добавьте по нескольку капель азотной кислоты и раствора $AgNO_3$. Выпадает белый осадок AgCl, который растворяется в растворах аммиака, $(NH_4)_2CO_3$, KCN, $Na_2S_2O_3$ с образованием комплексных ионов.

Чтобы отличить хлорид серебра от бромида серебра (частично также растворимого в растворе аммиака NH_3), для растворения осадка применяют различные буферные смеси, содержащие аммиак. В этих смесях AgI и AgBr не растворяются, но растворяется AgCl. Одной из таких смесей является раствор, содержащий 0,25 *М* NH_4OH, 0,01 *М* $AgNO_3$ и 0,25 *М* KNO_3.

Если полученный раствор подкислить разбавленной HNO_3, то аммиачные комплексные ионы разрушаются вследствие образования более прочных NH_4^+-ионов и снова выпадает осадок AgCl.

Хлорид серебра реагирует с гексацианоферратом (II) калия:

$$4AgCl + [Fe(CN)_6]^{----} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ag_4[Fe(CN)_6]} + 4Cl^-$$

а) При обработке тщательно отмытого от избытка гексацианоферрата (II) калия полученного белого осадка $Ag_4[Fe(CN)_6]$ каплей концентрированной HNO_3 он превращается в оранжевый осадок $Ag_3[Fe(CN)_6]$:

$$3Ag_4[Fe(CN)_6] + 4H^+ + NO_3^- \longrightarrow 3Ag^+ + \mathbf{NO}\uparrow + \downarrow 3Ag_3[Fe(CN)_6] + 2H_2O$$

б) При обработке тщательно отмытого от избытка гексацианоферрата (II) калия полученного белого осадка $Ag_4[Fe(CN)_6]$ каплей раствора $FeCl_3$ образуется берлинская лазурь и осадок окрашивается в синий цвет:

$$3Ag_4[Fe(CN)_6] + 4Fe^{+++} + 12Cl^- \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + \downarrow 12AgCl$$

Другие галогениды серебра реагируют аналогичным образом.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение ведут в азотнокислой среде.

2. Осадок AgCl тщательно промывают от посторонних примесей.

3. Буферную смесь прибавляют по каплям, не стремясь полностью растворить осадок, а добиваясь лишь получения нескольких капель раствора, достаточных для обнаружения в них Cl^-.

4. CN^- и SCN^- мешают этой реакции, так как образуют с Ag^+ аналогичные осадки.

Осаждение хлорида серебра в присутствии некоторых других ионов, осаждаемых нитратом серебра. Другой реакцией, позволяющей обнаруживать Cl^--ионы, в присутствии Br^-, I^-, CN^- и SCN^-, также осаждаемых $AgNO_3$, является описываемая ниже реакция с нитратом серебра, протекающая в уксуснокислом растворе 8-оксихинолина и перекиси водорода, к которой предварительно добавляют разбавленную уксусную кислоту (2 : 1).

В отличие от бромидов и иодидов, окисляемых перекисью водорода в уксуснокислом растворе до элементарного брома и иода, хлориды не окисляются в тех же условиях. Если окисление проводить в присутствии 8-оксихинолина, то бром и иод образуют с ним бром- и иодпроизводные. Поэтому Br^- и I^- уже не реагируют с $AgNO_3$, а Cl^- дает с $AgNO_3$ осадок AgCl. Если при этом в растворе имеется SCN^-, то он окисляется при нагревании перекисью водорода и не дает осадка AgSCN. Цианиды разлагаются уксусной кислотой с образованием летучей HCN, поэтому они также не мешают обнаружению Cl^-.

Реакцию проводят следующим образом. 1 каплю испытуемого раствора смешивают с 1 каплей уксуснокислого раствора 8-оксихинолина, 1 каплей уксуснокислого раствора H_2O_2 с 1 каплей HNO_3 и нагревают около 4 *мин.* Затем добавляют к смеси 1 каплю раствора $AgNO_3$. В присутствии хлоридов в зависимости от их концентрации появляется либо белый осадок, либо муть (холостой опыт!).

§ 4. Обнаружение Br^--ионов

Свойства бромидов. Соли бромистоводородной кислоты, образованные катионами сильных оснований, в водных растворах имеют нейтральную реакцию; соли, образованные катионами слабых оснований, имеют кислую реакцию. Среди солей бромистоводородной кислоты нерастворимыми в воде являются: AgBr, $PbBr_2$, Hg_2Br_2, CuBr.

В кислой среде бромиды и сама бромистоводородная кислота являются восстановителями:

$$2Br^- - 2e \longrightarrow Br_2$$

Они легче окисляются, чем хлориды и хлористоводородная кислота.

Для окисления бромистоводородной кислоты и бромидов применяют те же окислители, что и для HCl. Кроме того, бромиды окисляются концентрированной серной кислотой и хлорной водой (в отличие от хлорид-ионов, не окисляющихся этими окислителями).

Окисление HBr хлорной водой протекает согласно уравнению:

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + \mathbf{Br_2}\uparrow \text{ (красно-бурый)}$$

При избытке хлора

$$Br_2 + Cl_2 \longrightarrow \mathbf{2BrCl}\uparrow \text{ (желтоватый)}$$

Хлор окисляет при нагревании даже нерастворимые бромиды.

Бромиды окисляются броматами в кислой среде до элементарного брома:

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2\uparrow + 3H_2O$$

Анион бромистоводородной кислоты бесцветен. Ее соли, за исключением солей окрашенных катионов, бесцветны или слегка окрашены в желтый цвет, безводный $CuBr_2$ — черного цвета.

Реакция окисления бромистоводородной кислоты и бромидов хлорной водой до элементарного брома. Поместите в пробирку 5 капель раствора KBr, 1—2 капли разбавленной H_2SO_4, 0,5 *мл* бензола и 2—3 капли хлорной воды. Встряхните пробирку. В присутствии Br^- слой бензола окрашивается в желто-бурый цвет.

Реакцию можно проводить в присутствии других органических растворителей (хлороформа, сероуглерода, четыреххлористого углерода, бензина, эфира и т. п.), извлекающих выделившийся бром. При этом слой органического растворителя в присутствии брома окрашивается в желтый, красный или бурый цвета в зависимости от концентрации брома и характера избранного растворителя.

Реакция применима для открытия ионов Br^- в присутствии Cl^-- и I^--ионов.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию можно проводить в нейтральной среде; подкисление раствора способствует окислению; в щелочной среде реакцию проводить нельзя, так как свободный бром со щелочами образует бромиды и гипобромиты.

2. Хлорную воду следует приливать по каплям. Слишком большой избыток хлорной воды вреден, так как свободный бром с избытком хлора образует соединение BrCl (желтоватого цвета).

3. Сильные восстановители, окисляющиеся хлорной водой, мешают реакции.

4. При наличии в анализируемом растворе иодидов, являющихся более сильными восстановителями по сравнению с бромидами, образуется свободный иод, окрашивающий органический растворитель в красно-фиолетовый цвет, маскирующий окраску, вызываемую бромом. В таких случаях продолжают приливать хлорную воду и взбалтывают смесь. При этом иодиды и выделившийся иод окисляются в бесцветную иодноватую кислоту HIO_3, и окраска слоя органического растворителя может быть обусловлена лишь присутствием брома или хлорида брома.

5. Малорастворимые бромиды окисляются хлорной водой в более жестких условиях.

Реакция с фуксинсернистой кислотой. Анализируемый раствор поместите на часовое стекло и добавьте 5 капель 25%-ного водного раствора хромового ангидрида. При этом уже на холоду происходит окисление бромидов:

$$6Br^- + 2CrO_3 + 12H^+ \longrightarrow 3Br_2\uparrow + 2Cr^{+++} + 6H_2O$$

На другое часовое стекло прикрепите влажную фильтровальную бумагу, смоченную раствором фуксина, который обесцвечен сернистой кислотой, получаемой при взаимодействии $NaHSO_3$ с HCl. Накройте этим часовым стеклом с укрепленной на нем бумагой часовое стекло с анализируемым раствором.

Реакция основана на получении сине-фиолетового окрашивания при взаимодействии паров элементарного брома с фуксинсернистой кислотой.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при комнатной температуре, так как при нагревании даже на водяной бане в присутствии ионов хлора образуется хлористый хромил, также окрашивающий фуксинсернистую бумагу.

2. Cl^- и I^- не дают этой реакции.

3. Восстановители мешают открытию брома.

4. Если реакция протекает медленно, окончательный вывод можно сделать по истечении 10—15 *мин.*

Капельная реакция с флюоресцеином. 1—2 капли исследуемого раствора в микропробирке смешайте с небольшим количеством PbO_2 и уксусной кислоты. Пробирку закройте пробкой с вставленной в нее насадкой в виде микроворонки (рис. 50). Воронку покройте листом фильтровальной бумаги, пропитанной раствором флюоресцеина. Содержимое пробирки осторожно нагрейте. При этом происходит выделение свободного брома:

$$2Br^- + PbO_2 + 4H^+ \longrightarrow Br_2\uparrow + Pb^{++} + 2H_2O$$

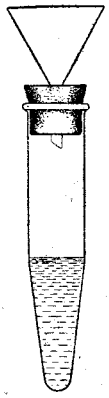


Рис. 50. Микропробирка с насадкой в виде микроворонки.

Выделяющийся бром, реагируя с флюоресцеином, окрашивает бумагу в красный цвет. Эту же реакцию можно провести между двумя часовыми стеклами, как описано при открытии бромид-ионов с помощью фуксинсернистой кислоты.

Флюоресцеин при действии брома превращается в тетрабромфлюоресцеин (эозин) — краситель красного цвета. Чтобы воспользоваться рассматриваемой реакцией для открытия бромистоводородной кислоты или бромидов, прежде всего окисляют Br^- в элементарный бром. Окисление проводят двуокисью свинца в уксуснокислой среде.

Хлориды не мешают этой реакции; иодиды же в условиях опыта окисляются до элементарного иода, действующего на флюоресцеин подобно элементарному брому. Поэтому иодиды должны быть предварительно отделены. Восстановители также мешают реакции.

Реакция с нитратом серебра. Br^- с $AgNO_3$ образуют белый или желтоватый творожистый осадок AgBr, растворимый в KCN и $Na_2S_2O_3$, плохо растворимый в растворе аммиака и нерастворимый в $(NH_4)_2CO_3$ и специальных буферных смесях (см. § 3).

§ 5. Обнаружение I^--ионов

Свойства иодидов. Соли иодистоводородной кислоты, образованные катионами сильных оснований, имеют в водных растворах нейтральную реакцию, соли слабых оснований — кислую реакцию.

Иодиды в кислой среде и сама иодистоводородная кислота — сильные восстановители:

$$2I^- - 2e \longrightarrow \downarrow I_2$$

Они еще легче окисляются, чем бромиды и бромистый водород. Иодиды окисляются многими окислителями: Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 и др. I^-, в отличие от Cl^- и Br^-, окисляется также азотистой кислотой, Cu^{++} и Fe^{+++}.

Все эти реакции могут быть использованы для обнаружения или удаления ионов иода. Например I^-, мешающий открытию K^+ с помощью $[Co(NO_2)_6]^{---}$, удаляют нагреванием с HNO_3.

Среди солей иодистоводородной кислоты нерастворимыми в воде являются: AgI, PbI_2, HgI_2, CuI, Hg_2I_2, BiI_3.

Анион иодистоводородной кислоты бесцветен; соли ее окрашены в различные цвета.

Реакция окисления иодистоводородной кислоты и иодидов хлорной водой до элементарного иода. Реакцию проводят аналогично реакции окисления бромидов хлорной водой (см. § 4). Поместите в пробирку 5 капель раствора KI, 1—2 капли разбавленной H_2SO_4, 5—10 капель

бензола и 1—2 капли хлорной воды. Встряхните содержимое пробирки. В присутствии I^- слой бензола окрашивается в красно-фиолетовый цвет:

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + \downarrow I_2$$

при избытке Cl_2

$$I^- + 3Cl_2 + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6Cl^-$$

В качестве окислителей можно также пользоваться всеми окислителями, применяемыми для окисления HCl и HBr.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию окисления иодидов хлором можно проводить в нейтральной среде, приливая к раствору иодида хлорную воду. Подкисление раствора способствует реакции окисления. В щелочной среде реакцию проводить нельзя, так как при взаимодействии свободного иода со щелочами образуются иодиды и гипоиодиты — бесцветные соединения.

2. Хлорную воду следует приливать по каплям. В избытке хлорной воды I^- окислятся до IO_3^-, в концентрированном растворе HCl образуется ICl_3 — желтого цвета.

3. Реакцию проводят в присутствии бензола или других органических растворителей (хлороформа, сероуглерода, четыреххлористого углерода, бензина, эфира и т. п.), извлекающих выделяющийся иод. При этом слой органического растворителя окрашивается в красно-фиолетовый или бурый цвет в зависимости от концентрации выделившегося иода и характера растворителя.

4. Вместо органических растворителей в качестве индикатора, указывающего на присутствие иода, может быть использован раствор крахмала, окрашивающийся иодом в синий цвет.

5. Сильные восстановители, окисляющиеся хлорной водой, мешают реакции.

6. Малорастворимые иодиды хлорной водой не окисляются.

Реакция окисления иодистоводородной кислоты и иодидов перманганатом калия. Поместите в пробирку 3—5 капель испытуемого раствора, содержащего I^-, подкислите раствор несколькими каплями разбавленной H_2SO_4 и добавьте к нему 1—2 капли раствора $KMnO_4$. В присутствии I^- наблюдается обесцвечивание раствора $KMnO_4$ на холоду и выделение элементарного иода. Умеренное нагревание способствует протеканию реакции:

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow \downarrow 5I_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Реакция выполняется в кислой (сернокислой или уксуснокислой) среде. В нейтральном или щелочном растворах I^- окисляется до IO_3^-.

2. Восстановители, окисляющиеся перманганатом, должны отсутствовать.

3. Чувствительность реакции можно повысить предварительным окислением иодидов раствором $KMnO_4$, который приливают по каплям к подкисленному серной кислотой и слегка нагретому исследуемому раствору:

$$5I^- + 6MnO_4^- + 18H^+ \longrightarrow 5IO_3^- + 6Mn^{++} + 9H_2O$$

Как только появляется красное окрашивание, добавление раствора $KMnO_4$ прекращают и его избыток восстанавливают 1—2 каплями перекиси водорода. Избыток перекиси водорода разлагают кипячением раствора.

Иодат может быть легко обнаружен при добавлении к полученному раствору иодида калия. При этом происходит выделение элементарного иода в большем количестве, чем при окислении непосредственно перманганатом:

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow \downarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Один первоначальный ион иода превращается в один IO_3^--ион, который при последующем взаимодействии с KI образует шесть атомов иода ($3I_2$). Благодаря этому чувствительность реакции значительно увеличивается.

Окисление иодидов в иодат может быть также осуществлено посредством бромной воды в нейтральном растворе:

$$I^- + 3Br_2 + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6Br^-$$

Избыток брома должен быть предварительно удален перед последующей операцией обнаружения IO_3^- с помощью KI. Удаление избытка Br_2 достигается действием сульфосалициловой кислоты, которая немедленно реагирует с Br_2 с образованием бесцветной бромсалициловой кислоты.

Чувствительность описанной реакции превышает чувствительность других реакций на I^-: открываемый минимум — 0,05 *мкг*; предельная концентрация — $1 : 1 \cdot 10^6$; предельное разбавление — 1 000 000.

Окисление иодистоводородной кислоты или иодидов азотистой кислотой. На фарфоровую пластинку поместите 1—2 капли исследуемого раствора и прибавьте к нему по капле растворов крахмала, KNO_2 и уксусной кислоты.

Азотистая кислота и ее соли в кислой среде окисляют I^- до элементарного иода, который окрашивает раствор крахмала в синий цвет.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят на холоду в слабокислой среде, так как синий иодо-крахмальный раствор обесцвечивается при нагревании.

2. Бромистоводородная кислота и ее соли в аналогичных условиях не окисляются азотистой кислотой.

3. Восстановители, окисляющиеся свободным иодом, мешают реакции.

4. Нерастворимые иодиды не окисляются азотистой кислотой.

5. Чувствительность реакции уменьшается в присутствии сульфатов алюминия, магния или натрия.

6. Цианиды мешают реакции вследствие образования циан-иода:

$$CN^- + I_2 \longrightarrow CNI\uparrow + I^-$$

Реакция с нитратом серебра. I^- (в отличие от Br^- и Cl^-) с раствором нитрата серебра образует желтоватый творожистый осадок AgI, растворимый только в KCN и $Na_2S_2O_3$ (см. соответствующие реакции на Cl^- — § 3 и на Br^- — § 4).

Реакции с солями меди, ртути, свинца и висмута. Со многими реакциями I^- мы уже познакомились при изучении катионов (см. гл. VII, § 2 и гл. VIII, § 6). Иодиды образуют с солями окисной меди бурый осадок $CuI + I_2$; с солями окисной ртути — красный осадок HgI_2, растворимый в избытке иодида; с солями закисной ртути — зеленый осадок Hg_2I_2, реагирующий с избытком реактива с образованием комплексного иона $[HgI_4]^{--}$ и выделением металлической ртути; с солями свинца — золотисто-желтый осадок PbI_2; с солями висмута — черно-бурый осадок BiI_3, который растворяется в избытке иодида, окрашивая раствор в желто-оранжевый цвет.

§ 6. Обнаружение CN^--ионов

Свойства цианидов. Соли цианистоводородной кислоты и сильных оснований в водных растворах имеют щелочную реакцию вследствие гидролитического разложения. Цианиды разлагаются двуокисью углерода воздуха с образованием свободной синильной кислоты, которая имеет сильный запах горького миндаля (HCN — *сильнейший яд*!).

Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде. Цианиды других металлов, как правило, малорастворимы в воде, а $Hg(CN)_2$ растворим, но является слабым электролитом. При кипячении водных растворов цианидов происходит их полное гидролитическое расщепление, сопровождающееся образованием аммиака и муравьиной кислоты:

$$CN^- + HOH \longrightarrow HCN + OH^-$$
$$HCN + 2H_2O \longrightarrow NH_3 + HCOOH$$

Цианиды и сама цианистоводородная кислота окисляются, превращаясь в цианаты (а) или дициан (б):

$$2CN^- + O_2 \longrightarrow 2CNO^- \quad \text{(а)}$$
$$4CN^- + 2Cu^{++} \longrightarrow 2Cu(CN)_2 \longrightarrow 2CuCN + (CN)_2 \quad \text{(б)}$$

Следует иметь в виду, что синильная кислота и ее соли *чрезвычайно ядовиты* и поэтому работа с ними требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

Растворимые в воде цианиды очень легко образуют с нерастворимыми цианидами комплексные анионы (см. гл. VII, § 12—14).

Известны разнообразные типы циано-комплексов. Например: $[Ag(CN)_2]^-$, $[Hg(CN)_3]^-$, $[Cu(CN)_4]^{---}$, $[Mn(CN)_4]^{--}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{--}$, $[Mo(CN)_8]^{--}$ и др.

Физико-химические исследования показывают, что CN^--группы связаны с центральным атомом-комплексообразователем через атомы углерода.

Особая склонность к образованию циано-комплексов проявляется у переходных элементов (*d*-элементов), для которых возможно полное или частичное заполнение электронами *d*-орбиталей и спаривание неспаренных электронов. При спаривании электронов освобождается известное число *d*-орбиталей, образующих совместно с *s*- и *p*-орбиталями гибридизированный уровень, на котором размещается соответствующее число ($2n$) электронов, поставляемых n молекулами лиганда. Например, гибридизация *s*-, трех *p*- и двух *d*-орбиталей сопровождается возникновением шести d^2sp^3-гибридизированных связей.

Именно такая внутренняя d^2sp^3-гибридизация происходит при образовании комплексных ионов $[Fe(CN)_6]^{--}$ и $[Fe(CN)_6]^{---}$.

При этом комплексный ион $[Fe(CN)_6]^{--}$, не имеющий свободных $3d$-орбиталей и неспаренных электронов, более устойчив, чем $[Fe(CN)_6]^{---}$-ион, обладающий одним неспаренным электроном на внутренней *d*-орбитали. По этой же причине $[Co(NH_3)_6]^{++}$ и $[Co(CN)_6]^{--}$ менее устойчивы, чем $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ и $[Co(CN)_6]^{---}$.

Надо отметить, что $[Fe(CN)_6]^{---}$ является окислителем, способным принимать чужой электрон с образованием $[Fe(CN)_6]^{--}$.

Отличительная черта циано-комплексов — их высокая устойчивость в отношении действия других реагентов. Они легко образуются из аква-, аммин- и других комплексов при действии цианида калия. Неустойчивость, например аква-комплексов, объясняется тем, что при образовании их происходит внешняя sp^3d^2-гибридизация и большое число $3d$-электронов комплексообразователя остается неспаренным.

Образование берлинской лазури. Поместите в пробирку 3—5 капель испытуемого раствора, содержащего CN^-, и по капле раствора NaOH и соли железа (II). Смесь нагрейте на водяной бане:

$$Fe^{++} + 2CN^- \longrightarrow Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 + 4CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{--}$$

Затем подкислите щелочной раствор хлористоводородной кислотой и добавьте каплю раствора, содержащего Fe^{+++}. При этом выпадает синий осадок берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. (см. гл. VI, § 8). Реакции мешают гексацианоферраты (II) и (III).

Образование роданида железа. Выпарьте на водяной бане (*тяга!*) в микрочашке или в микротигле смесь нескольких капель исследуемого раствора и $(NH_4)_2S_2$. По охлаждении тигля сухой остаток подкислите 2—3 каплями хлористоводородной кислоты и прибавьте 1—2 капли раствора, содержащего Fe^{+++}. В присутствии CN^- появляется характерное кроваво-красное окрашивание роданида железа (см. гл. VI, § 8):

$$CN^- + S_2^{--} \longrightarrow SCN^- + S^{--}$$

$$3SCN^- + Fe^{+++} \rightleftarrows Fe(SCN)_3$$

Реакции мешают роданиды.

Реакция с сульфидом меди. Сульфид меди полностью растворим в растворах, содержащих CN^-:

$$CuS + 2CN^- \longrightarrow \downarrow Cu(CN)_2 + S^{--}$$

$$2Cu(CN)_2 \longrightarrow \downarrow 2Cu(CN) + (CN)_2\uparrow$$

$$Cu(CN) + 3CN^- \longrightarrow [Cu(CN)_4]^{---}$$

На этом основан способ обнаружения цианидов даже в присутствии гексацианоферратов (II) и (III), роданидов и других анионов.

Реакцию проводят следующим образом. Опускают листок фильтровальной бумаги в аммиачный раствор сульфата меди и затем его высушивают. Перед испытанием бумагу вносят в атмосферу сероводорода. При этом она окрашивается в буро-черный цвет. Затем на бумагу помещают каплю испытуемого раствора. В присутствии цианидов в центре пятна бумага обесцвечивается вследствие образования бесцветного комплекса $[Cu(CN)_4]^{---}$.

§ 7. Обнаружение SCN^--ионов

Свойства роданидов. Водные растворы роданидов натрия и калия имеют нейтральную реакцию. Многие роданиды, подобно галогенидам, растворимы в воде. Однако $Cu(SCN)_2$, CuSCN, AgSCN, $Hg(SCN)_2$, $Pb(SCN)_2$ в воде не растворяются.

Роданиды не разлагаются разбавленной H_2SO_4 с образованием HSCN, и поэтому нерастворимые в воде роданиды не растворяются в H_2SO_4 или HCl.

Роданиды и сама роданистоводородная кислота окисляются сильными окислителями и восстанавливаются сильными восстановителями с образованием разнообразных продуктов окисления — восстановления (см. § 2).

SCN^--ионы бесцветны, и роданиды, образованные с неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция с нитратом серебра. При взаимодействии SCN^- с Ag^+ образуется белый творожистый осадок AgSCN, нерастворимый в разбавленных минеральных кислотах, но растворимый в растворах аммиака, $(NH_4)_2CO_3$, KCN, $Na_2S_2O_3$. Реакция имеет большое значение в количественном анализе.

Образование роданида железа. При взаимодействии SCN^- с Fe^{+++} появляется кроваво-красное окрашивание.

Ранее мы уже познакомились с данной реакцией, которую применяют для обнаружения Fe^{+++} (см. гл. VI, § 8). Эту реакцию успешно применяют также для открытия SCN^-.

Можно привести много подобных примеров использования для обнаружения анионов реакций, которые применяются при изучении катионов.

Например, Mg^{++} можно обнаружить при помощи PO_4^{---}, Ba^{++} — при помощи SO_4^{--}, Fe^{+++} — при помощи SCN^-, Ag^+ — при помощи Cl^- и т. п., и, наоборот, PO_4^{---} можно открыть при помощи Mg^{++}, SO_4^{--} — при помощи Ba^{++}, SCN^- — при помощи Fe^{+++}, Cl^- — при помощи Ag^+ и т. п.

Условия, требующиеся для проведения реакции обнаружения катионов, в известной мере сохраняются и для открытия анионов. Рассмотрим это подробнее на примере обнаружения SCN^-.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при pH = 2—3, так как в более слабокислых, нейтральных и щелочных растворах в результате гидролиза наблюдается выделение основных солей и гидроокиси железа (III).

В упрощенном виде уравнения реакций могут быть представлены следующими уравнениями:

$$Fe(SCN)_3 + HOH \rightleftarrows Fe(OH)(SCN)_2 + H^+ + SCN^-$$

$$Fe(OH)(SCN)_2 + HOH \rightleftarrows Fe(OH)_2SCN + H^+ + SCN^-$$

$$Fe(OH)_2SCN + HOH \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+ + SCN^-$$

Гидролиз солей, образованных катионами слабых оснований, усиливается при действии щелочей, нейтрализующих свободную кислоту — продукт гидролитического расщепления.

2. Так как избыток SCN^- усиливает красную окраску раствора, то не следует прибавлять Fe^{+++} в избытке. Достаточно ограничиться 1 каплей раствора $FeCl_3$.

3. Учитывая, что в присутствии комплексующих агентов ионы железа (III) могут образовать комплексные ионы, необходимо проводить реакцию в отсутствие фторидов, фосфатов, арсенатов, оксалатов, органических кислот и т. п. Указанные анионы удаляют добавлением в раствор растворимой соли бария. При этом осаждаются фториды, фосфаты, арсенаты, оксалаты бария в виде малорастворимых соединений.

4. S^{--}, CO_3^{--}, $[Fe(CN)_6]^{---}$, OH^- и т. п., осаждающие Fe^{+++}-ионы, должны отсутствовать.

При подкислении раствора CO_3^{--} разлагается с образованием CO_2 и H_2O, а S^{--} образует сероводород, который не осаждает Fe^{+++} в кислом растворе, но восстанавливает их в Fe^{++}. Поэтому подкислять раствор следует HNO_3 и кипятить его до полного удаления H_2S.

$[Fe(CN)_6]^{---}$ осаждают добавлением нескольких капель раствора $ZnSO_4$. При этом выпадает осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

5. Восстановители, восстанавливающие Fe^{+++}, и сильные окислители, окисляющие SCN^-, мешают реакции, и поэтому должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора.

Для предупреждения окисления или восстановления SCN^- поступают следующим образом. Вначале удаляют S^{--} и CN^- в виде H_2S и HCN, действуя на исследуемый раствор хлористоводородной кислотой при нагревании (*под тягой!*). К раствору, свободному от CN^-, последовательно прибавляют смесь раствора $Ba(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$.

При добавлении в раствор Ba^{++} и Zn^{++} в осадок выпадают все анионы II группы, $[Fe(CN)_6]^{---}$ и $[Fe(CN)_6]^{----}$. При последующем действии $AgNO_3$ на раствор, свободный от анионов II группы, в осадок выпадают AgCl, AgBr, AgI, AgSCN. Его растворяют в возможно малом объеме раствора аммиака. При этом в раствор переходят SCN^- и Cl^-. Нерастворившуюся часть осадка отделяют от раствора; раствор, теперь уже свободный от всех окислителей и восстановителей, в том числе от I^-, окисляющегося железом (III) в I_2, подкисляют HCl и обнаруживают в нем SCN^- при помощи Fe^{+++}.

Реакция с солями кобальта. При взаимодействии SCN^- с Co^{++} появляется синее окрашивание (см. гл. VI, § 10).

Реакция с солями меди. SCN^- с Cu^{++} образуют сначала черный осадок $Cu(SCN)_2$, затем переходящий при нагревании в белый осадок CuSCN (см. гл. VII, § 4).

Реакция с медно-анилиновым или медно-толуидиновым комплексом. Поместите на фарфоровую пластинку каплю раствора медно-анилинового комплекса, получаемого смешиванием равных объемов 5%-ного раствора анилина в 5%-ной уксусной кислоте и 0,1 н. раствора ацетата меди, и каплю исследуемого раствора. В присутствии роданидов при pH = 5—5,5 выпадает желто-коричневый осадок, состав которого отвечает формуле $[Cu(C_6H_5NH_2)_x](SCN)_2$.

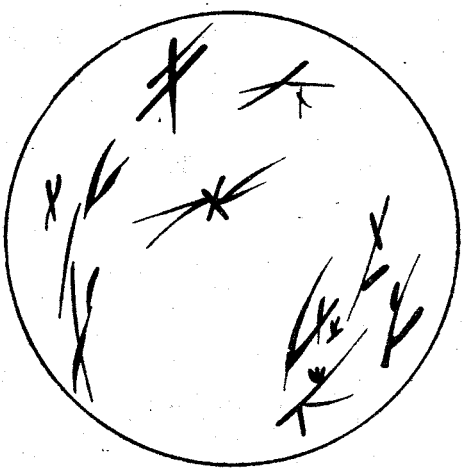


Рис. 51. Кристаллы $[Cu(C_6H_5NH_2)_x](SCN)_2$.

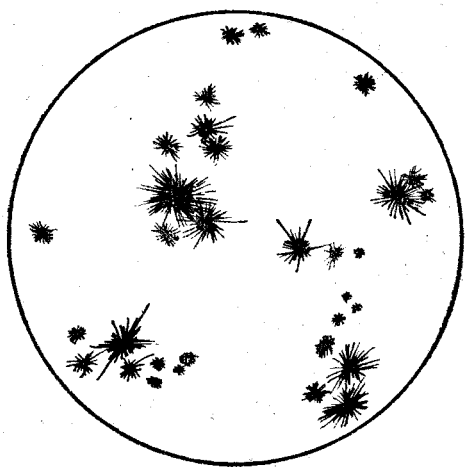


Рис. 52. Кристаллы $[Cu(CH_3C_6H_4NH_2)_x](SCN)_2$.

Реакцию можно использовать как микрокристаллоскопическую. Для этого поместите на предметное стекло каплю медно-анилинового комплекса и каплю испытуемого раствора. При этом образуются характерные золотистые кристаллы, легко различимые под микроскопом (рис. 51).

Гексацианоферраты и сульфиды предварительно отделяют путем осаждения ацетатом цинка; нитриты разрушают сульфаминовой кислотой. Тиосульфаты и сульфиты окисляют иодом. Реакции не мешают иодиды, ацетаты, фториды и тиосульфаты.

Аналогичная реакция протекает с медно-толуидиновым комплексом, получаемым смешением перед употреблением насыщенного раствора *п*-толуидина с равным объемом 0,07 *М* раствора ацетата меди. В присутствии роданидов появляются характерные, в форме звездочек, коричневые кристаллы, состав которых отвечает формуле $[Cu(CH_3C_6H_4NH_2)_x](SCN)_2$; кристаллы хорошо различимы под микроскопом (рис. 52).

Реакции мешают анионы, реагирующие с ионами меди. Их предварительно отделяют.

Реакция с медно-пирамидоновым или с медно-α-нафтиламиновым комплексом. Поместите на фарфоровую пластинку каплю медно-пирамидонового комплекса, получаемого смешиванием 1%-ного раствора пирамидона с равным объемом 0,02 *М* раствора ацетата меди, и каплю исследуемого раствора. В присутствии роданидов появляется фиолетовая окраска раствора (pH = 6—7,5). Реакции мешают иодиды и тиосульфаты.

Аналогичная реакция протекает с медно-α-нафтиламиновым комплексом, который образуется при сливании равных объемов уксуснокислого раствора α-нафтиламина с 0,05 *М* раствором ацетата меди. В присутствии SCN^- выделяется фиолетово-синий осадок.

§ 8. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{--}$-ионов

Свойства гексацианоферратов (II). Водный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ имеет нейтральную реакцию.

Гексацианоферраты (II) щелочных и щелочноземельных металлов растворяются в воде*. Остальные соли, как правило, нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных минеральных кислотах. Гексацианоферраты (II) и $H_4[Fe(CN)_6]$, содержащие в своем составе железо (II), окисляются с образованием гексацианоферратов (III) и $H_3[Fe(CN)_6]$:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Br_2 \longrightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KBr$$

Образование берлинской лазури. $[Fe(CN)_6]^{====}$ с Fe^{+++} образует синий осадок берлинской лазури (см. гл. VI, § 8).

Реакция с нитратом тория. $[Fe(CN)_6]^{====}$ с Th^{IV} в слабокислом растворе дает белый осадок. Реакция применяется для отличия и отделения $[Fe(CN)_6]^{====}$ от $[Fe(CN)_6]^{---}$; ($[Fe(CN)_6]^{---}$ с Th^{IV} не образует осадка).

Реакция с солями меди. $[Fe(CN)_6]^{====}$ с Cu^{++} образует красно-бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (см. гл. VII, § 4).

Реакция демаскирования ионов железа (II). Гексацианоферрат (II) отличается большой устойчивостью ($K_{[Fe(CN)_6]^{====}} = 1 \cdot 10^{-37}$). Поэтому обнаружение Fe^{++} или CN^- в этом комплексе посредством обычных качественных реакций не представляется возможным. Равновесие, выражаемое уравнением

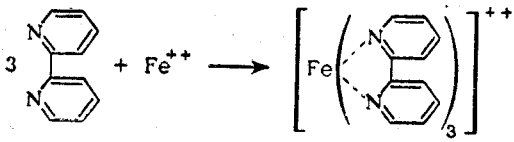
$$[Fe(CN)_6]^{====} \rightleftarrows Fe^{++} + 6CN^-$$

практически сдвинуто в левую сторону.

Если к $[Fe(CN)_6]^{====}$ одновременно прибавить $HgCl_2$ и α,α′-дипиридил (или *о*-фенантролин), то CN^- образует $Hg(CN)_2$ — неэлектролит:

$$[Fe(CN)_6]^{====} + 3HgCl_2 \longrightarrow 3Hg(CN)_2 + Fe^{++} + 6Cl^-$$

При этом освободившиеся Fe^{++}-ионы образуют с α,α′-дипиридилом (или *о*-фенантролином) очень стабильные катионы красного цвета:



Гексацианоферрат (III) также демаскируется в указанных условиях. Однако α,α′-дипиридил реагирует только с Fe^{++}.

§ 9. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{---}$-ионов

Свойства гексацианоферратов (III). Водный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ имеет нейтральную реакцию.

Гексацианоферраты (III) щелочных и щелочноземельных металлов и трехвалентного железа [отличие от гексацианоферрата (II) двухвалентного железа] растворяются в воде. Остальные соли, как правило, нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных минеральных кислотах.

Гексацианоферраты (III) легко восстанавливаются с образованием гексацианоферратов (II)

$$2[Fe(CN)_6]^{---} + 2I^- \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{====} + I_2$$

По своим окислительным свойствам гексацианоферраты (III) ($E^0 = +0{,}36$ *в*) напоминают такие сильные окислители, как $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($E^0 = 0{,}37$ *в*); Ag_2O ($E^0 = 0{,}344$ *в*) и др. $[Fe(CN)_6]^{---}$ легко окисляет S^{--} до S; SO_3^{--} до SO_4^{--}; Sn^{II} до Sn^{IV}; I^- до IO_3^-; NH_3 до N_2; Mn^{++} до MnO_2;

* $CaK_2[Fe(CN)_6]$ и $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ относительно мало растворяются в воде (см. гл. V, § 2).

$Fe(OH)_2$ до $Fe(OH)_3$; пирамидон, толуидины и другие органические соединения. Окисление с помощью $[Fe(CN)_6]^{---}$ протекает в нейтральной или щелочной среде.

Образование турнбулевой сини. $[Fe(CN)_6]^{---}$ при взаимодействии с Fe^{++} образует осадок турнбулевой сини (см. гл. VI, § 9).

Окисление пирамидона. Поместите на фарфоровую пластинку каплю 5%-ного раствора пирамидона, каплю насыщенного раствора ацетата цинка и 1—2 капли испытуемого раствора. В присутствии $[Fe(CN)_6]^{---}$, являющегося сильным окислителем, появляется фиолетовое окрашивание, вызываемое образованием продуктов окисления пирамидона.

Эта реакция позволяет открывать $[Fe(CN)_6]^{---}$ в присутствии $[Fe(CN)_6]^{==}$.

Получение красителя окислением *м*-толуилендиамина. Поместите на фарфоровую пластинку 2 капли 2%-ного спиртового раствора *м*-толуилендиамина, 3 капли исследуемого раствора и каплю насыщенного раствора ацетата цинка. В присутствии гексацианоферратов (III) наблюдается образование осадка розового цвета или соответствующее окрашивание раствора.

Реакция с *о*-толуидином или α-нафтиламином. Прибавьте к нескольким каплям исследуемого раствора 2—3 капли 2%-ного раствора гидрохлорида *о*-толуидина и каплю насыщенного раствора ацетата цинка.

В присутствии $[Fe(CN)_6]^{---}$ выпадает красный осадок или, в случае малых концентраций ионов гексацианоферрата (III), наблюдается окрашивание раствора в розовый цвет.

С медно-α-нафтиламиновым комплексом, получаемым сливанием равных объемов раствора α-нафтиламина и 0,05 *М* раствора ацетата меди, в присутствии $[Fe(CN)_6]^{---}$ выделяется фиолетовый осадок.

§ 10. Обнаружение NO_3^--ионов

Свойства нитратов. Соли азотной кислоты и сильных оснований имеют в водных растворах нейтральную реакцию, соли слабых оснований — кислую реакцию.

Все сухие соли азотной кислоты при нагревании разлагаются. При этом нитраты щелочных металлов превращаются в нитриты:

$$2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

Нитрат аммония разлагается с выделением закиси азота (см. гл. IV, § 4).

При разложении нитратов тяжелых металлов выделяется двуокись азота, кислород и окиси металлов:

$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

При сильном нагревании нитратов всех благородных и некоторых других металлов выделяются свободные металлы:

$$Hg(NO_3)_2 \longrightarrow Hg + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Нитраты в кислой среде и сама азотная кислота — сильные окислители:

$$NO_3^- + e + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \quad \text{(в концентрированном растворе)}$$

$$NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \quad \text{(в умеренно разбавленном растворе)}$$

$$NO_3^- + 8e + 10H^+ \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O \quad \text{(в очень разбавленном растворе)}$$

Они окисляют почти все металлы и неметаллы и переводят элементы из состояния низшей степени окисления в состояние высшей степени окисления (см. § 2).

Смесь азотной кислоты с хлористоводородной кислотой в отношении 1 : 3 называют *царской водкой*. Царская водка — один из сильнейших окислителей, применяемых для переведения малорастворимых

соединений в растворимое состояние. В царской водке растворяются нерастворимые в кислотах сульфиды и тиоангидриды, благородные металлы, сплавы и др.

Сильное растворяющее действие царской водки основано, во-первых, на окислении, вызываемом, с одной стороны, хлором в момент его выделения, с другой — хлористым нитрозилом, образующимися в процессе взаимодействия азотной кислоты с хлористым водородом

$$HNO_3 + 3HCl \longrightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

и, во-вторых, на комплексообразовании, вызываемом ионами хлора.

Примеры:

$$3HgS + 2(NOCl + Cl_2) \longrightarrow \mathbf{3HgCl_2 + 2NO\uparrow + \downarrow 3S} \qquad (1)$$

$$3HgCl_2 + 6Cl^- \rightleftarrows \mathbf{3[HgCl_4]^{--}}$$

$$\begin{array}{l|l} HgS - 2e + 2Cl^- \longrightarrow HgCl_2 + S & 3 \\ \left.\begin{array}{l} NOCl + e \longrightarrow NO + Cl^- \\ Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- \end{array}\right\} & 2 \end{array}$$

или

$$3HgS + 2(HNO_3 + 3HCl) + 6HCl \longrightarrow \mathbf{3H_2[HgCl_4] + \downarrow 3S + 2NO\uparrow} + 4H_2O$$

$$Au + (NOCl + Cl_2) \longrightarrow Au^{+++} + \mathbf{NO\uparrow} + 3Cl^- \qquad (2)$$

$$Au^{+++} + 4Cl^- \longrightarrow \mathbf{[AuCl_4]^-}$$

$$\begin{array}{l|l} Au - 3e \longrightarrow Au^{+++} & 1 \\ \left.\begin{array}{l} NOCl + e \longrightarrow NO + Cl^- \\ Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- \end{array}\right\} & 1 \end{array}$$

$$Au + (HNO_3 + 3HCl) + HCl \longrightarrow \mathbf{HAuCl_4 + NO\uparrow} + 2H_2O$$

$$3Pt + 4(NOCl + Cl_2) + 6HCl \longrightarrow 3[PtCl_6]^{--} + \mathbf{4NO\uparrow} + 6H^+ \qquad (3)$$

$$3[PtCl_6]^{--} + 6H^+ \longrightarrow \mathbf{3H_2[PtCl_6]}$$

$$\begin{array}{l|l} Pt - 4e + 6Cl^- \longrightarrow [PtCl_6]^{--} & 3 \\ \left.\begin{array}{l} NOCl + e \longrightarrow NO + Cl^- \\ Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- \end{array}\right\} & 4 \end{array}$$

$$3Pt + 4(HNO_3 + 3HCl) + 6HCl \longrightarrow \mathbf{3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow} + 8H_2O$$

Все соли азотной кислоты растворимы в воде. Анион азотной кислоты бесцветен; ее соли, за исключением солей окрашенных катионов, тоже бесцветны.

Реакция восстановления нитратов до аммиака цинком или алюминием. Поместите в пробирку 5 капель раствора нитратов калия или натрия, прилейте к нему 5—10 капель раствора NaOH или KOH и затем добавьте 25—50 *мг* цинковой пыли или алюминиевого порошка. Для ускорения реакции смесь подогрейте.

Цинковая пыль или алюминиевый порошок в щелочных растворах восстанавливает нитраты до аммиака:

$$4Zn + NO_3^- + 7OH^- \longrightarrow 4ZnO_2^{--} + NH_3\uparrow + 2H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} Zn - 2e + 4OH^- \longrightarrow ZnO_2^{--} + 2H_2O & 4 \\ NO_3^- + 8e + 6HOH \longrightarrow NH_3 + 9OH^- & 1 \end{array}$$

Выделяющийся при этом аммиак обнаруживают, как описано ранее (см. гл. IV, § 3).

Условия проведения реакции. 1. Восстановление нитратов металлическим цинком проводят в сильнощелочной среде, соответ-

ствующей концентрированным растворам едких натра или кали. Восстановление порошкообразным алюминием проводят в слабощелочных растворах, так как в сильнощелочных растворах реакция протекает очень бурно.

В слабокислой среде (при pH = 3) NO_3^- восстанавливается до NO_2^-, который может быть обнаружен любой из реакций на NO_2^-.

2. Соли аммония должны быть предварительно удалены. Для этого, прибавив вначале к исследуемому раствору едкой щелочи, кипятят смесь в фарфоровой чашке и проверяют полноту удаления солей аммония при помощи смоченной водой индикаторной бумаги, внесенной в выделяющиеся пары. К остатку добавляют цинковой пыли и дополнительное количество щелочи, а затем снова кипятят. Если при этом опять будет наблюдаться выделение аммиака, то это указывает на присутствие в растворе NO_3^-.

3. Нитриты (соли азотистой кислоты) дают аналогичную реакцию. Поэтому они предварительно должны быть разложены (см. § 11).

4. Содержащие азот анионы CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{---}$ и т. п. разлагаются в тех же условиях с образованием аммиака. Поэтому они должны быть предварительно отделены. Для этого к подкисленному уксусной кислотой исследуемому раствору прибавляют избыток раствора Ag_2SO_4; выпавший осадок цианидов, роданидов и других солей серебра отфильтровывают, а избыток ионов серебра осаждают едкой щелочью в виде Ag_2O.

5. Хлораты, обычно сильно мешающие открытию нитратов, в данном случае не влияют на проведение реакции.

Взаимодействие с дифениламином. Поместите в углубление фарфоровой пластинки 3 капли дифениламина $(C_6H_5)_2NH$, 5 капель концентрированной H_2SO_4 и 2 капли анализируемого раствора. В присутствии NO_3^- появляется темно-синее окрашивание, вызываемое продуктами окисления дифениламина азотной кислотой. При помощи этой реакции открывают и NO_2^-, поэтому открытие NO_3^- возможно только в отсутствие NO_2^-. Дифениламин окисляется, кроме того, ионами: MnO_4^-, $Cr_2O_7^{--}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$, ClO_3^-, BrO_3^- и др.

Сильные восстановители (S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, I^- и т. п.), окисляющиеся смесью азотной и серной кислот, также мешают реакции.

Реакция с сульфатом железа (II). Поместите в пробирку 2 капли испытуемого раствора и кристаллик $FeSO_4$ величиной с булавочную головку, после чего медленно прилейте по стенке пробирки 1 каплю концентрированной H_2SO_4.

В месте соприкосновения двух жидкостей появляется бурое кольцо, особенно резко выделяющееся на фоне белого листа бумаги. Реакция основана на восстановлении солями железа (II) нитратов до окиси азота, которая с избытком соли железа образует комплексное соединение $[Fe(NO)]SO_4$, окрашивающее раствор в бурый цвет:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$
$$FeSO_4 + NO \longrightarrow [Fe(NO)]SO_4$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в сильнокислой среде, пользуясь кристаллическим $FeSO_4$ или концентрированным раствором $FeSO_4$.

2. Аналогично нитратам с $FeSO_4$ реагируют и нитриты. (Для открытия нитритов требуется кислотность среды, соответствующая разбавленному раствору уксусной кислоты.) Поэтому нитриты должны быть предварительно разложены.

3. Образующееся комплексное соединение очень неустойчиво и разлагается при нагревании. Поэтому реакцию проводят на холоду.

4. Хлораты, хроматы, иодиды, бромиды и некоторые другие анионы мешают проведению реакции.

§ 11. Обнаружение NO_2^--ионов

Свойства нитритов. Нитриты в кислой среде и сама азотистая кислота обладают свойствами окислителя и восстановителя:

$$HNO_2 + e + H^+ \longrightarrow NO + H_2O \quad \text{(окислитель)}$$

$$HNO_2 - 2e + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 3H^+ \quad \text{(восстановитель)}$$

В реакциях с сильными восстановителями (I^-, S^{--}, NH_4^+, Fe^{++} и др.) HNO_2 проявляет себя как окислитель:

$$H_2S + 2HNO_2 \longrightarrow 2H_2O + S + 2NO$$

При взаимодействии с окислителями (MnO_2, $KMnO_4$, K_2CrO_4) нитриты ведут себя как восстановители:

$$NO_2^- + H_2MnO_3 + 2H^+ \longrightarrow NO_3^- + Mn^{++} + 2H_2O$$

При нагревании HNO_2 подвергается реакции диспропорционирования с образованием окиси азота и азотной кислоты:

$$HNO_2 + 2HNO_2 \longrightarrow NO_3^- + H_2O + 2NO\uparrow + H^+$$

Следовательно, азотистую кислоту нельзя отделять от азотной кислоты методом термического разложения (кипячением). Как показывает приведенное выше уравнение, HNO_2, разлагаясь, частично переходит в азотную кислоту, что может вызвать ошибку при последующем определении NO_3^-.

Соли азотистой кислоты, в отличие от самой азотистой кислоты, являются относительно устойчивыми соединениями. В сухом состоянии некоторые из них плавятся без разложения ($NaNO_2$, KNO_2), другие [$AgNO_2$, $Ba(NO_2)_2$, $Pb(NO_2)_2$, NH_4NO_2] при нагревании или прокаливании разлагаются:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$$

Нитриты образуют комплексные соединения, например $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Все соли азотистой кислоты растворимы в воде. Наименее растворим нитрит серебра. Анион азотистой кислоты бесцветен; соли неокрашенных катионов тоже бесцветны.

Реакция образования гексанитрокобальта (III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$. Поместите в пробирку 5 капель испытуемого раствора, содержащего NO_2^-, 3—5 капель раствора $Co(NO_3)_2$, 2—3 капли разбавленной уксусной кислоты и 3 капли раствора KCl. При этом появляется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$ (см. гл. IV, § 5). NO_3^- не мешает обнаружению NO_2^-.

Окисление иодидов. Нитриты окисляют иодиды в кислой среде. Реакция сопровождается выделением элементарного иода:

$$2HNO_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow 2NO\uparrow + \downarrow I_2 + 2H_2O$$

Если реакцию проводить в присутствии индикатора крахмала, или еще лучше на фильтровальной бумаге, пропитанной крахмалом, то мож-

но обнаружить даже следы нитритов по появлению синего окрашивания. Эта реакция очень чувствительна. Открываемый минимум — 0,005 *мкг*; предельная концентрация — $1:1\cdot10^7$; предельное разбавление — 10 000 000.

Поместите на фильтровальную бумагу, предварительно пропитанную крахмальным раствором, последовательно по 1 капле 2 н. раствора уксусной кислоты, испытуемого раствора и 0,1 н. раствора иодида калия. В присутствии NO_2^- появляется синее пятно или кольцо.

Реакции мешают другие окислители, окисляющие иодиды.

Реакция с сульфатом железа (II). В отличие от условий проведения аналогичной реакции (см. § 10) с NO_3^- кислотность раствора при открытии NO_2^- должна соответствовать кислотности разбавленного раствора уксусной кислоты. Остальные условия проведения реакции те же, что и при открытии NO_3^-. Реакция применима для открытия нитрит-ионов в присутствии нитрат-ионов, если проводить ее в слабокислой среде.

Реакция с перманганатом калия. Поместите в пробирку 3—5 капель раствора $KMnO_4$, 2—3 капли разбавленной H_2SO_4 и нагрейте смесь до 50—60 °С. Затем добавьте несколько капель раствора KNO_2 или $NaNO_2$. При этом раствор $KMnO_4$ обесцвечивается, так как в кислой среде происходит окисление NO_2^- до NO_3^-, а MnO_4^- переходит в Mn^{++}.

Следует придерживаться указанного порядка добавления реактивов, так как подкисленные растворы нитритов быстро разлагаются с выделением окислов азота.

Условия проведения реакции. 1. pH раствора должен быть немного меньше 7.

2. Нагревание (не до кипения) благоприятствует течению реакции.

3. Другие восстановители, окисляющиеся перманганатом, мешают обнаружению NO_2^-.

Действие реактива Грисса. Азотистая кислота и ее соли (нитриты) реагируют с ароматическими аминами в кислой среде с образованием диазосоединений. Получаемые при этом соединения при сочетании с каким-либо ароматическим амином образуют азосоединения, отличающиеся интенсивной окраской. На образовании азосоединений основаны весьма чувствительные и характерные реакции на нитрит-ионы.

Для обнаружения очень малых количеств NO_2^- особенно пригодными являются реактив Грисса, представляющий собой раствор 5 *г* *м*-фенилендиамина в 1000 *мл* воды, подкисленной серной кислотой, или реактив Грисса — Илосвая, представляющий собой смесь (1 : 1) двух растворов: раствора 0,5 *г* сульфаниловой кислоты в 150 *мл* 30%-ной уксусной кислоты и раствора 0,2 *г* α-нафтиламина в 20 *мл* воды и 150 *мл* 5%-ной уксусной кислоты. Реактив Грисса окрашивает бесцветные растворы, содержащие даже следы нитритов, в коричневый цвет, а реактив Грисса — Илосвая — в красный цвет:

$$HO_3S{-}C_6H_4{-}NH_2 + HNO_2 + CH_3COOH \longrightarrow [HO_3S{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\overset{-}{O}COCH_3 + 2H_2O$$

$$[HO_3S{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\overset{-}{O}COCH_3 + \alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HO_3S{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_{10}H_6NH_2 + CH_3COOH$$

Реакцию проводят на часовом стекле или на фарфоровой пластинке. Для обнаружения нитритов 2—3 капли испытуемого раствора подкисляют 1—2 каплями уксусной кислоты и затем к подкисленному раствору прибавляют 5 капель свежеприготовленного реактива Грисса или Грисса — Илосвая, перемешивают стеклянной палочкой и дают постоять на холоду некоторое время (не более 5—10 *мин*). При этом в присутствии NO_2^- появляется соответственно желто-коричневое или красное окрашивание.

Реакции мешают окислители, окисляющие азотистую кислоту.

Открываемый минимум — 0,01 *мкг*; предельная концентрация — $1:5\cdot10^6$; предельное разбавление — 5 000 000.

Реакция восстановления нитритов цинком. Эта реакция выполняется так же, как описано в § 10 при выполнении восстановления цинком нитратов.

Способы удаления азотистой кислоты и нитритов. Азотистая кислота и ее соли восстанавливаются до элементарного азота при нагревании их с солями аммония (а), мочевиной (б) и некоторыми другими азотсодержащими соединениями:

$$NH_4^+ + HNO_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O + H^+ \qquad (а)$$

$$OC(NH_2)_2 + 2NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 3H_2O \qquad (б)$$

Эти реакции широко применяются в качественном анализе для разложения нитритов, мешающих открытию других ионов. Если, однако, эта реакция должна предшествовать открытию NO_3^-, то нужно иметь в виду, что возможны ошибки. Дело в том, что даже продолжительное кипячение нитритов с мочевиной не приводит к полному их разложению, а, с другой стороны, в кислой среде азотистая кислота, диспропорционируя, превращается в азотную кислоту, что может вызвать ошибку впоследствии, при обнаружении NO_3^-.

В капельном анализе можно пользоваться более совершенным приемом удаления нитритов, например разложением азотистой кислоты и ее солей азидом натрия:

$$N_3^- + NO_2^- + 2CH_3COOH \longrightarrow 2CH_3COO^- + N_2\uparrow + N_2O\uparrow + H_2O$$

Лучшим способом разложения нитритов является реакция обменного разложения нитритов с сульфаминовой кислотой:

$$H_2NSO_3H + NO_2^- \longrightarrow N_2\uparrow + HSO_4^- + H_2O$$

Удаление нитритов из раствора с помощью азида натрия или сульфаминовой кислоты проводят обычно при кипячении в пробирке или капельным методом (на часовом стекле с одной каплей раствора).

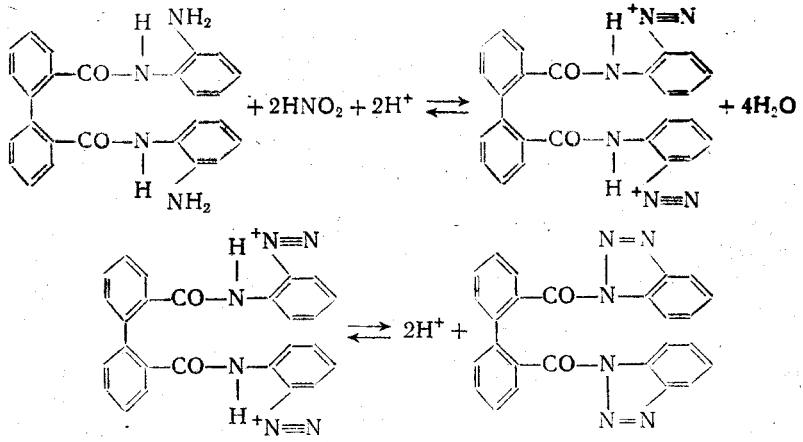
Среда по возможности должна быть нейтральной или слабокислой (pH ≈ 7). Окислители, окисляющие нитрит-ионы в нитрат-ионы, должны отсутствовать, если в дальнейшем необходимо определение нитрат-ионов. Соли тяжелых металлов, образующие с NO_2^- комплексные соединения, следует предварительно отделить.

Однако надо иметь в виду, что все рекомендуемые методы разложения нитритов посредством солей аммония, мочевины, азида натрия, сульфаминовой кислоты и т. п. страдают весьма существенными недостатками и не всегда приводят к определенным результатам. Все указанные реактивы разлагают нитрит-ионы с образованием нитрат-ионов. Кроме того, избыток реактивов, разлагающих нитриты, разрушает имеющиеся в анализируемом растворе нитраты. Поэтому ни один из этих методов разложения нитритов не может считаться вполне пригодным для удаления нитритов и последующего открытия нитратов.

Б. М. Красовицкий, Л. А. Кочергина, Н. П. Комарь и И. У. Мартынченко разработали новый метод удаления NO_2^- и количественный метод определения NO_3^- в растворах, содержащих нитриты.

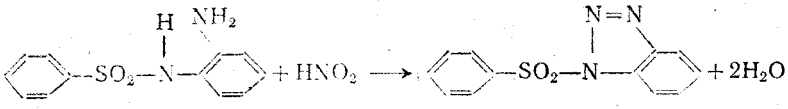
Метод основан на реакции, протекающей между *о*-аминоанилидом дифеновой кислоты (нитритон А) и нитрит-ионами. Нитритон А связы-

вает и осаждает нитрит-ионы. Реакция протекает, по-видимому, в две фазы согласно следующим уравнениям:



Н. П. Комарь и И. У. Мартынченко разработали также метод определения нитрит-ионов в виде бензолсульфанил-*о*-фенилендиазимида (триазола), образующегося при взаимодействии NO_2^- с *о*-аминоанилидом бензолсульфоновой кислоты (нитритоном Б).

Нитритон Б практически полностью осаждает NO_2^- согласно следующему уравнению реакции:



Количественное удаление NO_2^- достигается при pH $\leqslant 3$, лучше всего в пределах 1,5—2,8. При соотношении 1 *г-иона* NO_2^- на 1,5 *моль* нитритона Б полнота осаждения достигается за 10—15 *мин*.

Реакция с *о*-аминоанилидом бензолсульфоновой кислоты (нитритоном Б). Поместите в пробирку 5 капель разбавленного раствора $NaNO_2$, подкислите его каплей 3 *М* раствора H_2SO_4 и добавьте несколько капель сернокислого раствора нитритона Б до полного осаждения. Отцентрифугируйте осадок и, применив какую-либо чувствительную реакцию на NO_2^- (например, реакцию Грисса), убедитесь в полноте удаления NO_2^- и анализируемого раствора.

Осаждение следует вести при pH $\leqslant 3$. Образуемый осадок частично растворяется в кислотах и щелочах, а также в спирте. Нагревание способствует растворению.

§ 12. Обнаружение S^{--}-ионов

Свойства сульфидов. Растворимые в воде сульфиды сильно гидролизуются, причем растворы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов имеют сильнощелочную реакцию.

Сульфиды и сероводород — сильные восстановители:

$$S^{--} - 2e \longrightarrow S$$

$$S^{--} - 6e + 6OH^- \longrightarrow SO_3^{--} + 3H_2O$$

$$S^{--} - 8e + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 8H^+$$

Сульфиды окисляются большинством окислителей. Сероводородная кислота медленно окисляется уже при стоянии на воздухе, причем окисление сопровождается выделением серы, отчего сероводородная вода при стоянии мутнеет:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + \downarrow 2S$$

Сильные окислители окисляют сульфид-ион до SO_4^{--}:

$$PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow \mathbf{PbSO_4} + 4H_2O$$

Большинство сернистых соединений следует рассматривать как соли сероводородной кислоты, однако некоторые из них обладают свойствами тиоангидридов (см. гл. VII, § 1).

Сероводородная кислота образует два ряда солей: кислые — гидросульфиды (MeHS) и средние — сульфиды (Me_2S). Все гидросульфиды хорошо растворимы в воде. Средние сульфиды, за исключением сульфидов аммония, щелочных и щелочноземельных металлов, малорастворимы. Некоторые из них практически не растворяются в кислотах.

Анион сероводородной кислоты бесцветен, а соли окрашены в различные цвета. Для обнаружения S^{--} применяют следующие реакции.

Реакция с хлористоводородной кислотой. Поместите в пробирку немного твердого исследуемого вещества или 2—3 капли водного раствора, содержащего S^{--}. Прилейте несколько капель хлористоводородной кислоты и закройте пробирку пробкой с маленькой воронкой. Воронку накройте листом фильтровальной бумаги, смоченной раствором $Pb(CH_3COO)_2$ или Na_2PbO_2. Выделяющийся сероводород вызывает почернение фильтровальной бумаги. Реакцию проводят под тягой. Уравнения происходящих реакций:

$$FeS + 2H^+ \longrightarrow Fe^{++} + \mathbf{H_2S}\uparrow$$
$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \longrightarrow \downarrow\mathbf{PbS} + 2CH_3COOH$$

Условия проведения реакции. 1. Нерастворимые в воде сульфиды должны быть предварительно измельчены в фарфоровой ступке.

2. Рекомендуется добавлять 15%-ную хлористоводородную кислоту по каплям.

3. Нагревание способствует реакции.

4. Некоторые малорастворимые сульфиды, в особенности входящие в состав горных пород (CuS, Cu_2S, CoS, NiS, HgS, As_2S_3), не растворяются в хлористоводородной кислоте с выделением сероводорода. Поэтому их переводят сначала в растворимое состояние путем сплавления с NaOH:

$$CuS + 2NaOH \xrightarrow{t} CuO + Na_2S + H_2O$$

или же смешивают сухое малорастворимое исследуемое вещество с цинковой пылью и затем обрабатывают хлористоводородной кислотой:

$$Zn + HgS \longrightarrow \downarrow\mathbf{ZnS} + \downarrow\mathbf{Hg}$$
$$Na_2S + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + \mathbf{H_2S}\uparrow$$
$$ZnS + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + \mathbf{H_2S}\uparrow$$

5. Окислители мешают проведению реакции, так как они окисляют S^{--} до элементарной серы.

6. Не рекомендуется вместо хлористоводородной кислоты применять азотную или серную кислоты, так как в этом случае могут происходить побочные реакции окисления — восстановления.

Реакция с перманганатом калия. Поместите анализируемую смесь в пробирку, прилейте раствор HCl, быстро закройте отверстие пробирки пробкой с отводной трубкой и пропускайте выделяющийся газ в пробирку с раствором $KMnO_4$, подкисленным серной кислотой. В присутствии сероводорода малиново-красная окраска раствора обесцвечивается и появляется муть от выделяющейся серы:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + \downarrow 5S + 8H_2O$$

Реакция заключается в окислении сероводорода раствором $KMnO_4$. Кроме $KMnO_4$, можно пользоваться и другими окислителями, например $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, хлорной водой и т. д.

Условия проведения реакции. 1. Для разложения сульфидов следует употреблять 15%-ную хлористоводородную кислоту. В случае бурного выделения газов, сопровождающегося вспениванием, пользуются менее концентрированной кислотой.

2. Не рекомендуется применять вместо хлористоводородной кислоты азотную или серную кислоты, так как в этом случае могут происходить побочные реакции окисления — восстановления.

3. Раствор $KMnO_4$ может обесцвечиваться и другими восстановителями, в частности SO_2.

4. Концентрация применяемого раствора $KMnO_4$ должна быть достаточно высокой, чтобы можно было не только заметить обесцвечивание раствора, но и наблюдать образование мути от выделяющейся серы. Другие восстановители, в том числе и сернистый ангидрид, не вызывают помутнения раствора.

Реакция образования красителя метиленового голубого. Прибавьте к 3—5 каплям испытуемого раствора 2—3 капли концентрированной хлористоводородной кислоты и 25—30 *мг* гидрохлорида диметил-*n*-фенилендиамина; смесь взболтайте. После полного растворения диметилпарафенилендиамина добавьте 2—3 капли раствора $FeCl_3$. Через некоторое время в присутствии S^{--} образуется синий краситель — метиленовый голубой — $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ и появляется синяя окраска раствора.

Реакция очень чувствительна.

Условия проведения реакции. 1. Кислотность раствора должна соответствовать кислотности умеренно разбавленных растворов HCl.

2. Сильное перемешивание (встряхивание) раствора благоприятствует реакции.

3. С диметил-*n*-фенилендиамином аналогично реагируют тиосульфаты, тиоарсенаты, тиоуксусная кислота, поэтому их следует предварительно удалить.

Реакция с нитропруссидом натрия. К капле анализируемого раствора прибавьте по капле растворов щелочи и нитропруссида натрия. В присутствии сульфидов появляется красно-фиолетовое окрашивание. При подкислении окраска обесцвечивается.

Реакция объясняется тем, что сульфид-ионы образуют с нитропруссидом натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ в щелочном растворе комплексное соединение $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$, окрашенное в красно-фиолетовый цвет.

§ 13. Обнаружение CH_3COO^--ионов

Свойства ацетатов. Все соли уксусной кислоты сильно гидролизуются, причем водные растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов имеют щелочную реакцию.

Все соли уксусной кислоты растворимы в воде. Менее растворимы ацетат серебра и ацетат закисной ртути.

Анион уксусной кислоты бесцветен: соли неокрашенных катионов тоже бесцветны.

Реакция образования этилацетата. Поместите в пробирку 0,5 *мл* раствора ацетата натрия, 1 *мл* этилового спирта и 0,5 *мл* концентрированной H_2SO_4 и содержимое пробирки нагрейте.

Уксусная кислота и ее соли при действии этилового спирта в присутствии серной кислоты образуют этилацетат, узнаваемый по приятному запаху:

$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Реакция среды должна быть сильнокислой.

2. Нагревание ускоряет реакцию образования эфира.

3. Присутствие в растворе нитрата или сульфата серебра (катализатор) ускоряет реакцию. Поэтому рекомендуется добавлять к реагирующей смеси небольшой кристаллик одного из этих веществ.

Реакции с $FeCl_3$. Соли железа (III) с ацетат-ионами дают чайно-красное окрашивание. При кипячении из такого раствора выпадает красно-бурый осадок диоксиацетата железа $Fe(OH)_2CH_3COO$. При растирании сухого диоксиацетата железа с NaH_2PO_4 появляется запах уксусной кислоты (см. гл. III, § 7).

Реакция с солями лантана и иодом. Поместите на фарфоровую пластинку 2—3 капли испытуемого раствора, 1 каплю раствора соли лантана, 1 каплю разбавленного раствора иода в иодиде калия и через некоторое время добавьте 1 каплю раствора NH_4OH. При этом в присутствии CH_3COO^- появляется синее окрашивание.

Механизм этой реакции недостаточно выяснен. Предполагается, что при нагревании получается основной ацетат лантана, который адсорбирует элементарный иод, что сопровождается появлением синего окрашивания. Реакции мешают SO_4^{--} и PO_4^{---}.

§ 14. Обнаружение BrO_3^--ионов

Свойства броматов. Водные растворы броматов щелочных металлов имеют нейтральную реакцию. Броматы в кислом растворе являются сильными окислителями:

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

Многие органические вещества легко бромируются бромом, образующимся при взаимодействии броматов с бромидами согласно стехиометрическим уравнениям. Например:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$$

$$\underset{\text{8-оксихинолин}}{C_9H_6N(OH)} + 2Br_2 \longrightarrow \underset{\text{дибромоксихинолин}}{C_9H_4Br_2N(OH)} + 2H^+ + 2Br^-$$

Бромид-броматные смеси применяют в количественном анализе.

В противоположность свободной $HBrO_3$, легко разлагающейся на кислород и бромистый водород, окисляющийся до Br_2, броматы в твердом состоянии и их водные растворы являются устойчивыми. Для открытия BrO_3^- достаточно лишь прибавить к анализируемому раствору KBr и подкислить его хлористоводородной кислотой. При этом тотчас выделяется свободный бром, который можно обнаружить по выделению бурых паров, при помощи флюоресцеина и другими способами (см. § 4).

Получение красителей окислением смесей аминов. К капле 2%-ного водного раствора хлористоводородной соли диметилпарафенилендиамина прибавьте 3 капли 2%-ного спиртового раствора диэтиланилина, 5 капель 6 н. раствора HCl и 10 капель анализируемого раствора. Смесь нагрейте на водяной бане. В присутствии броматов наблюдается появление характерного сине-зеленого окрашивания.

Вместо диэтиланилина можно пользоваться диметиланилином, *орто*-, *мета*- или *пара*-толуидинами, *мета*- или *пара*-нитроанилинами, α-нафтиламином. При этом образуются красители несколько других оттенков.

§ 15. Обнаружение ClO_3^--ионов

Свойства хлоратов. Водные растворы хлоратов щелочных металлов имеют нейтральную реакцию. Все хлораты растворимы в воде. Хлораты в кислой среде, равно как и сама хлорноватая кислота, являются сильными окислителями:

$$ClO_3^- + 6e + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 3H_2O$$

Они окисляют металлы, сульфиты, оксалаты и др. Например:

$$3Zn + ClO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Zn^{++} + Cl^- + 3H_2O$$

Восстановление хлоратов, как видно из приведенной реакции, сопровождается образованием хлорид-ионов, которые обнаруживают известными реакциями (см. § 3).

В отличие от хлорноватой кислоты хлораты на холоду в твердом состоянии и в водном растворе устойчивы. При нагревании они разлагаются с выделением кислорода.

Реакция с анилином. Прилейте к анализируемому веществу несколько капель концентрированной серной кислоты (*перед работой наденьте защитные очки!*) и 1—2 капли раствора сернокислого анилина. В присутствии ClO_3^- появляется темно-синяя окраска.

Окисление Mn^{II} до Mn^{III}. Поместите в пробирку несколько капель анализируемого раствора, 1 каплю смеси равных объемов насыщенного раствора $MnSO_4$ и фосфорной кислоты (пл. 1,7 *г/см*^{3}) и нагрейте. В присутствии ClO_3^- появляется красно-фиолетовое окрашивание. Реакция протекает согласно уравнению:

$$ClO_3^- + 6Mn^{++} + 12H_3PO_4 \longrightarrow Cl^- + 6[Mn(PO_4)_2]^{---} + 3H_2O + 30H^+$$

Чувствительность реакции увеличивается от прибавления капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида.

ClO_4^- не дает этой реакции. Многие другие окислители $(BrO_3^-, IO_3^-, IO_4^-, S_2O_8^{--}, NO_2^-)$ реагируют аналогично.

Образование хлоридов. В отличие от перхлоратов и хлорной кислоты хлораты при кипячении в кислом растворе восстанавливаются ионами железа (II) в хлориды:

$$ClO_3^- + 6Fe^{++} + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 6Fe^{+++} + 3H_2O$$

Образовавшиеся Cl^- и Fe^{+++} могут быть легко обнаружены в растворе известными реакциями (см. § 3 и гл. VI, § 8).

§ 16. Обнаружение ClO_4^--ионов

Свойства перхлоратов. Водные растворы перхлоратов имеют нейтральную реакцию. В неводных растворах $HClO_4$ ведет себя как самая сильная из всех кислот.

Перхлораты растворимы в воде. Менее растворим $AgClO_4$.

Перхлораты и хлорная кислота трудно восстанавливаются *. Безводная хлорная кислота может самопроизвольно взрываться.

Термическое разложение перхлоратов происходит при более высоких температурах, чем хлоратов:

$$KClO_4 \xrightarrow{t} KCl + 2O_2$$

Смесь $KClO_4 + CdCl_2$, плавящаяся без разложения при 568° С, при более высокой температуре реагирует с образованием свободного хлора.

$$KClO_4 + 4CdCl_2 \longrightarrow KCl + 4CdO + \mathbf{4Cl_2}\uparrow$$

Выделяющийся хлор может быть обнаружен различными способами (см. § 3). На этом основана описываемая реакция обнаружения перхлоратов.

При выпаривании смеси растворов перхлоратов с солями аммония досуха и последующем прокаливании сухого остатка протекает реакция:

$$3KClO_4 + 8NH_4NO_3 \longrightarrow 3KCl + \mathbf{4N_2}\uparrow + \mathbf{8HNO_3}\uparrow + \mathbf{12H_2O}\uparrow$$

С помощью этой реакции перхлораты могут быть удалены из анализируемой смеси.

Разложение перхлоратов совместно с хлоридом кадмия. Поместите в микропробирку 1—2 капли нейтрального или слабощелочного испытуемого раствора и 1—2 капли 2%-ного раствора $CdCl_2$. Смесь нагрейте на песочной бане при 150—160° С. После того как будет удалена вся вода, пробирку закройте пробкой с вставленной в нее насадкой в виде микроворонки (см. рис. 50). Воронку покройте листком индикаторной бумаги, смоченной раствором флюоресцеина + KBr. Затем пробирку нагрейте на пламени микрогорелки >568° С. При этом в присутствии перхлоратов выделяется хлор, который окисляет Br^-. Выделяющийся Br_2, реагируя с флюоресцеином, окрашивает бумагу в розовый цвет.

---

* Например, металлический цинк, H_2SO_3 и Fe^{++} не восстанавливают перхлоратов в хлориды.

Действие некоторых реактивов на анионы первой аналитической группы

Реактивы	Анионы						
	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-	Cl^-	Br^-	I^-	S^{--}
$BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$	Осадков не образуется						
$AgNO_3$		Белые осадки $AgNO_2$ | CH_3COOAg (из концентрированных растворов). Заметно растворяются в воде		Белый творожистый осадок **AgCl** Растворяется в NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$	Белый или желтоватый осадок **AgBr** Растворяется в NH_4OH	Желтый осадок **AgI** Не растворяется в NH_4OH	Черный осадок **Ag_2S** Растворяется в HNO_3
				Растворяются в KCN и $Na_2S_2O_3$; не растворяются в кислотах			
$Pb(CH_3COO)_2$				Белый осадок **$PbCl_2$**	Желтоватый осадок **$PbBr_2$**	Желтый осадок **PbI_2**	Черный осадок **PbS** Растворяется в HNO_3
				Растворяются в горячей воде и минеральных кислотах			
H_2SO_4 (разбавленная)		**$NO + HNO_3$**	**CH_3COOH**	HCl	HBr	HI	**H_2S**
H_2SO_4 (концентрированная)	**NO_2**	**$NO + NO_2$**	**CH_3COOH**	**HCl**	**HBr** и частично **Br_2**	**I_2**	**H_2S, SO_2**
Окислители		**HNO_3**		Cl_2, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-	Br_2, BrO^-, BrO_3^-	I_2, IO_3^-	S, SO_2, SO_4^{--}
Восстановители	**NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_3**	**NO, N_2, NH_3**					

Реактивы	Анионы						
	CN^-	SCN^-	$[Fe(CN)_6]^{=\,=}$	$[Fe(CN)_6]^{---}$	BrO_3^-	ClO_3^-	ClO_4^-
$BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$	Осадки не образуются						
$AgNO_3$	Белые творожистые осадки **AgCN** | **AgSCN** | **$Ag_4[Fe(CN)_6]$** Растворяются в NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$			Оранжевый осадок **$Ag_3[Fe(CN)_6]$**	Белый осадок $AgBrO_3$ (из концентрированных растворов)		
	Растворяются в KCN и $Na_2S_2O_3$; не растворяются в разбавленной HNO_3						
$Pb(CH_3COO)_2$	Белые осадки $Pb(CN)_2$ | $Pb(SCN)_2$ | **$Pb_2[Fe(CN)_6]$**			$Pb_3[Fe(CN)_6]_2$	$Pb(BrO_3)_2$ (из концентрированных растворов)		
	Не растворяются в избытке реактива						
H_2SO_4 (разбавленная)	**HCN**	—	**HCN** (при нагревании)	**HCN** (при нагревании)	**O_2, Br_2**	$HClO_3$	
H_2SO_4 (концентрированная)	**CO, CO_2, SO_2, NH_4^+**	**CO, CO_2, SO_2, COS**	**CO, NH_4^+**	**CO**, NH_4^+	**O_2, Br_2**	**ClO_2**	$HClO_4$
Окислители	**$(CN)_2$**	**NO, CO_2, SO_4^{--}**	**$[Fe(CN)_6]^{---}$**				
Восстановители		**H_2S**		$[Fe(CN)_6]^{=\,=}$	Br^-	Cl^-	Cl^-

Чувствительность реакции повышается, если вместо флюоресцеина использовать тиокетон Михлера; при этом наблюдается появление синего окрашивания.

Образование перхлората калия. Калиевая соль хлорной кислоты является относительно малорастворимой в воде. При соблюдении определенных условий ионы ClO_4^- могут быть удалены из раствора в виде белого кристаллического осадка $KClO_4$, который вновь растворяется при нагревании с водой.

В отличие от перхлората натрия $KClO_4$ нерастворим в этилацетате. Поэтому если к раствору, содержащему ClO_4^-, в присутствии этилацетата добавить KCl, то выпадает осадок $KClO_4$.

Реакция восстановления ClO_4^- до Cl^-. Нитрат серебра не дает осадка с ClO_4^-, однако, если предварительно восстановить ClO_4^- до Cl^-, то при добавлении $AgNO_3$ образуется белый осадок AgCl. Но так как AgCl образуется также при действии Ag^+ на растворимые хлориды, то необходимо предварительно удалить Cl^- из анализируемого раствора. При восстановлении, кроме ClO_4^-, могут восстановиться также и хлорат-ионы в хлорид-ионы. Поэтому в случае совместного присутствия в растворе Cl^-, ClO_3^- и ClO_4^- следует придерживаться известной последовательности определения (см. § 20).

§ 17. Обзор действия реактивов на анионы первой группы

Действие различных реактивов на анионы I группы наглядно видно из табл. 27.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ АНИОНОВ

§ 18. Анализ смеси Cl^--, Br^-- и I^--ионов

Методы анализа смеси Cl^-, Br^- и I^- можно разделить на две основные группы.

1. Методы, основанные на различной растворимости серебряных солей галогеноводородных кислот.

2. Методы, основанные на использовании различия окислительно-восстановительных потенциалов анионов галогеноводородных кислот.

Метод анализа смеси Cl^--, Br^-- и I^--ионов, основанный на различной растворимости солей серебра. Подкислите анализируемый раствор разбавленной азотной кислотой и количественно осадите Cl^-, Br^- и I^- несколькими каплями раствора $AgNO_3$.

Осадок 1
AgCl, AgBr, AgI

Раствор 1
Ag^+, NO_3^- и другие анионы, неосаждаемые Ag^+

Осадок 1, содержащий галогениды серебра, отфильтруйте, тщательно промойте и обработайте на фильтре 10—15%-ным раствором смеси $(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$ или раствором смеси $NH_4OH + AgNO_3 + KNO_3$ (см. § 3). При этом AgCl растворяется с образованием аммиачного комплекса, а бромид и иодид серебра остаются на фильтре в виде осадка:

Осадок 2
AgI, AgBr

Раствор 2
$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

При подкислении азотной кислотой части полученного раствора 2 аммиакат серебра разлагается и выделяется осадок AgCl, а при добавлении раствора KI к другой порции раствора 2 осаждается AgI.

Осадок 2 обработайте 25%-ным раствором аммиака. При этом AgBr растворяется с образованием аммиачного комплекса, а AgI остается в осадке:

Осадок 3
AgI

Раствор 3
$[Ag(NH_3)_2]^+ + Br^-$

При подкислении азотной кислотой раствора 3 аммиачный комплекс разлагается и выпадает осадок AgBr. Осадок AgI, не растворившийся в NH_4OH, высушите и сплавьте со смесью Na_2CO_3 и $NaNO_3$. Плав растворите в воде и остаток отфильтруйте. Раствор подкислите уксусной кислотой и проделайте поверочные реакции на I^- при помощи хлорной воды или нитрита натрия. Иногда в результате подкисления раствора, полученного при растворении указанного плава, выделяется свободный иод. Из этого можно сделать вывод, что I^- присутствуют в анализируемом растворе.

Появление свободного иода уже при подкислении водного раствора уксусной кислотой исключает необходимость дальнейших аналитических операций, так как выделение иода в этом случае является результатом взаимодействия иодидов с иодатами и нитритом, образующимися в процессе сплавления осадка с Na_2CO_3 и $NaNO_3$.

Химические реакции, протекающие при сплавлении иодида серебра с нитратом и карбонатом натрия, могут быть представлены следующими уравнениями:

$$2AgI + Na_2CO_3 \longrightarrow Ag_2CO_3 + 2NaI$$

$$Ag_2CO_3 \longrightarrow Ag_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

$$3NaNO_3 + NaI \longrightarrow 3NaNO_2 + NaIO_3 \quad \text{(частично)}$$

$$2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + \mathbf{O_2}\uparrow$$

При подкислении уксусной кислотой:

$$2NaNO_2 + 2NaI + 4CH_3COOH \longrightarrow 4CH_3COONa + \mathbf{2NO}\uparrow + 2H_2O + \downarrow\mathbf{I_2}$$

$$NaIO_3 + 5NaI + 6CH_3COOH \longrightarrow 6CH_3COONa + \downarrow\mathbf{3I_2} + 3H_2O$$

Методы анализа смеси Cl^-, Br^- и I^--ионов, основанные на различии их окислительно-восстановительных потенциалов. Вариант 1. Для открытия Cl^- в присутствии бромидов и иодидов воспользуйтесь реакцией окисления хлоридов бихроматом калия. Следует помнить, что эта реакция не всегда удается, и поэтому отрицательный ее результат не может служить бесспорным доказательством отсутствия хлоридов (см. § 3).

Для открытия Br^- и I^- примените реакцию с хлорной водой (см. § 4 и 5).

Помимо указанных реакций для открытия Cl^-, Br^- и I^-, могут быть использованы также и другие рассмотренные ранее реакции.

Вариант 2. К раствору, содержащему Cl^-, Br^- и I^-, прибавьте буферную смесь $CH_3COOH + CH_3COONa$ (pH = 5 — 6) и 1%-ный раствор $KMnO_4$. При этом происходит моментальное окисление I^-, сопровождающееся выделением иода. Выделяющийся иод извлеките из водного раствора экстракцией четыреххлористым углеродом или бензолом и отделите слой органического растворителя. Вследствие разности окислительно-восстановительных потенциалов иодистоводородной, бромистоводородной и хлористоводородной кислот окисления Br^- и тем более Cl^- в указанных условиях не происходит. Если увеличить концентрацию ионов водорода, то будет окисляться Br^-.

Для открытия Br^- к анализируемой смеси после извлечения иода четыреххлористым углеродом прибавьте H_2SO_4 до pH = 3. Чтобы полностью окислить Br^-, раствор следует кипятить (при этом не происходит заметного окисления Cl^-). Выделившийся свободный бром также экстрагируют четыреххлористым углеродом или бензолом. В присутствии свободного брома слой четыреххлористого углерода окрашивается в желто-оранжевый цвет. Дальнейшее открытие Cl^- проводят после полного удаления I^- и Br^- из раствора.

Для открытия Cl^- несколькими каплями Na_2SO_3 обесцвечивают избыток $KMnO_4$. Если при этом выделяется осадок двуокиси марганца, то его отфильтровывают и в полученном фильтрате открывают Cl^- действием $AgNO_3$ или другими реактивами (см. § 3).

Другие способы разделения Cl^--, Br^-- и I^--ионов. Иодиды от хлоридов отделяют окислением их в кислой среде нитритом натрия или сульфатом железа (III) и отгонкой выделяющегося элементарного иода. Иодиды также отделяют от хлоридов и бромидов в виде иодида палладия PdI_2, нерастворимого в воде и в разбавленной хлористоводородной кислоте. При окислении смеси галогенидов серебра бихроматом в сернокислой среде и нагревании на водяной бане улетучиваются хлор и бром; иодид окисляется в иодат, который при действии Na_2SO_3 восстанавливается в иодид, образующий с Ag^+ желтый осадок AgI. Для отделения Br^- от Cl^- применяют окисление бииодатом калия $KH(IO_3)_2$, окисляющим Br^- до элементарного брома. Указанные методы широко применяют в количественном анализе.

CN^- удаляют в виде HCN, действуя (*под тягой!*) на исследуемый раствор при нагревании $NaHCO_3$ и пропуская в раствор одновременно CO_2. Выделяющиеся пары пропускают через раствор $AgNO_3$, подкисленный HNO_3. Появляющаяся белая муть AgCN указывает на присутствие CN^-.

Раствор, свободный от CN^-, подкисляют разбавленной HNO_3 для нейтрализации $NaHCO_3$ и анализируют, как указано выше.

При наличии $[Fe(CN)_6]^{----}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ и SCN^- сначала освобождаются от CN^- с помощью $NaHCO_3$ и CO_2. Затем раствор подкисляют разбавленной H_2SO_4 для нейтрализации $NaHCO_3$ и осаждают $[Fe(CN)_6]^{----}$ и $[Fe(CN)_6]^{---}$ несколькими каплями раствора $CdSO_4$ в виде $Cd_2[Fe(CN)_6]$ и $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$. Выделившийся осадок отделяют от раствора, содержащего Cl^-, Br^-, I^- и SCN^-, и далее поступают так, как описано в следующем параграфе.

§ 19. Анализ смеси Cl^--, Br^--, I^-- и SCN^--ионов

Вариант 1. Присутствие SCN^- можно легко обнаружить в отдельной пробе анализируемого раствора по образованию с Fe^{+++} кроваво-красного окрашивания раствора (см. гл. VI, § 8). Эта реакция возможна, если в растворе отсутствует I^-, который мешает открытию SCN^-, так как он восстанавливает Fe^{+++} до Fe^{++}, а сам окисляется до элементарного иода.

Если же в растворе присутствует I^-, то поступают следующим образом. Сначала в отдельной пробе исходного раствора проверяют присутствие I^- с помощью хлорной воды или HNO_2 (см. § 5). Если в растворе содержится I^-, то приливают к нескольким каплям исследуемого раствора по несколько капель разбавленной HNO_3 и раствора $AgNO_3$:

Осадок 1
AgCl, AgBr, AgI, AgSCN

Раствор 1
Ag^+, NO_3^- и другие анионы, неосаждаемые Ag^+

Осадок 1 отцентрифугируйте, промойте водой и обработайте смесью растворов аммиака и $(NH_4)_2S$:

Осадок 2
Ag_2S, AgI

Раствор 2
NH_4^+, NH_3, Cl^-, Br^-, SCN^-, S^{--}

Отдельную пробу раствора 2 подкислите хлористоводородной кислотой и прокипятите до удаления H_2S. Затем прибавьте каплю раствора, содержащего Fe^{+++}. В присутствии SCN^- появляется кроваво-красное окрашивание. Другую пробу раствора 2 подкислите азотной кислотой и нагрейте на водяной бане до полного удаления H_2S.

Добавьте к раствору несколько капель $AgNO_3$ и концентрированной HNO_3 и снова нагрейте на водяной бане до полного окисления SCN^-:

Осадок 3
AgCl, AgBr (анализируют, как описано в § 18)

Раствор 3
Ag^+, NH_4^+, SO_4^{--}, NO_3^- (не анализируют)

Если в исходном растворе присутствуют $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{==}$ и CN^-, то поступают, как описано выше (см. § 18), или подкисляют начальный раствор уксусной кислотой и прибавляют раствор $Ni(NO_3)_2$:

Осадок 1а
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$, $Ni_2[Fe(CN)_6]$, $Ni(CN)_2$

Раствор 1а
Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-

Для отделения CN^- от $[Fe(CN)_6]^{---}$ и $[Fe(CN)_6]^{==}$, обнаруживаемых в начале анализа реакциями с Fe^{++} и Fe^{+++}, осадок 1а растворяют в 3 н. NH_4OH, к полученному раствору прибавляют Na_2SO_3 (для восстановления $[Fe(CN)_6]^{---}$ в $[Fe(CN)_6]^{==}$) и $AgNO_3$:

Осадок 1б
$Ag_4[Fe(CN)_6]$ (поверочные реакции см. § 8)

Раствор 1б
$[Ag(CN)_2]^-$, Ni^{++} (поверочные реакции см. § 6)

§ 20. Анализ смеси Cl^--, ClO_3^--, ClO_4^--ионов

Прилейте к 5—10 каплям анализируемого раствора по нескольку капель HNO_3 и $AgNO_3$: образование осадка указывает на присутствие Cl^-.

Осадок 1
AgCl (поверочные реакции см. § 3)

Раствор 1
Ag^+, H^+, ClO_3^-, ClO_4^-, NO_3^-

Осадок 1 отцентрифугируйте. К раствору 1, свободному от Cl^-, прилейте раствор $FeSO_4$ и прокипятите. При этом ClO_3^- восстанавливается до Cl^- (см. § 15) и снова выпадает осадок AgCl. Если необходимо, для полноты осаждения Cl^- добавьте некоторый избыток $AgNO_3$. Если ClO_3^- отсутствует, то необходимость в добавлении $AgNO_3$ отпадает. Осадок AgCl, указывающий на наличие в исследуемом растворе ClO_3^-, отцентрифугируйте. Полученный раствор, не содержащий Cl^- и ClO_3^-, обработайте несколькими каплями раствора NaOH. При этом в осадок выпадают Ag_2O, $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$. Выпавший осадок отделите. Раствор нейтрализуйте до слабокислой реакции 1—2 каплями азотной кислоты и прибавьте 2—3 капли NH_4NO_3. Смесь выпарьте досуха и прокалите. При этом ClO_4^- восстанавливается до Cl^- (см. § 16). Если сухой осадок растворить в воде и прибавить каплю раствора $AgNO_3$, то опять выпадет осадок AgCl, что указывает на присутствие ClO_4^-.

§ 21. Анализ смеси NO_2^-- и NO_3^--ионов

Для обнаружения NO_2^- и NO_3^- при совместном их присутствии применяют несколько способов.

Вариант 1. С отдельными порциями раствора проводят реакции на NO_2^-:

1) реакцию с KI в уксуснокислом растворе, сопровождающуюся выделением свободного иода;

2) реакцию обесцвечивания кислого раствора $KMnO_4$.

Если в растворе присутствуют NO_2^-, то его предварительно разлагают, нагревая анализируемую смесь с солями аммония, мочевиной, азотистоводородной или сульфаминовой кислотами (см. § 11). После этого проводят одну из реакций обнаружения NO_3^- (см. § 10): 1) восстановление до аммиака; 2) образование бурого кольца $[Fe(NO)]SO_4$ (непрочное соединение) и др.

Вариант 2. В пробирке нагрейте около 0,5 *г* мочевины с 3 *мл* воды, подкисленной хлористоводородной кислотой. Затем осторожно по стенкам пробирки прилейте часть испытуемого раствора, предварительно слегка подкисленного раствором HCl. В месте соприкосновения сливаемых растворов появляются пузырьки выделяющегося азота, что указывает на присутствие NO_2^-.

Для подтверждения присутствия NO_2^- проделайте, кроме того, еще поверочные реакции:

а) реакцию образования желтого кристаллического осадка гексанитрокобальтата калия $K_3[Co(NO_2)_6]$;

б) реакцию образования диазосоединений (см. § 11).

Убедившись в присутствии NO_2^-, смесь подкисленного хлористоводородной кислотой испытуемого раствора с мочевиной нагрейте до кипения и кипятите до полного разрушения NO_2^-. Чтобы убедиться в полноте разложения нитритов, добавьте еще небольшое количество мочевины и прокипятите. При этом не должен выделяться газообразный азот. Если полнота разложения не достигнута, то кипячение раствора продолжают еще некоторое время. Получают раствор, содержащий нитрат-ионы. В этом растворе NO_3^- открывают одной из описанных ранее реакций (см. § 10).

Реакция с мочевиной не всегда обеспечивает полноту разложения нитритов, поэтому для их разложения лучше пользоваться азидом натрия. При невозможности по какой-либо причине использовать лучшие способы можно применять и метод разрушения нитритов солями аммония.

§ 22. Анализ смеси анионов первой группы (Cl^-, Br^-, I^-, S^{--}, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-)

Предварительные испытания. В анализе анионов предварительные испытания имеют очень большое значение.

С отдельными пробами анализируемого раствора проведите следующие испытания.

1. Определите реакцию среды. Кислая среда указывает на присутствие в пробе свободных кислот, которые даны для анализа или получились в результате гидролиза солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот.

При pH = 1—2 исключается присутствие анионов, неустойчивых в кислой среде (NO_2^- и др.), а также исключается совместное присутствие окислителей и восстановителей. Например, если найден I^-, то должны отсутствовать ионы, окисляющие в кислой среде иодистоводородную кислоту и т. д.

Щелочная среда указывает на присутствие свободных щелочей, которые даны для анализа или были получены в процессе гидролиза солей, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот.

Нейтральная среда указывает на отсутствие свободных кислот и оснований и вероятность отсутствия солей, образованных катионами слабых оснований и сильных кислот или катионами сильных оснований и слабых кислот.

2. На отдельные пробы нейтрального испытуемого раствора подействуйте растворами $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Pb(CH_3COO)_2$ и $NiSO_4$. В результате проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

а) если при добавлении раствора $BaCl_2$ при pH = 7 не образуется осадок, значит отсутствуют анионы II аналитической группы, осаждаемые ионами бария:

б) если при добавлении раствора $AgNO_3$ не образуется осадок, то отсутствуют анионы, осаждаемые ионами серебра, и, наоборот, если осадок образуется, то присутствуют анионы, осаждаемые ионами серебра, причем белые осадки указывают на вероятность отсутствия I^-, S^{--} (I^- образует желтый осадок, а S^{--} — черный);

в) если при добавлении раствора $Pb(CH_3COO)_2$ не выпадает осадок, следовательно, отсутствуют анионы, осаждаемые ионами свинца; образование белых осадков указывает на вероятность отсутствия анионов, образующих с ионами свинца цветные осадки (I^- и S^{--});

г) если при добавлении раствора $NiSO_4$ осадок не выпадает, то отсутствует S^{--}, с которым Ni^{++} образует черный осадок.

3. Для обнаружения в растворе окислителей подкислите его серной кислотой и затем прилейте раствор KI. В присутствии окислителей выделяется элементарный иод (посинение крахмальной бумаги, окрашивание слоя CCl_4 и т. п.).

Если при действии KI в кислой среде не наблюдается никакого изменения, то это означает, что в растворе отсутствуют окислители.

4. Наличие восстановителей в исследуемом растворе можно обнаружить следующими способами:

а) подкислите испытуемый раствор разбавленной H_2SO_4 и прилейте к нему сильно разбавленный раствор $KMnO_4$. В присутствии восстановителей малиново-красная окраска перманганата обесцвечивается. Нагревание на водяной бане способствует протеканию реакции окисления — восстановления. Если раствор $KMnO_4$ в кислой среде не обесцвечивается, это означает, что восстановители в анализируемом растворе отсутствуют;

б) подкислите испытуемый раствор разбавленной H_2SO_4 и прилейте к нему разбавленный раствор иода. В присутствии восстановителей (например, S^{--}) бурая окраска иода обесцвечивается. Следует иметь в виду, что обесцвечивание иода может произойти и в отсутствие восстановителей, если исследуемый раствор окажется недостаточно подкисленным. В щелочном растворе иод обесцвечивается вследствие протекания реакции диспропорционирования:

$$I_2 + 2OH^- \longrightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

в) подкислите исследуемый раствор разбавленной H_2SO_4 и прилейте к нему сильно разбавленные растворы $FeCl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. $[Fe(CN)_6]^{---}$ не образует осадка с железом (III), но вызывает бурое окрашивание. Восстановители восстанавливают железо (III) до Fe^{++} ($E^0_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = +0{,}771$ *в*), которые с гексацианоферратом (III) дают осадок турнбулевой сини (см. гл. VI, § 9). Восстановители восстанавливают также гексацианоферраты (III) до гексацианоферратов (II) ($E^0_{[Fe(CN)_6]^{---}/[Fe(CN)_6]^{--}} = +0{,}36$ *в*) (см. гл. VI, § 9), которые дают с железом (III) берлинскую лазурь (см. гл. VI, § 8), окрашивая анализируемый раствор в синий цвет.

Для успешного проведения данной пробы необходимо предварительно убедиться, что в исследуемом растворе отсутствуют Fe^{++} и $[Fe(CN)_6]^{--}$.

5. На исследуемый раствор подействуйте разбавленной и концентрированной H_2SO_4. Если при нагревании будут выделяться газы NO_2, H_2S, SO_2, то испытуемый раствор содержит NO_2^-, S^{--} или NO_3^-.

Схема анализа смеси анионов первой аналитической группы

Операции	Реактивы	Анионы			
		S^{--}, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-			
Отделение S^{--} (проба 1) (испытуемый раствор)	$NiSO_4$ (избыток)	Осадок 1 **NiS** (поверочные реакции)	Раствор 1 Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--})		
Отделение Cl^-, Br^-, I^- (раствор I)	$HNO_3 + AgNO_3$ (при кипячении)		Осадок 2 AgCl, AgBr, AgI		Раствор 2 $NO_2^- \longrightarrow NO + NO_3^-$, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--})
Частичное растворение осадка (2) и обнаружение Cl^-	$(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$		Раствор 2а (поверочные реакции) $[Ag(NH_3)_2]Cl$	Осадок 2а AgBr, AgI	
Частичное растворение осадка (2а) и обнаружение Br^- и I^-	NH_4OH		Раствор 2б $[Ag(NH_3)_2]Br$ (поверочные реакции)	Осадок 2б **AgI** (поверочные реакции)	

Отделение NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^- (проба 2) (испытуемый раствор)	Ag_2SO_4	Осадок 3 **Ag_2S, $AgCl$, $AgBr$, AgI** (сдайте лаборанту)	Раствор 3 Ag^+, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--})		
Осаждение избытка Ag^+ (раствор 3)	NaOH (при кипячении)		Осадок 4 Ag_2O (сдайте лаборанту)	Раствор 4 NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--}), (OH^-)	
Обнаружение NO_2^- (часть раствора 4)	а) $CH_3COOH + KI$ б) $H_2SO_4 + KMnO_4$			Выделение I_2 Обесцвечивание $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{++}$	
Разложение NO_2^- (часть раствора 4)	Мочевина + HCl, NaN_3 (при нагревании)			Выделение газа N_2	Раствор 5 NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--})
Обнаружение в растворе 5 NO_3^-	NaOH + Zn (при нагревании)				Выделение газа **NH_3** Раствор 6 CH_3COO^-, (SO_4^{--})
Обнаружение CH_3COO^- (часть раствора 4)	**$C_2H_5OH + H_2SO_4$**				Образование этилацетата **$CH_3COOC_2H_5$**

Различить эти газы можно соответствующими реакциями или по характерному запаху. Появление запаха уксусной кислоты указывает на присутствие в растворе CH_3COO^-.

Подготовка вещества к анализу. При анализе анионов рекомендуется пользоваться только растворимыми в воде солями щелочных металлов. Если для исследования получены соли других металлов, то после предварительных испытаний необходимо отделить катионы тяжелых металлов методом «содовой вытяжки» (см. гл. V, § 8 и 9).

К исследуемой смеси прилейте 2 н. раствор Na_2CO_3 и нагрейте до кипения. Если при этом наблюдается выделение аммиака, то кипячение продолжайте до тех пор, пока соли аммония не будут разложены полностью. Выпадающий осадок карбонатов, оксикарбонатов, гидроокисей и окисей отфильтруйте. При этом отделяется ряд катионов и тем самым устраняется их вредное влияние. В растворе остаются соли щелочных металлов, соединения мышьяка и частично катионы металлов, гидроокиси которых имеют амфотерный характер (Al^{+++}, Cr^{+++}, Sn^{++}, Zn^{++} и др.).

Соединения олова, алюминия, хрома, цинка и т. п. могут быть осаждены из содового раствора, если содовую вытяжку точно нейтрализовать.

В присутствии органических оксисоединений в щелочно-карбонатный раствор, применяемый для анализа анионов, переходят катионы железа, кобальта, хрома и меди, поэтому органические оксисоединения следует сначала разрушить путем их окисления азотной кислотой (предварительно установив, имеются ли NO_3^- в испытуемом растворе) и последующего прокаливания смеси.

Систематический ход анализа. После того как вещество будет подготовлено, следует, перед выполнением систематического хода анализа, проделать частные реакции на отдельные ионы (см. § 3—16). Полученные результаты считают предварительными и используют при выборе варианта анализа смеси анионов.

Отделение S^{--}-ионов. Если предварительными испытаниями установлено, что в анализируемой смеси имеются сульфид-ионы, то отдельную порцию испытуемого раствора нейтрализуйте уксусной кислотой и осадите S^{--} избытком раствора $NiSO_4$ (или $ZnSO_4$).

При этом выпадает черный осадок NiS. Если анализ ведется в присутствии $[Fe(CN)_6]^{---}$ и $[Fe(CN)_6]^{----}$, то в осадок выпадают также $Ni_2[Fe(CN)_6]$ (зеленый) и $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ (желто-бурый).

Раствор с черным осадком нагревайте до тех пор, пока не наступит расслоение осадка и жидкости. Прибавление небольшого количества ацетата натрия благоприятствует коагулированию осадка.

Для подтверждения наличия S^{--} проделайте поверочные реакции (см. § 12).

Для отделения сульфид-ионов осадок NiS отфильтруйте или отцентрифугируйте и промойте разбавленным раствором ацетата натрия:

Осадок 1
NiS

Раствор 1
Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--})

Отделение Cl^--, Br^-- и I^--ионов. Раствор 1 подкислите азотной кислотой и осадите Cl^-, Br^- и I^- раствором $AgNO_3$. Смесь нагрейте до кипения и продолжайте кипятить до тех пор, пока весь осадок не скоагулирует и раствор над осадком не просветлеет. При этом NO_2^-

разлагается с образованием NO_3^- и NO. Необходимо избегать избытка $AgNO_3$. Осадок тщательно промойте.

Осадок 2
AgCl, AgBr, AgI

Раствор 2
NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--})

Анализ смеси Cl^-, Br^- и I^- может быть выполнен различными методами (см. § 18).

Отделение NO_3^--, NO_2^-- и CH_3COO^--ионов. Часть начального раствора нейтрализуйте разбавленной H_2SO_4 и прилейте к нему раствор Ag_2SO_4 до полного осаждения S^{--}, Cl^-, Br^- и I^-:

Осадок 3
Ag_2S, AgCl, AgBr, AgI

Раствор 3
Ag^+, NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--})

Осаждение избытка Ag^+. Осадок 3 отфильтруйте. Далее он не анализируется (сдайте лаборанту), так как присутствие этих анионов было уже доказано ранее. К раствору 3 прибавьте 2 н. раствор NaOH до сильнощелочной реакции и прокипятите. При этом выпадает осадок Ag_2O:

Осадок 4
Ag_2O

Раствор 4
NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-, (SO_4^{--})

Осадок 4 отфильтруйте, он далее не анализируется (сдайте лаборанту); часть раствора 4 используйте для обнаружения NO_2^- и NO_3^-, а другую часть — для обнаружения ацетат-ионов.

Обнаружение NO_2^-- и NO_3^--ионов. Обнаружение NO_2^- и NO_3^- при совместном их присутствии уже было описано (см. § 21).

Обнаружение CH_3COO^--ионов. Небольшую порцию оставшегося раствора 4 поместите в пробирку, прибавьте 0,5 *мл* этилового спирта, 5—10 капель концентрированной H_2SO_4 и нагрейте. В присутствии CH_3COOH появляется характерный приятный запах этилацетата.

Для подтверждения присутствия CH_3COO^- проделайте поверочные реакции (см. § 13):

а) получите красно-бурый осадок диоксиацетата железа;

б) испытайте раствор на образование темно-синего окрашивания с помощью солей лантана и иода.

Общая схема анализа смеси анионов I аналитической группы представлена в табл. 28.

ГЛАВА XII

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

F^-, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--}, CO_3^{--}, PO_4^{---}, CrO_4^{--}, AsO_3^{---}, AsO_4^{---}, BO_3^{---}, SiO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$, VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--} (GeO_3^{--}, IO_3^-, IO_4^-, $C_4H_4O_6^{--}$, SiF_6^{--}, SeO_3^{--}, SeO_4^{--}, TeO_3^{--}, TeO_4^{--})

§ 1. Характеристика второй группы анионов

В отличие от ионов I группы, бариевые соли которых растворимы в воде, все бариевые соли анионов II группы нерастворимы в воде, но растворяются (за исключением $BaSO_4$, $BaSiF_6$) в уксусной, хлористоводородной и азотной кислотах. Большинство других солей, образованных анионами II группы (за исключением солей щелочных металлов), также нерастворимо.

II группу анионов подразделяют на три подгруппы:

1) F^-, CO_3^{--}, SiO_3^{--}, PO_4^{---}, AsO_4^{---}, магниевые соли которых нерастворимы в воде;

2) SiF_6^{--}, SO_4^{--}, бариевые соли которых нерастворимы в минеральных кислотах;

3) IO_3^-, IO_4^-, VO_3^-, BO_3^{---}, $C_2O_4^{--}$, $C_4H_4O_6^{--}$, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, AsO_3^{---}, CrO_4^{--}, MoO_4^{--}, WO_4^{--}, SeO_3^{--}, SeO_4^{--}, TeO_3^{--}, TeO_4^{--}, магниевые соли которых растворимы в воде, а бариевые соли растворимы в минеральных кислотах.

Наиболее распространенными являются те соединения ванадия, вольфрама и молибдена, которые отвечают высшей степени окисления этих элементов (т. е. VO_3^-, WO_4^{--}, MoO_4^{--}) и не осаждаются растворами $(NH_4)_2S$, так как образуют анионы тиокислот: VS_3^-, WS_4^{--}, MoS_4^{--}.

Тиосоли ванадия, вольфрама и молибдена по своим свойствам напоминают тиосоли мышьяка, сурьмы и олова.

Кислоты разлагают тиосоли ванадия, вольфрама и молибдена с образованием V_2S_5, WS_3 и MoS_3, которые, подобно As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_5, Sb_2S_3 и SnS_2, снова растворяются в $(NH_4)_2S$.

Казалось бы, на основании этого VO_3^-, WO_4^{--} и MoO_4^{--} следует отнести к катионам IV аналитической группы. Однако при действии на растворы, содержащие рассматриваемые ионы, сероводорода в кислой среде V_2S_5 и WS_3 не осаждаются совсем, а MoS_3 выпадает в осадок только частично. Поэтому VO_3^-, WO_4^{--} и MoO_4^{--} нельзя отнести к IV группе катионов. Указанные ионы мы описываем в разделе анионов.

Иногда V^V, Mo^{VI} и W^{VI} рассматривают как катионы. Однако, по нашему мнению, отнесение V^V, Mo^{VI} и W^{VI} к катионам необоснованно.

§ 2. Общие реакции анионов второй группы

Действие солей бария. Растворы солей бария со всеми анионами II группы образуют белые осадки и только осадки $BaCrO_4$ и $Ba(VO_3)_2$ желтого цвета. Наиболее растворимыми являются BaS_2O_3, $BaHAsO_3$ и $Ba(BO_2)_2$, которые выпадают в осадок только из концентрированных растворов.

Действие солей серебра. Растворы солей серебра образуют осадки со всеми анионами II аналитической группы (кроме F^-): с SO_3^{--} — белый

кристаллический осадок Ag_2SO_3; с $S_2O_3^{--}$ — белый осадок $Ag_2S_2O_3$, который быстро желтеет, затем буреет и, наконец, превращается в черный осадок Ag_2S; с SO_4^{--} — белый кристаллический осадок Ag_2SO_4, выпадающий только из концентрированных растворов; с CO_3^{--} — белый или слегка желтоватый осадок Ag_2CO_3; с PO_4^{---} — желтый осадок Ag_3PO_4; с CrO_4^{--} — красно-бурый осадок Ag_2CrO_4; с AsO_4^{---} — осадок шоколадного цвета Ag_3AsO_4; с AsO_3^{---} — желтый осадок Ag_3AsO_3; с BO_3^{---} — белый осадок $AgBO_2$; с SiO_3^{--} — белый осадок Ag_2SiO_3 (сильно гидролизованные водные растворы щелочных силикатов образуют бурый осадок Ag_2O); с VO_3^- — желтый осадок $AgVO_3$; с WO_4^{--} — белый осадок Ag_2WO_4; с MoO_4^{--} — белый осадок Ag_2MoO_4; с $C_2O_4^{--}$ — белый осадок $Ag_2C_2O_4$.

Действие серной кислоты. Разбавленная H_2SO_4 вступает в реакцию с солями сернистой кислоты, причем происходит выделение двуокиси серы:

$$SO_3^{--} + 2H^+ \longrightarrow \mathbf{H_2SO_3}$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

Выделение SO_2 узнают по характерному запаху и по обесцвечиванию раствора $KMnO_4$.

При взаимодействии H_2SO_4 с солями тиосерной кислоты (тиосульфатами) выделяются двуокись серы и сера:

$$S_2O_3^{--} + 2H^+ \longrightarrow H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O + \downarrow\mathbf{S} + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

Реакция с солями угольной кислоты сопровождается выделением двуокиси углерода, распознаваемой по помутнению известковой или баритовой воды.

Соли хромовой кислоты превращаются в бихроматы, вследствие чего желтая окраска раствора изменяется на оранжевую:

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftarrows \mathbf{Cr_2O_7^{--}} + H_2O$$

Соли кремневой кислоты разлагаются с образованием гидрозоля кремневой кислоты:

$$SiO_3^{--} + 2H^+ \longrightarrow \downarrow\mathbf{H_2SiO_3}$$

Соли молибденовой, вольфрамовой и ванадиевых кислот разлагаются с образованием свободных кислот.

Концентрированная серная кислота действует энергичнее разбавленной. Соли хромовой кислоты при действии концентрированной H_2SO_4 разлагаются с образованием хромового ангидрида:

$$CrO_4^{--} + 2H^+ \longrightarrow H_2O + \mathbf{CrO_3}$$

Хромовый ангидрид *ядовит* и является сильным окислителем.

При кипячении хромового ангидрида с серной кислотой выделяется кислород:

$$6H_2SO_4 + 4CrO_3 \longrightarrow 6H_2O + 2Cr_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow$$

Анионы многоосновных кислот при взаимодействии с H_2SO_4 образуют кислые анионы (гидроанионы) и свободные кислоты, например:

$$H_2SO_4 + PO_4^{---} \rightleftarrows HSO_4^- + \underset{\text{гидрофосфат}}{\mathbf{HPO_4^{--}}}$$

$$H_2SO_4 + HPO_4^{--} \rightleftarrows HSO_4^- + \underset{\text{дигидрофосфат}}{\mathbf{H_2PO_4^-}}$$

$$H_2SO_4 + H_2PO_4^- \rightleftarrows HSO_4^- + \underset{\text{фосфорная кислота}}{\mathbf{H_3PO_4}}$$

Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители легко окисляют анионы сернистой, серноватистой, щавелевой и мышьяковистой кислот, а сильные восстановители восстанавливают анионы серной, хромовой, вольфрамовой, молибденовой, ванадиевой, мышьяковой и мышьяковистой кислот.

Действие окислителей и восстановителей зависит от условий проведения реакций, окислительно-восстановительного потенциала реагентов и т. п. Окисляемые (или восстанавливаемые) ионы могут претерпевать различные превращения.

Например, при действии окислителей SO_3^{--} окисляется до SO_4^{--}; $S_2O_3^{--}$ до $S_4O_6^{--}$, S и SO_4^{--}; AsO_3^{---} до AsO_4^{---}; $C_2O_4^{--}$ до CO_2. При действии восстановителей SO_3^{--} и $S_2O_3^{--}$ восстанавливаются до S и S^{--}; SO_4^{--} до SO_2 и S^{--}; CrO_4^{--} до Cr^{+++}; AsO_3^{---} до As и AsH_3; AsO_4^{---} до AsO_3^{---}, As и AsH_3; VO_3^- до $V_2O_2^{++}$, VO^+, V^{++}; WO_4^{--} до WO_2^+, WO_2; MoO_4^{--} до MoO_2^+ и MoO_3.

Интересно отметить, что в отличие от хлоридов, бромидов и иодидов, проявляющих восстановительные свойства при действии на них сильных окислителей, фториды не окисляются сильными окислителями. В соединении OF_2 фтор имеет отрицательную валентность, а кислород положительную (+2).

§ 3. Обнаружение SO_3^{--}-ионов

Свойства сульфитов. Соли сернистой кислоты, образованные катионами сильных оснований, в водных растворах имеют щелочную реакцию.

Большинство сульфитов мало растворимо в воде. Растворимы в воде сульфиты щелочных металлов, магния и аммония.

Сульфиты способны к комплексообразованию:

$$2Ag^+ + SO_3^{--} \longrightarrow Ag_2SO_3$$

$$Ag_2SO_3 + 3SO_3^{--} \rightleftarrows 2[Ag(SO_3)_2]^{---}$$

Анион сернистой кислоты бесцветен. Все ее соли, образованные не окрашенными катионами, тоже бесцветны.

Окисление сульфитов может протекать в кислой, щелочной и нейтральной среде; окисление SO_3^{--} происходит настолько легко, что наблюдается уже при стоянии растворов сульфитов на воздухе.

Реакция окисления сернистой кислоты иодом. Поместите в пробирку 1—2 капли раствора иода *; затем 3—4 капли раствора, содержащего SO_3^{--}. При этом происходит окисление сульфитов в сульфаты; реакция среды становится кислой и бурый раствор иода обесцвечивается:

$$SO_3^{--} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 2H^+ + 2I^-$$

Чтобы убедиться в образовании сульфатов, прибавьте к полученному после реакции раствору еще 2—3 капли 2 н. раствора HCl и несколько капель раствора $BaCl_2$. Выпадает белый осадок $BaSO_4$, нерастворимый в HCl.

Кроме иода, можно пользоваться и другими окислителями (например, перманганатом калия, галогенами, хроматами и т. д.).

---

* Элементарный иод практически нерастворим в воде (0,029 *г* при 20° С в 100 *г* воды). Поэтому для приготовления раствора иода кристаллический иод растворяют в концентрированном растворе KI и полученный раствор разбавляют водой. При этом образуются комплексные ионы $[I_3]^-$:

$$I_2 + I^- \rightleftarrows [I_3]^-$$

Условия проведения реакций. 1. Большинство реакций окисления сульфитов проводят в кислой или нейтральной среде. Особенно важно соблюдать это условие при окислении SO_3^{--} иодом, так как I_2 в щелочной среде обесцвечивается вследствие реакции диспропорционирования.

2. Нагревание способствует реакциям окисления — восстановления, однако следует иметь в виду, что соли сернистой кислоты склонны (в особенности при нагревании) к реакции диспропорционирования:

$$3Na_2SO_3 + Na_2SO_3 \rightleftarrows 3Na_2SO_4 + Na_2S$$

3. Течение реакции изменяется в зависимости от порядка приливания исследуемого раствора к раствору иода, или наоборот. Так, при добавлении раствора иода к раствору сульфита происходит реакция:

$$2Na_2SO_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_2O_6 + 2NaI$$

При добавлении раствора сульфита или сернистой кислоты к раствору иода образуется главным образом сульфат. Это объясняется тем, что при добавлении раствора иода к раствору сульфита в избытке находится восстановитель (SO_3^{--}), который препятствует окислению сульфита в сульфат; в случае обратного порядка приливания, т. е. раствора сульфита к раствору иода, в избытке будет окислитель (I_2), который способствует окислению сульфита в сульфат.

4. Восстановители, например тиосульфат-ионы, мешают открытию сернистой кислоты этим путем, так как тиосульфаты также окисляются иодом. Однако если при окислении SO_3^{--} иодом нейтральная среда испытуемого раствора в результате реакции становится кислой, то при окислении $S_2O_3^{--}$ раствор остается нейтральным.

5. Окислители, окисляющие SO_3^{--}, также должны отсутствовать.

Реакция восстановления сернистой кислоты. Поместите в пробирку 3—5 капель раствора соли сернистой кислоты (например, Na_2SO_3), 3—5 капель свежеприготовленного хлористоводородного концентрированного раствора $SnCl_2$ и содержимое пробирки нагрейте. При этом SO_3^{--} восстановится до S^{--} и выпадет желтый осадок SnS_2:

$$3Sn^{++} + SO_3^{--} + 8H^+ + 18Cl^- \longrightarrow \mathbf{H_2S} + 3H_2O + 3[SnCl_6]^{--}$$

$$3[SnCl_6]^{--} + 6H_2S \longrightarrow \downarrow\mathbf{3SnS_2} + 12H^+ + 18Cl^-$$

Кроме $SnCl_2$, можно применять и другие восстановители. Так, металлический цинк или магний в кислой среде восстанавливают SO_3^{--} также до S^{--}:

$$3Zn + Na_2SO_3 + 8HCl \longrightarrow 3ZnCl_2 + 2NaCl + \mathbf{H_2S}\uparrow + 3H_2O$$

$$3Mg + Na_2SO_3 + 8CH_3COOH \longrightarrow 3Mg(CH_3COO)_2 + 2CH_3COONa + \mathbf{H_2S}\uparrow + 3H_2O$$

Сероводород восстанавливает сульфиты до серы:

$$2H^+ + 2H_2S + SO_3^{--} \longrightarrow \downarrow\mathbf{3S} + 3H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Восстановитель $SnCl_2$ применяют в виде концентрированного раствора этой соли.

2. Как правило, реакцию восстановления сульфитов в растворах проводят в кислой среде.

3. Нагревание растворов благоприятствует реакции восстановления, а при восстановлении твердых веществ нагревание необходимо.

4. Ионы, содержащие серу, в особенности SO_4^{--} и $S_2O_3^{--}$, должны быть предварительно отделены.

Реакция с хлоридом стронция. Прибавьте к 3—5 каплям испытуемого раствора 2—3 капли 2 н. раствора аммиака (до слабощелочной реакции) и 3—5 капель 2 н. раствора $SrCl_2$. Нагрейте смесь на водяной бане. В присутствии SO_3^{--} образуется белый осадок $SrSO_3$:

$$Sr^{++} + SO_3^{--} \longrightarrow \downarrow SrSO_3$$

Чтобы убедиться в том, что осадок содержит $SrSO_3$, промойте осадок 2—3 раза 0,5 *мл* дистиллированной воды и растворите его в 2—3 каплях 2 н. раствора HCl. Прибавьте к полученному раствору 2—3 капли перекиси водорода или хлорной воды. При этом образуется нерастворимый белый осадок $SrSO_4$. Сульфит стронция легко растворим в минеральных кислотах.

В аналогичных условиях $S_2O_3^{--}$ не образует с солями стронция осадка, что позволяет отделять SO_3^{--} от $S_2O_3^{--}$.

Условия проведения реакции. 1. pH раствора должен быть не ниже 7. Даже в слабокислой среде образуется растворимый в воде бисульфит стронция $Sr(HSO_3)_2$.

2. Анионы, образующие с ионами стронция осадок, должны отсутствовать.

3. При испытании растворимости образовавшегося $SrSO_3$ следует иметь в виду, что сульфиты легко окисляются в сульфаты, а осадок, содержащий сульфат стронция, не растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Чтобы избежать окисления, необходимо осаждение вести в отсутствие окислителей, окисляющих сульфиты в сульфаты, и избегать чрезмерного нагревания, способствующего окислению SO_3^{--} в SO_4^{--}.

Реакция с нитропруссидом натрия. Поместите на фарфоровую пластинку каплю концентрированного раствора ацетата цинка и по капле растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и нитропруссида натрия. При этом образуется белый осадок гексацианоферрата (II) цинка. К образовавшемуся осадку прибавьте 1—2 капли нейтрального анализируемого раствора. В присутствии SO_3^{--} осадок окрашивается в красный цвет.

Нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ образует с сульфитами и свободной сернистой кислотой розово-красное окрашивание. Однако при добавлении к анализируемому раствору концентрированного раствора соли цинка и гексацианоферрата (II) калия реакция становится более отчетливой и более чувствительной, так как образующийся белый осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$ в присутствии SO_3^{--} и $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ окрашивается в красный цвет.

Растворимые сульфиды мешают этой реакции, хотя реагируют только в щелочной среде. Чтобы воспрепятствовать действию сульфидов, поступают следующим образом. Сульфид-ионы осаждают в виде малорастворимых сульфидов ртути или цинка при помощи растворов хлорида ртути (II) или ацетата цинка и осадок отделяют. Полученный фильтрат используют для открытия SO_3^{--} реакциями, описанными выше.

Тиосульфат-ионы не мешают этой реакции, так как не образуют с нитропруссидом натрия соединений, окрашенных в красный цвет. Обнаружение SO_3^{--} в присутствии $S_2O_3^{--}$ будет рассмотрено ниже (см. § 5).

Реакция с ацетатом меди и уксуснокислым раствором бензидина. Нанесите на фильтровальную бумагу 1—2 капли уксуснокислого раствора бензидина, каплю испытуемого раствора и каплю 0,1 н. раствора ацетата меди. В присутствии SO_3^{--} появляется коричневое пятно вследствие образования осадка $Cu[C_{12}H_8(NH_2)_2]_xSO_3$. Оксалат-

ионы дают аналогичную реакцию, но отличие в том, что осадок с сульфит-ионами обесцвечивается перекисью водорода.

§ 4. Обнаружение $S_2O_3^{--}$-ионов

Свойства тиосульфатов. Водные растворы солей щелочных металлов тиосерной кислоты имеют нейтральную реакцию.

Тиосульфаты являются сильными восстановителями:

$$S_2O_3^{--} - 2e + H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + S + 2H^+$$

$$2S_2O_3^{--} - 2e \longrightarrow S_4O_6^{--}$$

$$S_2O_3^{--} - 8e + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{--} + 10H^+$$

Характер образующихся продуктов окисления и направление реакции зависят от условий проведения реакций окисления — восстановления и применяемых окислителей. Например, $S_2O_3^{--}$ окисляется иодом до $S_4O_6^{--}$:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

При действии более сильным окислителем — хлором $S_2O_3^{--}$ окисляется до SO_4^{--}:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

При подкислении растворов тиосульфатов разбавленными кислотами происходит образование тиосерной кислоты:

$$2HCl + Na_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

Раствор остается некоторое время прозрачным, затем появляется муть и выпадает желтоватый осадок серы; вследствие выделения при этом SO_2 ощущается запах:

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O + \uparrow SO_2 + \downarrow S$$

Тиосульфаты весьма склонны к комплексообразованию. Благодаря этому многие нерастворимые тиосульфаты растворяются в избытке тиосульфата натрия.

Анион тиосерной кислоты бесцветен; соли тиосерной кислоты, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция окисления тиосульфата иодом. Обычными продуктами окисления тиосульфата являются тетратионат- и сульфат-ионы, но при известных условиях могут получиться и другие продукты окисления.

Как правило, сильные окислители (например, хлор, хромат и перманганат) окисляют тиосульфат в сульфат, слабые окислители (например, I_2 и Fe^{+++}) — в тетратионат.

Особое значение среди этих реакций занимает реакция тиосульфата с иодом, широко применяемая в качественном и количественном анализе. При взаимодействии тиосульфата с иодом раствор иода обесцвечивается, при этом реакция среды остается нейтральной (отличие от сульфитов). Эту особенность тиосульфатов используют для обнаружения SO_3^{--} и $S_2O_3^{--}$ в одной пробе.

Если исследуемый раствор имеет кислую реакцию, то его нейтрализуйте раствором Na_2CO_3, предварительно добавив к пробе раствор лакмуса. Затем приливайте по каплям раствор иода в иодиде калия. В первую очередь с иодом взаимодействуют сульфит-ионы, при этом раствор обесцвечивается и становится кислым. Кислый раствор вновь точно нейтрализуйте раствором Na_2CO_3 и опять прилейте к нему раствор иода.

Операцию нейтрализации и последующего окисления повторяйте до тех пор, пока реакция среды после обесцвечивания иода не будет оставаться нейтральной. Если концентрация $S_2O_3^{--}$ достаточна, то обесцвечивание иода при последующем приливании раствора продолжается, но реакция раствора теперь остается нейтральной.

Условия проведения реакции. 1. Окисление успешно протекает в нейтральной среде. В кислой среде тиосульфаты разлагаются с выделением свободной серы; в щелочной среде происходит обесцвечивание иода за счет реакции диспропорционирования.

2. Ионы, взаимодействующие с иодом, мешают реакции.

3. В присутствии сульфит-ионов этой реакцией можно обнаружить тиосульфат-ионы лишь при достаточном содержании последних.

Реакция окисления тиосульфата хлоридом железа (III). Поместите в пробирку 2—3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавьте к нему 1 каплю раствора $FeCl_3$. Моментально появляется темно-фиолетовое окрашивание, которое постепенно (в течение 1—2 *мин*) исчезает, и раствор становится бесцветным. Проделайте эту пробу, предварительно прибавив к исследуемому раствору 1 каплю раствора $CuSO_4$, при этом фиолетовая окраска раствора практически не появляется, а если и появляется, то мгновенно исчезает.

Появление темно-фиолетового окрашивания объясняется образованием нестойких комплексных ионов $[Fe(S_2O_3)_2]^-$, разлагающихся вследствие окисления тиосульфат-ионов железом (III) до тетратионат-ионов, причем Fe^{+++} восстанавливается до Fe^{++}:

$$Fe^{+++} + 2S_2O_3^{--} \rightleftarrows [Fe(S_2O_3)_2]^-$$

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{+++} \longrightarrow 2Fe^{++} + S_4O_6^{--}$$

Ионы меди каталитически ускоряют процесс обесцвечивания и делают появление темно-фиолетового окрашивания едва уловимым (см. гл. VII, § 4).

Условия проведения реакции. 1. Реакция, начинаясь в нейтральной или слабощелочной среде, по существу протекает в кислом растворе, так как прибавляемый раствор $FeCl_3$ имеет кислую реакцию.

2. Ацетаты вызывают буро-красное окрашивание, а роданиды кроваво-красное окрашивание растворов в присутствии Fe^{+++} и поэтому мешают реакции.

3. Окислители, окисляющие тиосульфат, или восстановители, восстанавливающие Fe^{+++}, также мешают реакции.

4. SO_3^{--} не дает фиолетовой окраски с $FeCl_3$. Появление темно-фиолетового окрашивания характерно только для $S_2O_3^{--}$.

Реакция с хлоридом ртути (II). На фарфоровую пластинку поместите каплю нейтрального исследуемого раствора и каплю нейтрального раствора $HgCl_2$, перемешайте, прибавьте немного мелко истертого порошка KCl и снова перемешайте. В присутствии тиосульфата синяя лакмусовая бумага, смоченная в этом растворе, окрашивается в красный цвет, так как реакция обменного разложения между тиосульфатом и $HgCl_2$ протекает с образованием HgS и свободной кислоты:

$$S_2O_3^{--} + HgCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + \downarrow HgS + 2H^+ + 2Cl^-$$

Однако при гидролитическом расщеплении $HgCl_2$ также образуется свободная кислота:

$$HgCl_2 + HOH \rightleftarrows Hg(OH)Cl + HCl$$

Для ослабления возможной реакции гидролиза к полученной реакционной смеси прибавляют KCl, который связывает избыток $HgCl_2$ в комплексное соединение $K_2[HgCl_4]$, не гидролизующееся с образованием HCl:

$$2KCl + HgCl_2 \longrightarrow K_2[HgCl_4]$$

Реакция применима для обнаружения тиосульфатов в присутствии сульфитов.

Реакция с медно-бензидиновым комплексом. Поместите на фарфоровую пластинку каплю раствора медно-бензидинового комплекса, получаемого сливанием водных растворов ацетата меди и уксуснокислого бензидина, и каплю исследуемого раствора. В присутствии $S_2O_3^{--}$ наблюдается мгновенное образование синего осадка.

Аналогичные по виду осадки с медно-бензидиновым комплексом дают цианиды, роданиды, иодиды и бромиды. Для обнаружения $S_2O_3^{--}$ отделяют осаждением, добавляя к 2—3 каплям анализируемого раствора насыщенный спиртовый раствор какой-либо соли бария. Осадок отделяют центрифугированием, промывают спиртом до удаления мешающих ионов (проба на полноту промывания с медно-бензидиновым комплексом) и обрабатывают водой. При этом тиосульфат-ионы переходят в раствор в количестве, вполне достаточном для того, чтобы быть обнаруженными при помощи описанной реакции.

Предлагаемая реакция достаточно чувствительна и позволяет обнаруживать $S_2O_3^{--}$ в присутствии сульфатов, сульфитов и сульфидов.

Реакция с 1,5-нафтилендиамином в присутствии солей меди. Поместите на фарфоровую пластинку 2 капли уксуснокислого раствора 1,5-нафтилендиамина, каплю исследуемого раствора и каплю 0,05 *М* раствора ацетата меди. В присутствии тиосульфатов выделяется сине-фиолетовый осадок. Реакции мешают иодиды.

Реакция с акридином в присутствии солей меди. Поместите на фарфоровую пластинку 3 капли раствора реактива, приготовленного сливанием 0,05 *М* раствора нитрата меди с уксуснокислым раствором акридина, и 2 капли исследуемого раствора. В присутствии $S_2O_3^{--}$ выделяется желто-оранжевый осадок.

§ 5. Обнаружение $S_2O_3^{--}$-ионов в присутствии SO_3^{--}-ионов

Многие реакции являются общими для $S_2O_3^{--}$ и SO_3^{--}.

1. Действие окислителей (обесцвечивание раствора иода, перманганата и др.).

2. Действие восстановителей, цинка, магния, хлорида олова (II) и др., восстанавливающих $S_2O_3^{--}$ и SO_3^{--} до S^{--}.

3. Действие растворов солей бария, образующих белые осадки.

Поэтому с помощью таких реакций часто трудно установить, какие же именно ионы присутствуют в растворе.

Однако есть реакции, позволяющие обнаружить $S_2O_3^{--}$ в присутствии SO_3^{--}.

Обнаружение $S_2O_3^{--}$-ионов. 1. При добавлении раствора $AgNO_3$ к исследуемому раствору происходит постепенное почернение образовавшегося вначале белого осадка.

2. Добавление H_2SO_4 сопровождается выделением элементарной серы и двуокиси серы.

3. Добавление раствора $FeCl_3$ вызывает образование постепенно исчезающего темно-фиолетового окрашивания.

4. Добавление нейтрального раствора $HgCl_2$ вызывает реакцию обменного разложения, протекающую с образованием свободной кислоты и черного осадка HgS.

Обнаружение SO_3^{--}-ионов. 1. Действие раствора иода в нейтральной среде сопровождается обесцвечиванием раствора, реакция среды становится кислой и образуются SO_4^{--}-ионы, которые при действии $BaCl_2$ выпадают в осадок в виде $BaSO_4$.

2. Добавление нитропруссида натрия (см. § 3).

3. При добавлении раствора $SrCl_2$ образуется осадок $SrSO_3$. Этой реакцией можно воспользоваться не только для обнаружения, но и для отделения SO_3^{--} от $S_2O_3^{--}$.

§ 6. Обнаружение SO_4^{--}-ионов

Свойства сульфатов. Соли серной кислоты, образованные катионами слабых оснований, в водных растворах имеют кислую реакцию.

Большинство сульфатов растворимо в воде. Малорастворимыми являются сульфаты кальция, стронция, бария, свинца и закисной ртути. Анионы серной кислоты бесцветны. Все ее соли, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Для обнаружения сульфат-ионов применяют следующие реакции.

Реакция с хлоридом бария. Поместите в пробирку 1—2 капли исследуемого раствора, 2—3 капли 6 н. раствора HCl и затем прилейте 1—2 капли раствора $BaCl_2$. В присутствии SO_4^{--} мгновенно образуется белый кристаллический осадок $BaSO_4$, нерастворимый в хлористоводородной кислоте.

Условия проведения реакции. 1. pH раствора должен быть меньше 7.

2. Содержащие серу ионы, окисляющиеся сильными окислителями в кислой среде до SO_4^{--}, мешают реакции.

3. Другие анионы, образующие в нейтральной среде с ионами бария осадки, практически не мешают открытию SO_4^{--}.

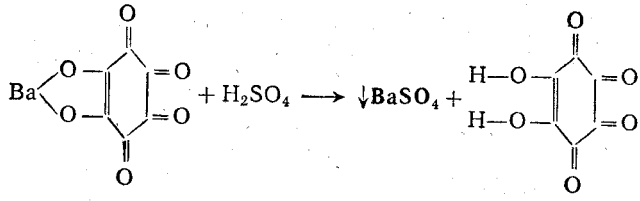
Реакция с карбонатом бария. Поместите в тигель 2—3 капли точно нейтрализованного исследуемого раствора и 2—3 капли суспензии х. ч. $BaCO_3$. Смесь выпарьте на водяной бане; сухой остаток смочите 1 каплей раствора фенолфталеина. Если в исследуемом растворе присутствует сульфат, то фенолфталеин окрашивается в малиново-красный цвет (холостой опыт!). Изменение цвета индикатора объясняется образованием карбонат-ионов, обусловливающих щелочную реакцию среды вследствие гидролиза:

$$BaCO_3 + SO_4^{--} \rightleftarrows \downarrow BaSO_4 + CO_3^{--}$$

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

$$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Реакция обесцвечивания родизоната бария. На листок фильтровальной бумаги поместите каплю раствора $BaCl_2$ и каплю раствора родизоната натрия или родизоновой кислоты. При этом образуется красное пятно родизоната бария. Пятно смачивают 1—2 каплями исследуемого раствора. В присутствии сульфатов окраска родизоната бария тотчас исчезает:



Родизонат бария моментально обесцвечивается сульфатами и серной кислотой вследствие образования нерастворимого сульфата бария. Рассматриваемая реакция является специфической и применяется только для открытия сульфатов.

Адсорбция перманганата калия сульфатом бария. Поместите в пробирку по капле подкисленного уксусной кислотой исследуемого раствора и растворов $KMnO_4$ и $Ba(NO_3)_2$. В присутствии SO_4^{--} образуется осадок $BaSO_4$ адсорбирующий $KMnO_4$. Осадок окрашивается в темно-фиолетово-красный цвет. Осадок отделите центрифугированием и прибавьте к нему 1—2 капли H_2O_2. Осадок остается окрашенным благодаря тому, что адсорбированный на осадке $KMnO_4$ не восстанавливается H_2O_2, а раствор $KMnO_4$ обесцвечивается.

SiF_6^{--} также образует в кислой среде осадок $BaSiF_6$, но он не адсорбирует $KMnO_4$.

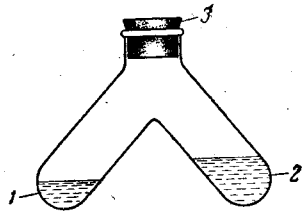


Рис. 53. Двухколенная пробирка:

1 — колено для исследуемого вещества и действующего на него реактива; *2* — колено для реактива, реагирующего с выделяющимся газом.

§ 7. Обнаружение CO_3^{--}-ионов

Свойства карбонатов. Соли угольной кислоты, образованные катионами сильных оснований, в водных растворах вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию. Большинство карбонатов в воде нерастворимо. Растворимыми являются карбонаты щелочных металлов (за исключением Li_2CO_3) и аммония.

Анион угольной кислоты бесцветен. Все ее соли, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция образования двуокиси углерода. Поместите в одно колено прибора, показанного на рис. 53, небольшое количество сухого исследуемого вещества или 0,5 *мл* его раствора и прибавьте к нему несколько капель разбавленной серной кислоты. В другое колено прибора предварительно налейте 1 *мл* известковой или баритовой воды. Быстро закройте пробирку пробкой. Выделяющаяся в первом колене двуокись углерода, соприкасаясь с известковой или баритовой водой, образует белый осадок или муть ($CaCO_3$ или $BaCO_3$).

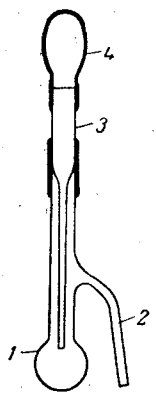


Рис. 54. Прибор для открытия газов:

1 — шарик для исследуемого вещества; *2* — отводная трубка; *3* — пипетка для кислоты; *4* — резиновый колпачок.

Как показывает опыт, этот прибор, предложенный В. В. Васильевым и Н. Е. Муратовой, можно успешно применять для обнаружения и других газов, выделяющихся в процессе химических реакций. Для этой же цели можно пользоваться прибором, показанным на рис. 54. Прибор изготовляется из стеклянной трубки диаметром около 7 *мм*. Разложение карбонатов кислотами протекает по реакции:

$$MgCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Mg^{++} + H_2O + CO_2\uparrow$$

При взаимодействии выделяющейся при этом двуокиси углерода с баритовой или известковой водой происходит образование малорастворимых карбонатов бария или кальция и растворы мутнеют:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow \downarrow BaCO_3 + H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в растворе при $pH < 7$, кислотность раствора должна соответствовать умеренно концентрированным растворам уксусной кислоты. Разложение малорастворимых карбонатов проводят в еще более кислой среде.

2. Некоторые природные карбонаты (например, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ и магнезит $MgCO_3$) с трудом разлагаются минеральными

кислотами; реакции протекают быстрее, если действовать кислотой на тонко измельченные минералы.

3. Нагревание способствует этой реакции. Следует, однако, отметить, что многие карбонаты взаимодействуют с кислотами столь энергично, что нагревания не требуется.

4. Продолжительное соприкосновение газа с известковой или баритовой водой, после того как явственно наблюдается образование осадка, не рекомендуется, так как избыток двуокиси углерода приводит к превращению карбонатов в легкорастворимые в воде бикарбонаты (гидрокарбонаты):

$$BaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ba^{++} + 2HCO_3^-$$

5. Сульфиты и тиосульфаты, разлагающиеся в аналогичных условиях с образованием двуокиси серы, мешают этой реакции. Поэтому они должны быть предварительно окислены.

§ 8. Обнаружение CO_3^{--}-ионов в присутствии SO_3^{--}- и $S_2O_3^{--}$-ионов

К исследуемому раствору, помещенному в прибор, показанный на рис. 53, прибавьте серную кислоту и несколько капель раствора $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$. При этом сульфиты и тиосульфаты окисляются в сульфаты. Карбонаты разлагаются с выделением CO_2, которая поглощается баритовой водой (см. § 7).

Проведению реакции мешают оксалаты, так как в условиях опыта они окисляются перманганатом или бихроматом с образованием CO_2.

§ 9. Обнаружение PO_4^{---}-ионов

Свойства фосфатов. Ортофосфорная кислота — трехосновная кислота; она образует три ряда солей: средние соли — фосфаты и два ряда кислых солей — гидрофосфаты и дигидрофосфаты. Водные растворы фосфатов и гидрофосфатов щелочных металлов обладают щелочной реакцией, а дигидрофосфатов — кислой. Приводимые уравнения и константы равновесия подтверждают это:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{--} \qquad K_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-7}$$

$$H_2PO_4^- + HOH \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^- \qquad K_{2a} = 0{,}91 \cdot 10^{-12}$$

$$HPO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{---} \qquad K_3 = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$$

$$HPO_4^{--} + HOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_{3a} = 5{,}0 \cdot 10^{-8}$$

$$PO_4^{---} + HOH \rightleftarrows HPO_4^{--} + OH^- \qquad K_4 = 2{,}78 \cdot 10^{-2}$$

Это означает, что ортофосфорная кислота электролитически диссоциирует по типу кислоты — реакция ее водного раствора сильнокислая. Образующиеся в процессе электролитической диссоциации фосфорной кислоты дигидро- и гидрофосфат-ионы способны реагировать как по типу кислот, так и по типу оснований; фосфат-ионы реагируют с водой как основания. Реакция водного раствора NaH_2PO_4 — кислая, Na_2HPO_4 — щелочная и Na_3PO_4 — сильнощелочная.

Большинство фосфатов в воде нерастворимо. Это обстоятельство сильно усложняет обычный ход анализа катионов в присутствии PO_4^{---}. Поэтому для анализа смеси катионов в присутствии PO_4^{---} применяют

специальные методы (см. гл. VI, § 22). Растворимы в воде фосфаты, гидро- и дигидрофосфаты щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты многих металлов. Остальные фосфаты растворимы (кроме фосфатов и гидрофосфатов циркония и висмута) в минеральных кислотах. Нерастворимы в уксусной кислоте $Zr(HPO_4)_2$, $BiPO_4$, $AlPO_4$, $FePO_4$, $CrPO_4$.

Соли фосфорной кислоты большей частью бесцветны или окрашены в желтый цвет, соли окрашенных катионов имеют различные цвета.

Реакция с солями железа (III). Растворы солей железа (III) образуют с фосфат-ионами нерастворимый в уксусной кислоте желтовато-белый осадок фосфата железа $FePO_4$ (см. гл. VI, § 2).

Более эффектной реакцией является взаимодействие PO_4^{---} с роданидом железа, сопровождающееся не только образованием осадка фосфата железа, но и обесцвечиванием кроваво-красной окраски раствора $Fe(SCN)_3$:

$$PO_4^{---} + Fe(SCN)_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{FePO_4} + 3SCN^-$$

Реакция с магнезиальной смесью. Магнезиальная смесь ($NH_4Cl + NH_4OH + MgCl_2$) с фосфатами образует белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$ (см. гл. IV, § 11). Реакции мешают AsO_4^{---}, SiO_3^{--}, F^-, $C_2O_4^{--}$, VO_3^-.

Реакция с молибдатом аммония. Поместите несколько капель исследуемого раствора в маленький тигель или в фарфоровую чашку, прибавьте 2—3 капли концентрированной HNO_3 и выпарьте смесь под тягой досуха. При этом из нее удаляется HCl, мешающий открытию фосфатов при помощи молибдата аммония. В отсутствие HCl (и восстановителей) операцию выпаривания с азотной кислотой опускают. К сухому остатку прибавьте 2—3 капли концентрированной HNO_3, 2—3 капли раствора NH_4NO_3 и 5—6 капель азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$. Смесь нагрейте. В присутствии PO_4^{---} уже на холоду появляется желтый осадок фосфоромолибдата аммония $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O} + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

или $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$, т. е. аммониевая соль фосфорномолибденовой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$.

Фосфоромолибдат аммония легко растворяется в водном растворе аммиака:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O + 24NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 14H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в растворе, кислотность которого соответствует концентрированным растворам азотной кислоты ($pH < 1$).

2. Нагревание ускоряет образование осадка.

3. Нитрат аммония и избыток молибдата способствуют выделению осадка.

4. Арсенат-ионы, дающие аналогичную реакцию при нагревании с молибдатом аммония, должны быть предварительно отделены. При кипячении азотнокислого раствора осадок может получиться и за счет AsO_3^{---}, окисляющегося азотной кислотой до AsO_4^{---}. Если реакцию проводят на холоду, то AsO_4^{---} можно не отделять.

В присутствии тартратов и оксалатов AsO_4^{---} не реагирует с молибдатом аммония (см. ниже).

5. Некоторые соединения (например, соли рубидия) ускоряют процесс образования осадка фосфоромолибдата аммония, причем в

присутствии таких соединений реакция идет даже в очень разбавленных растворах фосфатов.

6. Восстановители и HCl мешают реакции, так как восстанавливают MoO_4^{--} до молибденовой сини.

Реакция с молибдатом аммония и бензидином. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора фосфата натрия, 1—2 капли концентрированной HNO_3, 2—3 капли винной кислоты, 12 капель азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$ и 5 капель раствора ацетата натрия. При этом образуется фосфорномолибденовая кислота. К полученному раствору прибавьте водный раствор аммиака до нейтральной реакции и 2—3 капли уксуснокислого раствора бензидина. В присутствии PO_4^{---} появится синее окрашивание.

Реакции мешают восстановители и некоторые окислители, поэтому их удаляют предварительным кипячением и выпариванием раствора с 2—3 каплями концентрированной HNO_3.

Реакцию можно провести также капельным методом. На фильтровальную бумагу поместите каплю исследуемого раствора и каплю азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$, содержащего винную или щавелевую кислоту. Бумагу слегка нагрейте над электрической плиткой. Затем прибавьте 1—2 капли уксуснокислого раствора бензидина и внесите бумагу в пары аммиака для нейтрализации кислоты. В присутствии PO_4^{---} появляется синее пятно.

Фосфорномолибденовая кислота $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ и ее соли [например, $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$] являются сильными окислителями. Они окисляют многие неорганические и органические соединения, которые не окисляются свободной молибденовой кислотой. Например, бензидин не окисляется молибденовой кислотой, но легко окисляется фосфорномолибденовой кислотой и фосформолибдатом аммония в уксуснокислой среде. При этом образуются два окрашенных в интенсивно синий цвет химических соединения: бензидиновая синь — продукт окисления бензидина и молибденовая синь — продукт восстановления молибденовой кислоты.

Мышьяково-, германо- и кремнемолибденовая кислоты — $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$, $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$ и $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, а также их соли вступают с бензидином в подобную реакцию. Однако при определенных условиях проведения реакции можно открыть фосфат-ионы в присутствии анионов мышьяковой, германиевой и кремневой кислот. Для этой цели к испытуемому раствору прибавляют винную кислоту (или сегнетову соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), которая препятствует образованию мышьяково-, германиево- и кремнемолибденовой кислот.

Реакция фосфат-ионов с молибдатом аммония и бензидином очень чувствительна; при помощи этой реакции можно открыть ничтожные количества PO_4^{---}.

Открываемый минимум — 0,05 *мкг*; предельная концентрация — $1 : 1 \cdot 10^6$; предельное разбавление — 1 000 000.

Условия проведения реакции. 1. При осаждении фосфоромолибдата аммония pH среды должен быть значительно меньше 7; перед добавлением бензидина свободную кислоту нейтрализуют аммиаком.

2. Реакцию проводят на холоду во избежание образования мышьяковомолибденовой соли.

3. Добавление в анализируемый раствор винной кислоты или гидротартрата натрия препятствует образованию мышьяково-, германо- и кремнемолибденовой кислот.

4. Рекомендуется в раствор перед добавлением бензидина приливать раствор ацетата натрия.

5. Интенсивность появляющегося синего окрашивания зависит от содержания фосфорной кислоты, поэтому слишком разбавленные растворы предварительно концентрируют выпариванием.

6. Указанную реакцию нельзя проводить в присутствии реагентов, восстанавливающих молибденовую кислоту до молибденовой сини. Этой реакции мешают также некоторые окислители (H_2O_2).

7. В присутствии избытка молибдата аммония образование фосфоромолибдата аммония проходит лучше.

8. Оксалаты и фториды, образующие устойчивые комплексные соединения с молибденом, мешают полному осаждению фосфатов в виде фосфорномолибденовой кислоты.

Вредное влияние оксалатов может быть устранено окислением их перманганатом в кислой среде, а помехи, вызываемые фторидами, устраняются добавлением бериллиевых солей. При этом происходит демаскирование молибдат-ионов благодаря образованию более прочного комплексного иона $[BeF_4]^{--}$:

$$2[MoO_3F_2]^{--} + Be^{++} + 2H_2O \longrightarrow 2MoO_4^{--} + [BeF_4]^{--} + 4H^+$$

§ 10. Обнаружение CrO_4^{--}-ионов

Свойства хроматов. По своим свойствам хроматы, бихроматы и хромовая кислота являются сильными окислителями:

$$CrO_4^{--} + 3e + 8H^+ \longrightarrow Cr^{+++} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{--} + 6e + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

При восстановлении хроматов и бихроматов желтая окраска хроматов или оранжевая окраска бихроматов переходит в зеленую или фиолетовую, обусловленную Cr^{+++}.

Окислительный потенциал хроматов и бихроматов, реагирующих согласно приведенным схемам, очень сильно зависит от степени кислотности раствора:

$$E = E^0_{CrO_4^{--}/Cr^{+++}} = E^0 + \frac{0{,}059}{3} \lg \frac{[CrO_4^{--}][H^+]^8}{[Cr^{+++}]}$$

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}} = E^0 + \frac{0{,}059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{--}][H^+]^{14}}{[Cr^{+++}]^2}$$

Поэтому реакции окисления хроматами и бихроматами лучше протекают в сильнокислой среде. Хроматы и бихроматы окисляют Fe^{++} в Fe^{+++}; Sn^{++} в H_2SnO_3; AsO_3^{---} в AsO_4^{---}; SO_3^{--} в SO_4^{--}; I^- в I_2; S^{--} в S; $C_2O_4^{--}$ в CO_2; CN^- в CNO^-; SCN^- в CO_2 и SO_4^{--}; $[Fe(CN)_6]^{----}$ в $[Fe(CN)_6]^{---}$ и т. д.

Особое положение занимает реакция бихромат-ионов с хлорид-ионами, окисляющимися в кислой среде *при нагревании* в элементарный хлор:

$$Cr_2O_7^{--} + 6Cl^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{+++} + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$

Как только прекращается нагревание смеси $K_2Cr_2O_7 + HCl$, немедленно прекращается выделение газообразного хлора. Это объясняется тем, что величина нормального окислительного потенциала системы $Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}$ $\left(E^0_{Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}} = 1{,}36\ в\right)$ лишь незначительно превышает величину нормального окислительного потенциала системы $Cl_2/2Cl^-$ $(E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}358\ в)$.

Хромовую смесь (смесь концентрированной $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$) применяют в лабораторных условиях для очистки и обезжиривания стеклянной посуды.

Анион хромовой кислоты окрашен в желтый цвет, анион двухромовой кислоты — в оранжевый, и поэтому все хроматы и бихроматы окрашены соответственно в желтый, оранжевый или красный цвета.

Со многими реакциями хроматов и бихроматов мы уже познакомились при изучении реакций катионов (см. гл. VIII, § 6).

CrO_4^{--} образует осадки с Ba^{++}, Ag^{+}, Pb^{++}, Bi^{+++}, $[Hg_2]^{++}$, Hg^{++}.

Для открытия CrO_4^{--} и $Cr_2O_7^{--}$ рекомендуется использовать следующие реакции: образование красно-бурого осадка Ag_2CrO_4 (см. гл. VIII, § 3); образование желтого осадка $PbCrO_4$ (гл. VIII, § 5); образование желтого осадка $BaCrO_4$ (гл. V, § 5); образование перекиси хрома CrO_5.

Образование перекиси хрома CrO_5. Если испытуемый раствор окрашен в желтый или оранжевый цвет, то это указывает на присутствие хроматов или бихроматов. Если раствор не окрашен в желтый или оранжевый цвет, то это практически означает, что хроматов или бихроматов в исследуемом растворе нет. Однако окончательное решение выносят после проведения следующей реакции.

К нейтральному или щелочному раствору прибавьте несколько капель перекиси водорода и 0,5 *мл* амилового спирта (или смеси амилового спирта и амилового эфира). Смесь тщательно перемешайте и немедленно прилейте до кислой реакции H_2SO_4 и сразу взболтайте. При наличии в исходном растворе хроматов или бихроматов спиртоэфирный раствор окрашивается в интенсивно синий цвет вследствие образования перекиси хрома CrO_5, извлекаемой органическим растворителем.

Условия проведения реакции образования CrO_5.

1. Реакцию проводят при $pH < 1$.

2. CrO_5 очень неустойчива и поэтому в отсутствие органических растворителей (эфир и др.) быстро разлагается. При этом синяя окраска мгновенно исчезает.

3. Сильные восстановители, способные восстанавливать $Cr_2O_7^{--}$, и сильные окислители, окисляющие H_2O_2 в кислом растворе, должны отсутствовать.

4. Интенсивно окрашенные вещества, маскирующие синий цвет перекиси хрома, мешают наблюдению.

Реакция с дифенилкарбазидом. Сильнокислые растворы бихроматов реагируют с 1—2 каплями дифенилкарбазида с образованием фиолетового окрашивания.

Реакция очень чувствительна. Она дает возможность обнаруживать даже следы $Cr_2O_7^{--}$. Открываемый минимум — 0,25 *мкг*, предельная концентрация — $1 : 2 \cdot 10^5$; предельное разбавление — 200 000.

Обнаружение бихроматов в присутствии хроматов. Нейтральные растворы хроматов не реагируют с иодидом калия. Окисление иодидов наблюдается лишь в кислой среде. Растворы бихроматов вследствие гидролиза обладают кислой реакцией:

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{--} + 2H^+$$

Благодаря наличию в растворах бихроматов свободных ионов водорода они реагируют с иодидами. Реакция объясняется сильным окислительным характером бихроматов и сопровождается выделением элементарного иода:

$$Cr_2O_7^{--} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{+++} + \downarrow 3I_2 + 7H_2O$$

Еще эффектней протекает реакция окисления — восстановления между иодидом и иодатом, обусловливаемая наличием свободных ионов

водорода в растворе бихромата:

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow \downarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Как видно из уравнения реакции, указанное взаимодействие сопровождается еще более обильным выделением элементарного иода, обнаруживаемого по посинению крахмала.

Поэтому если исследуемый хромат не реагирует с иодидом или со смесью иодида с иодатом, то это означает, что хромат свободен от примесей бихромата. Если же наблюдается выделение элементарного иода, то это свидетельствует о загрязнении хромата бихроматом.

§ 11. Обнаружение AsO_3^{---}-ионов

Свойства арсенитов. Большинство солей мышьяковистой кислоты (арсенитов) являются производными метамышьяковистой кислоты $HAsO_2$.

По своим свойствам арсениты и сама мышьяковистая кислота являются восстановителями:

$$AsO_3^{---} - 2e + H_2O \longrightarrow AsO_4^{---} + 2H^+$$

Большинство солей мышьяковистой кислоты нерастворимо в воде; растворимы соли щелочных металлов, аммония и магния (отличие от арсенатов).

Анион мышьяковистой кислоты бесцветен; ее соли, образованные с неокрашенными катионами, бесцветны или окрашены в желтый цвет.

Методы обнаружения AsO_3^{---} подробно описаны выше (см. гл. VII, § 7).

§ 12. Обнаружение AsO_4^{---}-ионов

Свойства арсенатов. Арсенаты и гидроарсенаты щелочных металлов в водных растворах имеют щелочную реакцию. Арсенаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде, соли всех остальных металлов (в том числе и магния) нерастворимы.

Анион мышьяковой кислоты бесцветен, но некоторые ее соли окрашены.

Мышьяковая кислота обладает окислительными свойствами:

$$H_3AsO_4 + 2e + 2H^+ \longrightarrow H_3AsO_3 + H_2O$$
$$H_3AsO_4 + 8e + 8H^+ \longrightarrow AsH_3 + 4H_2O$$

Она окисляет сероводород, сернистую и иодистоводородную кислоты, некоторые металлы и т. п.

Реакции обнаружения AsO_4^{---} описаны подробно ранее (см. гл. VII, § 8).

§ 13. Обнаружение BO_2^-- и BO_3^{---}-ионов

Свойства боратов. Водные растворы боратов калия и натрия имеют щелочную реакцию, так как борная кислота является слабой кислотой и ее соли гидролизуются.

Очень важным свойством борной кислоты является ее способность образовывать комплексные кислоты с глицерином и маннитом: $H\{BO_2[C_3H_5(OH)_3]_2\}$; $H\{BO_2[C_6H_8(OH)_6]_2\}$. Комплексные борные кислоты являются более сильными электролитами, чем сама H_3BO_3. Эта особенность комплексных борных кислот широко используется в количественном анализе.

Соли борной кислоты — бораты — являются производными не ортоборной кислоты H_3BO_3, а мета- и тетраборной кислот HBO_2 и $H_2B_4O_7$, связанных друг с другом взаимными переходами:

$$H_2B_4O_7 + 5H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3 \rightleftarrows 4HBO_2 + 4H_2O$$

Большинство боратов нерастворимо в воде, за исключением растворимых боратов щелочных металлов и аммония.

Анион борной кислоты бесцветен; соли ее, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция борной кислоты со спиртами. Реакцию выполняют в фарфоровом тигле или чашке. Для реакции берут сухое вещество, а если для анализа дан раствор, то его предварительно выпаривают досуха. К сухому испытуемому веществу прилейте немного спирта и концентрированной серной кислоты, смесь перемешайте стеклянной палочкой и подожгите. При наличии BO_3^{---} пламя окрашивается в зеленый цвет. Бораты и борная кислота в сернокислой среде со спиртами образуют эфиры борной кислоты:

$$3C_2H_5OH + H_3BO_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_3B + 3H_2O$$

Эфиры борной кислоты летучи, окрашивают бесцветное пламя горелки в характерный зеленый цвет.

Эту реакцию можно выполнять и следующим образом. Приготовленную смесь борной кислоты (или буры) с серной кислотой осторожно выпарьте до кашицеобразного состояния, охладите, смочите спиртом или глицерином, а затем немного полученной массы в ушке платиновой проволоки внесите в пламя горелки. При этом пламя окрашивается в ярко-зеленый цвет.

Реакция окрашивания пламени. Многие соединения бора нелетучи, для переведения в летучие соединения их смешивают с порошком фторида кальция и обрабатывают серной кислотой. Образуется легколетучее соединение BF_3:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2F_2$$
$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2B_4O_7 \quad (H_2O + 2B_2O_3)$$
$$B_2O_3 + 3H_2F_2 \longrightarrow 2BF_3\uparrow + 3H_2O$$

Фторид бора окрашивает бесцветное пламя в зеленый цвет.

Сухое испытуемое вещество смешайте в тигле с порошкообразным фторидом кальция; смесь смочите несколькими каплями серной кислоты. Часть образовавшейся массы поднесите на стеклянной палочке к бесцветному пламени горелки и наблюдайте за появлением зеленой окраски. Соли бария и меди также окрашивают пламя в зеленый цвет, если палочку внести в пламя горелки. Но фторид бора настолько летуч, что уже достаточно поднести палочку к пламени горелки, чтобы пламя окрасилось в зеленый цвет; соли бария и меди не столь летучи и в этих условиях пламени не окрашивают.

Реакция с кремнийорганическими соединениями. Небольшое количество сухого испытуемого вещества (или остаток после выпаривания испытуемого раствора досуха) поместите в пробирку с отводной трубкой, подкислите серной кислотой, прибавьте 5 капель этилового эфира ортокремневой кислоты или ее полимеров (например, этоксиполисилоксана) и нагрейте. Выделяющиеся из трубки пары подожгите; пламя окрашивается в зеленый цвет. Чувствительность реакции сильно повышается при продувании воздуха через анализируемую смесь.

Реакция основана на взаимодействии борной кислоты и ее солей с метиловым или этиловым эфиром ортокремневой кислоты или этоксиполисилоксанами:

$$4B(OH)_3 + 3(C_2H_5O)_4Si \longrightarrow 4(C_2H_5O)_3B + 6H_2O + 3SiO_2$$

$$2(C_2H_5O)_3B + 18O_2 \xrightarrow{t} 12CO_2 + B_2O_3 + 15H_2O$$

Приведенная реакция, пригодная для открытия малых количеств борной кислоты и ее солей, обладает некоторыми преимуществами по сравнению с другими качественными реакциями на BO_3^{---}, например: не требуется прибавления концентрированной серной кислоты и спирта; реакция применима в присутствии фторидов, затрудняющих открытие BO_3^{---} другими методами; не требуется сложной аппаратуры; реакция проста в выполнении.

Другие реакции на борную кислоту. Свободная борная кислота дает интенсивно буро-красное окрашивание с раствором куркумы. В присутствии борной кислоты сернокислый раствор ализарина S, окрашенного в желтый цвет, меняет окраску и приобретает красный цвет; сернокислый раствор пурпурина меняет оранжевую окраску на винно-красную; сернокислый раствор хинализарина меняет фиолетовую окраску на синюю, а хромотроп 2В — синюю — на зелено-голубую и т. д.

§ 14. Обнаружение SiO_3^{--}-ионов

Свойства силикатов. Большинство силикатов в воде нерастворимо. Растворимыми являются только соли щелочных металлов, которые в водных растворах имеют щелочную реакцию.

Гидролитическое расщепление силикатов сопровождается образованием золей поликремневых кислот, в частности диметакремневой кислоты $H_2Si_2O_5$. Гидролиз силиката натрия тормозится образующейся в процессе реакции свободной щелочью. Для усиления гидролиза прибавляют кислоту и хлорид аммония, реагирующие с гидроокисью натрия и способствующие осаждению кремневой кислоты.

В 0,1 н. водном растворе метасиликат натрия гидролизуется на 28%.

Встречаются силикаты, разлагаемые и не разлагаемые хлористоводородной, серной и азотной кислотами. Чтобы выделить кремневую кислоту из неразлагаемых кислотами силикатов, их переводят в растворимое состояние сплавлением с Na_2CO_3 или растворяют, обрабатывая фтористоводородной кислотой. Силикаты, кремневые кислоты и даже кремневый ангидрид реагируют со фтористоводородной (плавиковой) кислотой с образованием кремнефтористоводородной кислоты:

$$4HF + SiO_2 \longrightarrow 2H_2O + SiF_4$$

$$2HF + SiF_4 \longrightarrow \mathbf{H_2SiF_6}$$

При выпаривании раствора кремнефтористоводородной кислоты фторид кремния и HF улетучиваются и остается небольшое количество кремневой кислоты, получающейся в результате гидролитического разложения SiF_4.

При разложении силикатов кислотами образуется кремневая кислота. Коллоидные растворы кремневой кислоты весьма устойчивы. Прибавлением электролитов (как это обычно делается для коагуляции других коллоидов) не всегда удается вызвать осаждение кремневой кислоты.

Кремневую кислоту можно диализом выделить в чистом виде из исходного коллоидного раствора. Для этого коллоидный раствор помещают в диализатор (сосуд

с дном из пергамента или пленки коллодия). Дно диализатора погружают в чистую проточную воду. При этом отмывают примеси и получают 5%-ный золь кремневой кислоты, из которого кипячением и настаиванием удается выделить гель кремневой кислоты, легко пептизируемый малыми количествами кислоты или щелочи.

При выпаривании золя в вакууме при низкой температуре получается студенистый осадок, из которого при дальнейшем выпаривании воды выделяется метакремневая кислота.

Свежеосажденный гель кремневой кислоты заметно растворим в воде, кислотах и щелочах.

В зависимости от степени дегидратации растворимость кремневой кислоты уменьшается как в кислотах, так и в щелочах. Как правило, чем более дегидратирована кремневая кислота, тем меньше ее растворимость в кислотах и щелочах.

Реакция образования кремневой кислоты. При добавлении разбавленных кислот к растворам силикатов выделяется белый студенистый осадок кремневой кислоты. Иногда осадок выпадает не сразу, а иной раз не выпадает совсем. Такое поведение кремневой кислоты зависит от условий проведения реакции. При одних условиях образуется гель, при других, оставаясь в коллоидном состоянии, кремневая кислота дает золь.

Наиболее полно протекает реакция образования осадка кремневой кислоты при добавлении к хлористоводородному раствору силикатов хлорида аммония, который способствует коагуляции H_2SiO_3.

Процесс образования кремневой кислоты объясняется гидролизом растворимого силиката, усиливающимся при добавлении NH_4Cl:

$$SiO_3^{--} + 2HOH \rightleftarrows 2OH^- + H_2SiO_3$$

$$2NH_4^+ + 2OH^- \longrightarrow 2NH_4OH$$

$$2NH_4OH \longrightarrow 2NH_3 + 2H_2O$$

Однако рекомендуется провести дополнительную поверочную реакцию на присутствие SiO_3^{--}, так как ионы алюминия, олова и сурьмы при кипячении с NH_4Cl также образуют аморфные осадки гидроокисей. Для этого испытуемый раствор выпаривают досуха, остаток переносят на фильтровальную бумагу и обливают 5%-ным уксуснокислым раствором красителя метиленового голубого. После обработки холодной водой остается студенистый осадок кремневой кислоты, окрашенный метиленовым голубым в синий цвет.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в хлористоводородной среде при добавлении 6,0 н. раствора NH_4Cl.

2. Нагревание способствует гидролизу силикатов.

3. Если требуется выделить полностью всю кремневую кислоту из раствора, рекомендуется прибавлять аммиачный раствор гидроокиси цинка $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$. При этом образуется менее растворимый в воде, чем кремневая кислота, силикат цинка:

$$[Zn(NH_3)_6](OH)_2 + Na_2SiO_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{ZnSiO_3} + 6NH_3 + 2NaOH$$

Реакция образования фторида кремния. Небольшую тонко измельченную пробу испытуемого вещества смешайте в платиновом или свинцовом тигле с равным количеством фторида кальция, не содержащего ни силикатов, ни кремневого ангидрида. Затем к смеси добавьте концентрированной H_2SO_4 и нагрейте. В присутствии силикатов наблюдается выделение газообразного фторида кремния SiF_4.

Для обнаружения SiF_4 внесите в атмосферу выделяющегося газа в ушке платиновой проволоки каплю дистиллированной воды. В присутствии SiF_4 капля воды мутнеет вследствие гидролитического разложения фторида кремния:

$$3SiF_4 + 3H_2O \longrightarrow \downarrow\mathbf{H_2SiO_3} + 2H_2SiF_6$$

Рассматриваемая реакция основана на том, что при взаимодействии H_2SO_4 с CaF_2 образуется фтористоводородная кислота, при взаимодействии которой с силикатами выделяется фторид кремния:

$$MgSiO_3 + 6HF \longrightarrow SiF_4\uparrow + 3H_2O + MgF_2$$

Реакция удобна для обнаружения кремневой кислоты.

Условия проведения реакции. 1. Иногда применяют не смесь серной кислоты и фторида кальция, а химически чистую фтористоводородную кислоту, содержащую 48% HF и лишенную даже следов кремнефтористоводородной кислоты.

2. При внесении капли воды в ушке платиновой проволоки следует держать каплю на некотором расстоянии от нагретой смеси, так как при взаимодействии H_2SiO_3 с HF образовавшаяся муть исчезает.

Точно так же избыток фторида кальция (а следовательно, и HF) мешает обнаружению кремневой кислоты, так как в этом случае H_2SiO_3 вовсе не образуется в капле воды.

3. Летучие кислоты и разлагаемые кислотами анионы не мешают открытию силикатов данной реакцией.

4. Испытание следует проводить обязательно *под тягой* и с большой осторожностью, чтобы не получить ожогов фтористоводородной кислотой.

Реакция с молибдатом аммония и бензидином. Растворимые силикаты образуют с $(NH_4)_2MoO_4$ в кислом растворе кремнемолибденовую кислоту $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, аммонийная соль которой растворяется в кислотах. Кремнемолибденовая кислота с бензидином дает синее окрашивание. Реакцию проводят так, как описано при обнаружении PO_4^{---} (см. § 9), с той лишь разницей, что добавляют водный раствор молибдата, не содержащий азотной и винной кислот.

Реакции мешают фосфаты и арсенаты, которые образуют аналогичные соединения, поэтому они должны быть предварительно удалены.

Вредное влияние фосфатов устраняют добавлением в раствор щавелевой кислоты, которая разлагает фосфоромолибдаты и не оказывает действия на кремнемолибденовую кислоту.

§ 15. Обнаружение F^--ионов

Свойства фторидов. Водные растворы фторидов щелочных металлов имеют щелочную реакцию. Большинство фторидов растворимо в воде, в том числе и AgF (отличие от других галогенидов). Нерастворимыми являются фториды щелочноземельных металлов, свинца, природные фториды алюминия.

Нерастворимые фториды можно перевести в растворимое состояние, сплавляя их со смесью карбонатов щелочных металлов и SiO_2.

Очень характерным и важным свойством F^- является способность их к комплексованию, сопровождающемуся образованием комплексных ионов: $[SiF_6]^{--}$, $[AlF_6]^{---}$, $[FeF_6]^{---}$, $[BeF_4]^{--}$, $[ZrF_6]^{--}$, $[BF_4]^-$, $[TiF_6]^{--}$. Наиболее прочным является циркониевый и бериллиевый комплексы.

При работе с фторидами и фтористоводородной кислотой следует иметь в виду, что HF растворяет силикатное стекло. Поэтому с фтористоводородной кислотой необходимо работать в платиновой, свинцовой, бакелитовой посуде, в посуде из несиликатного стекла или политена.

Реакция с нитратом циркония. F^- с Zr^{IV} образует белый осадок ZrF_4, растворимый в избытке реактива с образованием комплексного иона $[ZrF_6]^{--}$.

При добавлении к исследуемому раствору, содержащему F^-, кислого раствора красного ализаринового лака циркония мгновенно образуются $[ZrF_6]^{--}$-ионы. При этом лак разрушается с образованием свободного красителя, окрашенного в желтый цвет. Поместите на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ализаринсульфоната натрия, и затем соли циркония, по капле уксусной кислоты и исследуемого раствора. В присутствии F^- образуется желтое пятно. Реакция очень чувствительна и дает хорошие результаты даже с твердыми и малорастворимыми фторидами. Фосфаты, сульфаты и оксалаты мешают этой реакции. Поэтому они должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора.

Обесцвечивание роданида железа. Если к раствору роданида железа прибавить каплю исследуемого раствора, содержащего F^-, кроваво-красное окрашивание раствора исчезнет вследствие образования прочного комплексного иона $[FeF_6]^{---}$:

$$Fe(SCN)_3 + 6F^- \longrightarrow [FeF_6]^{---} + 3SCN^-$$

Образование фторида кремния. Если к исследуемой сухой пробе анализируемого вещества добавить в платиновом или в свинцовом тигле равное количество двуокиси кремния и затем прилить концентрированной H_2SO_4 и нагреть, то в присутствии фторидов наблюдается выделение четырехфтористого кремния, который обнаруживается, как указано в § 14.

§ 16. Обнаружение $C_2O_4^{--}$-ионов

Свойства оксалатов. Водные растворы оксалатов калия и натрия имеют нейтральную реакцию. Большинство оксалатов нерастворимо в воде. Растворимы только оксалаты щелочных металлов, аммония и магния. Оксалаты и сама щавелевая кислота являются сильными восстановителями:

$$C_2O_4^{--} - 2e \longrightarrow 2CO_2$$

При нагревании происходит термическое разложение оксалатов:

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{t^\circ} CaO + \mathbf{CO}\uparrow + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

Характерной особенностью $C_2O_4^{--}$ является склонность их к комплексованию с образованием $[Fe(C_2O_4)_3]^{---}$, $[Cr(C_2O_4)_3]^{---}$, $[Al(C_2O_4)_3]^{---}$, $[ZrO(C_2O_4)_2]^{--}$.

Оксалаты весьма склонны к реакциям образования со многими элементами внутрикомплексных анионов, например $\left[\left(\begin{matrix}O=C-O\\ |\\ O=C-O\end{matrix}\right)_3 Fe\right]^{---}$. Этим объясняется растворение в щавелевой кислоте фосфата железа, нерастворимого в уксусной кислоте.

Анион щавелевой кислоты (оксалат-ион) бесцветен; соли этой кислоты, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция с перманганатом калия. $KMnO_4$ окисляет оксалаты с образованием CO_2, который можно обнаружить при помощи баритовой воды (см. § 7):

$$5C_2O_4^{--} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow \mathbf{10CO_2}\uparrow + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

При этом перманганат обесцвечивается. Реакцию проводят в сернокислой среде при нагревании. Если в растворе с оксалат-ионом одновременно присутствуют карбонат-ионы, то раствор сначала подкисляют и нагревают. При этом удаляется CO_2, образующийся при подкислении раствора. Затем прибавляют $KMnO_4$ и снова наблюдают выделение CO_2. Образование CO_2 и обесцвечивание раствора служат доказательством присутствия оксалатов в анализируемом растворе (отличие $CaCO_3$ от CaC_2O_4).

Реакция с α-нафтиламином в присутствии солей меди. Поместите на фарфоровую пластинку 1 каплю исследуемого раствора и 1 каплю раствора [illegible] α-нафтиламинового комплекса, приготавливаемого сливанием равных объемов насыщенного раствора α-нафтиламина и 0,05 *М* раствора ацетата меди. В присутствии оксалатов выпадает желтый осадок.

Реакция с медно-толуидиновым комплексом. Поместите в пробирку несколько капель испытуемого раствора и несколько капель раствора медно-толуидинового комплекса, который приготавливают перед употреблением, сливая равные объемы насыщенного раствора *п*-толуидина с 0,07 *М* раствором ацетата меди. В присутствии оксалатов выделяется зеленый осадок состава $[Cu(CH_3C_6H_4NH_2)_x]C_2O_4$. Реакции мешают ионы, реагирующие с Cu^{++}. Поэтому их предварительно отделяют.

Реакция с ацетатом меди и уксуснокислым раствором бензидина. Поместите на фильтровальную бумагу по 1 капле насыщенного уксуснокислого раствора бензидина, исследуемого раствора и 0,1 н. раствора ацетата меди. В присутствии оксалатов тотчас же образуется коричневое пятно, вызываемое образованием $Cu[C_{12}H_3(NH_2)_2]_xC_2O_4$.

Выполнению реакции мешают окислители, окисляющие бензидин, и анионы, образующие малорастворимые соединения с ионами меди. Для обнаружения $C_2O_4^{--}$ (в присутствии мешающих анионов) его осаждают солями кальция в уксуснокислой среде. Осадок промывают водой и действуют на него последовательно 1—2 каплями уксуснокислого раствора бензидина и ацетата меди. В присутствии оксалат-ионов осадок постепенно окрашивается в коричневый цвет. Нагревание на водяной бане способствует реакции. Реакцию можно проводить и на бумаге.

Предлагаемая реакция на оксалаты достаточно чувствительна, позволяет открывать оксалат-ионы в присутствии других органических кислот, а также в малорастворимых веществах, например в оксалате кальция.

§ 17. Обнаружение VO_3^--ионов

Свойства ванадатов. Водные растворы ванадатов калия и натрия бесцветны и имеют щелочную реакцию. Растворимы только ванадаты щелочных металлов; большая часть остальных солей нерастворима в воде. При подкислении водные растворы ванадатов окрашиваются в оранжево-желтый цвет вследствие образования поливанадатов ($H_2V_2O_7$, $H_3V_3O_9$, $H_2V_4O_{11}$, $H_4V_6O_{17}$ и др.).

Ванадаты являются производными метаванадиевой кислоты HVO_3, являющейся слабой кислотой и проявляющей ясно выраженные амфотерные свойства:

$$\underset{\text{кислота}}{HVO_3} + OH^- \rightleftarrows H_2O + VO_3^-$$

$$\underset{\text{основание}}{VO_2(OH)} + H^+ \rightleftarrows VO_2^+ + H_2O$$

Поэтому в щелочных растворах превалируют анионы VO_3^-, а в кислых — катионы VO_2^+.

В сильнокислых растворах преобладают VO^{+++}-ионы:

$$VO_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows VO^{+++} + H_2O$$

которые обладают сильными окислительными свойствами.

При действии таких восстановителей, как SO_3^{--}, Sn^{++}, Fe^{++} и т. п., в кислой среде V^V восстанавливается до V^{IV}. Сильные восстановители (Mg, Zn, Al) восстанавливают V^V до V^{III} и V^{II}.

Сильные окислители в свою очередь окисляют соединения ванадия низших степеней окисления в высшие.

Поэтому растворы ванадатов применяются в объемном анализе для определения многих восстановителей (см. книга 2, гл. III, § 45).

Приводим примеры реакций окисления — восстановления, протекающих с соединениями ванадия:

$$2VO_3^- + Sn^{++} + 6Cl^- + 8H^+ \rightleftarrows V_2O_2^{++++} + SnCl_6^{--} + 4H_2O \quad (а)$$

$$Sn^{++} - 2e + 6Cl^- \rightleftarrows SnCl_6^{--} \quad | \ 1$$

$$2VO_3^- + 2e + 8H^+ \rightleftarrows V_2O_2^{++++} + 4H_2O \quad | \ 1$$

$$3VO_3^- + 2Al + 12H^+ \rightleftarrows 3VO^+ + 2Al^{+++} + 6H_2O \quad (б)$$

$$Al - 3e \rightleftarrows Al^{+++} \quad | \ 2$$

$$VO_3^- + 2e + 4H^+ \rightleftarrows VO^+ + 2H_2O \quad | \ 3$$

$$3VO^{++} + Al \rightleftarrows 3VO^+ + Al^{+++} \quad (в)$$

$$Al - 3e \rightleftarrows Al^{+++} \quad | \ 1$$

$$VO^{++} + e \rightleftarrows VO^+ \quad | \ 3$$

$$3VO^+ + Al + 6H^+ \rightleftarrows 3V^{++} + Al^{+++} + 3H_2O \quad (г)$$

$$Al - 3e \longrightarrow Al^{+++} \quad | \ 1$$

$$VO^+ + e + 2H^+ \rightleftarrows V^{++} + H_2O \quad | \ 3$$

Ионы ванадия различной степени окисления отличаются различной окраской: VO_3^- — бесцветный, VO^{++} — светло-синий, $V_2O_2^{++++}$ — синий, V^{+++} — зеленый, V^{++} — фиолетовый.

Соединения V^V и V^{IV} применяют в количественном анализе.

Вследствие наличия такого большого числа разнообразных ионов соединения ванадия количественно не осаждаются ни в одной аналитической группе катионов и поэтому рассматриваются нами в группе анионов.

Образование ванадата аммония. VO_3^- при нагревании с твердым NH_4Cl образует белый кристаллический осадок NH_4VO_3, растворимый в NaOH, HCl, HNO_3, концентрированной H_2SO_4

$$VO_3^- + NH_4Cl \longrightarrow \downarrow \mathbf{NH_4VO_3} + Cl^-$$

Реакция образования ванадата аммония NH_4VO_3, являющегося нерастворимым соединением, характерна для VO_3^-.

Действие перекиси водорода. Смешайте на фарфоровой пластинке каплю анализируемого раствора с каплей H_2SO_4 и спустя немного времени прибавьте к смеси каплю H_2O_2. В присутствии VO_3^-, вследствие образования надванадиевой кислоты, появляется красно-розовая окраска:

$$2VO_3^- + 2H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HVO_4 + SO_4^{--} + 2H_2O$$

Следует избегать избытка H_2O_2, так как образуемая надванадиевая кислота превращается в желтую ортонадванадиевую кислоту $VO_2(OH)_3$.

Реакции мешают MoO_4^{--}, CrO_4^{--}, Fe^{+++}, Ti^{IV} и некоторые другие ионы.

Реакция с 8-оксихинолином. Поместите в пробирку несколько капель исследуемого раствора, каплю уксусной кислоты, 5—6 капель 2,5%-ного уксуснокислого раствора *о*-оксихинолина и равный объем изоамилового спирта. Перемешайте содержимое пробирки. В присутствии VO_3^- слой изоамилового спирта окрашивается в темно-красный цвет.

Реакция основана на образовании желтого осадка оксихинолята тетраванадиевой кислоты $C_9H_6N(OH) \cdot H_2V_4O_{11}$, которая при экстракции многими органическими растворителями окрашивает их в темно-красный цвет.

Реакции мешают MoO_4^{--}, WO_4^{--}, CrO_4^{--}, если их концентрация намного превышает концентрацию VO_3^--ионов.

Действие H_2S и $(NH_4)_2S$. В кислом растворе H_2S не осаждает сульфида ванадия, а, подобно другим восстановителям (SO_2, $H_2C_2O_4$ и т. д.), восстанавливает ванадиевую кислоту до диванадил-ионов $V_2O_2^{++++}$ (раствор окрашивается в синий цвет):

$$2HVO_3 + H_2S + 4H^+ \rightleftarrows V_2O_2^{++++} + \downarrow S + 4H_2O$$

Ванадий склонен соосаждаться с катионами IV и V аналитических групп, вольфрамом и молибденом при осаждении их из кислого раствора сероводородом. Сульфид аммония не осаждает ванадия вследствие образования тиосоли вишнево-красного цвета, разлагаемой кислотой (причем выпадает бурый осадок V_2S_5):

$$2VO_3^- + 6(NH_4)_2S + 6H_2O \longrightarrow 2NH_4VS_3 + 10NH_4OH + 2OH^-$$

$$2NH_4VS_3 + H_2SO_4 \longrightarrow \downarrow V_2S_5 + H_2S + (NH_4)_2SO_4$$

§ 18. Обнаружение MoO_4^{--}-ионов

Свойства молибдатов. Водные растворы молибдатов калия и натрия бесцветны и имеют щелочную реакцию. Растворимы только молибдаты щелочных металлов, аммония и магния; остальные соли нерастворимы в воде, $PbMoO_4$ нерастворим в разбавленной уксусной кислоте.

Молибдаты являются производными молибденовой кислоты H_2MoO_4, осаждаемой из концентрированных растворов своих солей при действии разбавленных минеральных кислот. H_2MoO_4 является амфотерным соединением. Она растворяется в щелочах, в неорганических и органических кислотах:

$$\underset{\text{основание}}{MoO_2^{++}} + 2OH^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} H_2MoO_4 \overset{OH^-}{\rightleftarrows} \underset{\text{кислота}}{2H^+ + MoO_4^{--}}$$

При действии восстановителей (Zn, Sn^{++}, Fe^{++} и др.) в кислой среде Mo^{VI} восстанавливается до соединений низшей степени окисления, окрашенных в различные цвета:

MoO_4^{--} — бесцветный;
$MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot nH_2O$ — молибденовая синь;
Mo^{IV} — темно-сине-фиолетовый;
Mo^{III} и Mo^{II} — буро-черные.

Реакция с фосфатами. MoO_4^{--} в присутствии PO_4^{---} в азотнокислой среде образуют желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$ — соль фосфорномолибденовой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$:

$$12(NH_4)_2MoO_4 + Na_2HPO_4 + 23HNO_3 \longrightarrow$$
$$\downarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 2NaNO_3 + 10H_2O + 21NH_4NO_3$$

Фосфорномолибденовая кислота обладает более выраженными окислительными свойствами по сравнению с молибденовой кислотой. Например, она окисляет Ce^{+++} (специфическая реакция), медь (I) в очень прочном комплексе $[Cu(CN)_4]^{---}$ и др.

Реакции с другими анионами. С растворимыми силикатами в кислом растворе MoO_4^{--} образует кремнемолибденовую кислоту (см. § 14), а с AsO_4^{---} — арсеномолибдаты (см. гл. VII, § 8).

Восстановление до молибденовой сини. Анионы молибденовой кислоты восстанавливаются до молибденовой сини многими восстановителями.

Восстановление Mo^{VI} до Mo^{V}. При действии $SnCl_2$ на растворы, содержащие MoO_4^{--}, происходит восстановление Mo^{VI} до Mo^{V}, образующего с KSCN окрашенное в красный цвет комплексное соединение, по-видимому, $K_2[MoO(SCN)_5]$. Для реакции поместите на фильтровальную бумагу по капле анализируемого раствора и растворов KSCN и $SnCl_2$. В присутствии MoO_4^{--} появляется красное окрашивание, но Fe^{+++} тоже дает с KSCN кроваво-красное окрашивание (см. гл. VI, § 8). При действии $SnCl_2$ Fe^{+++} восстанавливается до Fe^{++}. Поэтому красное пятно, вызываемое присутствием Fe^{+++}, исчезает при действии раствора $SnCl_2$ или другого восстановителя (например, $Na_2S_2O_3$).

Следовательно, присутствие в растворе Fe^{+++} не мешает обнаружению MoO_4^{--}. Реакции мешают PO_4^{---} и F^-.

Действие H_2S и $(NH_4)_2S$. Сероводород восстанавливает в кислой среде MoO_4^{--} до Mo^{V} и Mo^{IV}, окрашивая раствор в синий цвет. Затем осаждается бурый осадок MoS_2, растворимый в $(NH_4)_2S$ с образованием тиосоли $(NH_4)_2MoS_4$ красного цвета:

$$MoO_4^{--} + H_2S + 6H^+ \longrightarrow Mo^{IV} + 4H_2O + \downarrow S$$

$$Mo^{IV} + 2H_2S \longrightarrow \downarrow \mathbf{MoS_2} + 4H^+$$

$$4(NH_4)_2S + 2MoS_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2(NH_4)_2MoS_4} + 4NH_4OH$$

Образование тиосоли наблюдается также, если пропускать H_2S в щелочной раствор Mo^{VI} или при действии $(NH_4)_2S$ на Mo^{VI}.

При действии минеральных кислот $(NH_4)_2MoS_4$ разлагается с образованием бурого осадка MoS_3:

$$(NH_4)_2MoS_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + \downarrow \mathbf{MoS_3} + H_2S$$

Эта реакция служит для отделения MoO_4^{--} от других анионов и катионов.

§ 19. Обнаружение WO_4^{--}-ионов

Свойства вольфраматов. Водные растворы вольфраматов калия и натрия бесцветны и имеют щелочную реакцию. Растворимы только вольфраматы щелочных металлов, магния и аммония. Остальные соли большей частью нерастворимы, $PbWO_4$ нерастворим в разбавленной уксусной кислоте.

Вольфраматы являются производными вольфрамовой кислоты H_2WO_4, которая осаждается при действии минеральных кислот из растворов своих солей в виде белого осадка. Реакцию образования $H_2WO_4 \cdot H_2O$ применяют для отделения W^{VI} от других ионов. Безводная H_2WO_4 желтого цвета растворяется в аммиаке и щелочах, но не растворяется в кислотах (отличие от H_2MoO_4). С органическими кислотами H_2WO_4 образует комплексные соединения.

При действии восстановителей в кислой среде (Zn, Sn^{++}, Fe^{++} и др.) W^{VI} восстанавливается до соединений низшей степени окисления, окрашенных в различные цвета: WO_4^{--} — бесцветный; $(WO_2)_2WO_4$ — синий; WO_2 — бурый.

Восстановление W^{VI} до W^{V}. Поместите на фарфоровую пластинку по 1—2 капли исследуемого раствора, концентрированной хлористоводородной кислоты и 3—5 капель раствора $SnCl_2$. При этом W^{VI} восстанавливается до W^{V} и раствор окрашивается в синий цвет:

$$3H_2WO_4 + 2HCl + SnCl_2 \longrightarrow (WO_2)_2WO_4 + SnCl_4 + 4H_2O$$

Аналогичную реакцию дает MoO_4^{--}, восстанавливающийся до молибденовой сини. Поэтому в присутствии молибдат-ионов их предварительно маскируют роданидом калия. При этом образуется красное комплексное соединение, которое обесцвечивается в концентрированной хлористоводородной кислоте. Вольфрам образует желтый родановый комплекс, восстанавливающийся при действии $SnCl_2$ до W^V, имеющего синюю окраску. В этом случае обнаружение WO_4^{--}-ионов выполняют следующим образом. Поместите на фильтровальную бумагу по капле концентрированной хлористоводородной кислоты, исследуемого раствора, роданида калия и хлорида олова (II). В центре пятна появляется сначала желтое окрашивание от $H_2[WO(SCN)_5]$, изменяющееся затем в синее вследствие образования W_2O_5.

Действие H_2S и $(NH_4)_2S$. В кислом растворе H_2S не осаждает сульфида вольфрама; в щелочном растворе образуется тиосоль Kt_2WS_4. Тиосоль образуется также при действии сульфида аммония на растворы, содержащие W^{VI}. При подкислении раствора, содержащего тиосоль вольфрама, осаждается светло-бурый осадок WS_3, растворимый в $(NH_4)_2S$ с образованием WS_4^{--}.

§ 20. Обзор действия реактивов на анионы второй группы

Действие различных реактивов на анионы второй аналитической группы представлено в табл. 29.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ АНИОНОВ

§ 21. Анализ смеси AsO_3^{---}-, AsO_4^{---}-, PO_4^{---}- и BO_3^{---}-ионов

Прилейте к 5—10 каплям анализируемого раствора несколько капель магнезиальной смеси (смесь растворов NH_4OH, NH_4Cl и $MgCl_2$) и нагрейте на водяной бане. В присутствии AsO_4^{---} и PO_4^{---} выпадает осадок фосфата магния-аммония и арсената магния-аммония:

Осадок 1
$MgNH_4PO_4$, $MgNH_4AsO_4$

Раствор 1
AsO_3^{---}, BO_3^{---}, Mg^{++}, $NH_4OH+NH_4^+$

Если осадок не выпадает, следовательно, AsO_4^{---} и PO_4^{---} в растворе нет.

Если осадок 1 образовался, то его отделяют центрифугированием. Анализ осадка можно провести двумя способами.

Вариант 1. Осадок 1 промойте разбавленным раствором аммиака, растворите в концентрированной хлористоводородной кислоте (раствор 1а) и пропустите в него сероводород, как указано при осаждении As_2S_3 и As_2S_5 (см. гл. VII, § 21). Если в растворе присутствуют AsO_4^{---}, то выпадает желтый осадок As_2S_5, As_2S_3 и серы:

Осадок 2
As_2S_5, As_2S_3, S

Раствор 2
H^+, NH_4^+, H_3PO_4, Mg^{++}, Cl^-, H_2S

Осадок сернистых соединений отфильтруйте, тщательно промойте и растворите в HNO_3. С полученным раствором проделайте поверочные реакции на As^V (см. гл. VII, § 8).

Действие некоторых реактивов на анионы второй аналитической группы *ТАБЛИЦА 29*

Реактивы	Анионы				
	SO_4^{--}	SO_3^{--}	CO_3^{--}	BO_3^{---}, BO_2^-	SiO_3^{--}
$BaCl_2$	**$BaSO_4$** Не растворяется в кислотах	Белые осадки $BaSO_3$	**$BaCO_3$**	$Ba(BO_2)_2$ (из концентрированных растворов)	**$BaSiO_3$** Разлагается кислотами с образованием H_2SiO_3
		Растворяются в минеральных и органических кислотах			
$SrCl_2$	$SrSO_4$ Мало растворяется в кислотах	Белые осадки **$SrSO_3$**	$SrCO_3$	$Sr(BO_2)_2$	$SrSiO_3$ Разлагается кислотами с образованием H_2SiO_3
		Растворяются в минеральных кислотах			
$MgCl_2+NH_4OH+NH_4Cl$					Белый осадок $MgSiO_3$ Разлагается кислотами с образованием H_2SiO_3
$AgNO_3$	Ag_2SO_4 (из концентрированных растворов) Заметно растворяется в воде	Белые осадки Ag_2SO_3	**Ag_2CO_3**	$AgBO_2$	Ag_2SiO_3 Разлагается кислотами с образованием H_2SiO_3
		Растворяются в минеральных и органических кислотах			
H_2SO_4 (разбавленная)		**SO_2**	**CO_2**	HBO_3^{--} и $H_2BO_3^-$	Студенистый осадок **H_2SiO_3**
H_2SO_4 (концентрированная)		**SO_2**	**CO_2**	**H_3BO_3**	**H_2SiO_3**
Окислители		**SO_4^{--}**			
Восстановители	**SO_2** и **S^{--}**	**S** и **S^{--}**			

Реактивы	Анионы				
	$S_2O_3^{--}$	PO_4^{---}	AsO_4^{---}	AsO_3^{---}	CrO_4^{--}
$BaCl_2$	BaS_2O_3 (из концентрированных растворов)	Белые осадки $Ba_3(PO_4)_2$	$Ba_3(AsO_4)_2$	$Ba_3(AsO_3)_2$ (из концентрированных растворов)	Желтый осадок **$BaCrO_4$** Растворяется в минеральных кислотах, не растворяется в CH_3COOH
		Растворяются в минеральных и органических кислотах			
$SrCl_2$		Белые осадки $Sr_3(PO_4)_2$	$Sr_3(AsO_4)_2$	$Sr_3(AsO_3)_2$	Желтый осадок $SrCrO_4$ (из концентрированных растворов)
		Растворяются в минеральных и органических кислотах			
$MgCl_2+NH_4OH+NH_4Cl$		Белые осадки **$MgNH_4PO_4$** | **$MgNH_4AsO_4$** Растворяются в органических и минеральных кислотах			
$AgNO_3$	Белый осадок $Ag_2S_2O_3 \rightarrow$ **Ag_2S** Быстро желтеет и затем чернеет	Желтый осадок **Ag_3PO_4**	Осадок шоколадного цвета **Ag_3AsO_4**	Желтый осадок **Ag_3AsO_3**	Красно-бурый осадок **Ag_2CrO_4** Растворяется в минеральных кислотах
		Растворяются в минеральных и органических кислотах			

Реактивы	Анионы				
	$S_2O_3^{--}$	PO_4^{---}	AsO_4^{---}	AsO_3^{---}	CrO_4^{--}
H_2SO_4 (разбавленная)	**$SO_2 + S$**	HPO_4^{--} и $H_2PO_4^-$	$HAsO_4^{--}$, $H_2AsO_4^-$	$HAsO_3^{--}$, $H_2AsO_3^-$	**$Cr_2O_7^{--}$**
H_2SO_4 (концентрированная)	**SO_2**	H_3PO_4	H_3AsO_4	H_3AsO_3	$Cr_2O_7^{--}$, CrO_3
Окислители	**S, $S_4O_6^{--}$, SO_4^{--}**			**AsO_4^{---}**	
Восстановители	**S, S^{--}**		**AsO_3^{---}, As, AsH_3**	**As, AsH_3**	Cr^{+++}

Реактивы	Анионы				
	F^-	$C_2O_4^{--}$	VO_3^-	MoO_4^{--}	WO_4^{--}
$BaCl_2$	Белые осадки **BaF_2**	Белые осадки BaC_2O_4 Растворяется в минеральных кислотах	Желтые осадки $Ba(VO_3)_2$, $Ba_3(VO_4)_2$	Белые осадки $BaMoO_4$ (при кипячении) Растворяется в минеральных кислотах	Белые осадки $BaWO_4$ (при кипячении) Не растворяется в минеральных кислотах

$SrCl_2$	Белые осадки		Желтые осадки	Белые осадки	
	SrF_2	SrC_2O_4 Растворяется в минеральных кислотах	$Sr(VO_3)_2$, $Sr_3(VO_4)_2$ (при кипячении)	$SrMoO_4$ Растворяется в минеральных кислотах	$SrWO_4$ Не растворяется в минеральных кислотах
$MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$	Белый осадок **MgF_2**	Белый осадок MgC_2O_4 (из концентрированных растворов) Осаждается не полностью, растворяется в кислотах			
$AgNO_3$		Белый осадок **$Ag_2C_2O_4$** Растворяется в аммиаке и азотной кислоте	Желтый $AgVO_3$ и бурый Ag_2O	Белые осадки Ag_2MoO_4 и бурый Ag_2O (при кипячении)	Ag_2WO_4 и бурый Ag_2O
H_2SO_4 (разбавленная)	$[HF_2]^-$	$HC_2O_4^-$	$VO_2^+ \rightarrow VO^{+++}$	H_2MoO_4 Растворяется в минеральных кислотах	H_2WO_4 Не растворяется в минеральных кислотах
H_2SO_4 (концентрированная)	**HF**	Выделяются **$CO + CO_2$**	Желто-красное окрашивание поливанадатов $[V_6O_{17}]^{--}$ и др.	Молибденовая синь $MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot nH_2O$	H_2WO_4
Окислители		**CO_2**			
Восстановители		$CH_2OHCOOH$, HCHO	$V_2O_2^{++++}$ – синий; V^{+++} – зеленый; V^{++} – фиолетовый	$MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot H_2O$ – синий; MoO_2 – темно-сине-фиолетовый; $Mo_2O_3 \cdot MoO$ – буро-черный	**WO_2^+** – синий; **WO_2** – бурый

К раствору 2, возможно содержащему PO_4^{---}, добавьте HNO_3 и выпарьте его почти досуха для удаления хлоридов и сульфидов. Остаток снова растворите в концентрированной HNO_3, нагрейте до кипения и вновь выпарьте. После такой двукратной обработки сухой остаток растворите в азотной кислоте, отфильтруйте выделившуюся серу и прилейте к фильтрату раствор $(NH_4)_2MoO_4$. В присутствии PO_4^{---} появляется желтый осадок фосфоромолибдата аммония. Можно проделать с раствором и другие поверочные реакции на PO_4^{---} (см. § 9).

Вместо многократного выпаривания раствора 2 с азотной кислотой можно прокипятить его до полного удаления сероводорода и затем добавить раствор аммиака. При этом должен выделиться белый осадок фосфата магния-аммония.

Вариант 2. Осадок 1 тщательно промойте и часть его растворите в разбавленной хлористоводородной кислоте. К раствору, который не должен содержать никаких посторонних окислителей и восстановителей, прибавьте раствор KI и несколько миллилитров концентрированной хлористоводородной кислоты. В присутствии As^V должен выделиться свободный иод, который определяют по окрашиванию раствора крахмала.

После обнаружения AsO_4^{---} оставшуюся часть осадка обработайте HNO_3 и проделайте реакцию на PO_4^{---} на холоду или при слабом нагревании с $(NH_4)_2MoO_4$. В этих условиях выпадает только желтый осадок фосфоромолибдата, указывающий на присутствие PO_4^{---}.

Вариант 3. Часть осадка 1 растворите в 5—6 каплях 2 н. раствора HNO_3. Нанесите на фильтровальную бумагу каплю полученного азотнокислого раствора и каплю уксуснокислого раствора бензидина; бумагу внесите в пары аммиака для нейтрализации кислоты. Появление синего окрашивания указывает на присутствие AsO_4^{---} и PO_4^{---}.

Для того чтобы открыть PO_4^{---} в присутствии AsO_4^{---}, нанесите на фильтровальную бумагу по капле исследуемого раствора и раствора $(NH_4)_2MoO_4$, содержащего винную кислоту; бумагу подсушите, прибавьте каплю бензидина и далее подвергните действию паров аммиака — возникающее синее окрашивание обусловливается только присутствием PO_4^{---}.

Вариант 4. Часть осадка 1 смешайте с несколькими каплями воды; к 2 каплям полученной смеси добавьте каплю нитрата серебра — в присутствии AsO_4^{---} образуется шоколадного цвета осадок Ag_3AsO_4; в присутствии PO_4^{---} — желтый осадок Ag_3PO_4; при совместном их присутствии появляется розовый осадок, состоящий из смеси арсената и фосфата серебра.

Для обнаружения AsO_3^{---} и BO_3^{---} раствор 1 разделите на две порции. Одну пробу подкислите хлористоводородной кислотой и пропустите в нее сероводород. В присутствии As^{III} выпадает желтый осадок As_2S_3. AsO_3^{---} можно также обнаружить, если к раствору 1 добавить H_2O_2. При этом AsO_3^{---} окисляется до AsO_4^{---} и выпадает белый осадок $MgNH_4AsO_4$.

Оставшуюся часть раствора 1 осторожно выпарьте в фарфоровой чашке и проверьте наличие в ней BO_3^{---} (§ 13).

Другие способы разделения AsO_4^{---}-, AsO_3^{---}-, PO_4^{---}- и BO_3^{---}-ионов. Лучшим способом отделения мышьяка от соединений многих элементов считают перегонку $AsCl_3$ из солянокислого раствора.

Перед началом перегонки As^V восстанавливают до As^{III}. Затем As^{III} отделяют от Sn^{IV} и Ge^{IV} осаждением сероводородом в концентрированном хлористоводородном растворе, содержащем фтористоводородную кислоту (см. гл. VII, § 21). AsO_4^{---} отделяют от соединений сурьмы и олова магнезиальной смесью (см. гл. VII, § 21), а от Sb^V и Sb^{III} — раствором $AgNO_3$, с которым образуется осадок Ag_3AsO_4 шоколадного цвета (см. гл. VII, § 8). AsO_4^{---} также осаждают в виде основного арсената железа в аммиачном растворе в присутствии Fe^{+++}. Следы соединений мышьяка отделяют от соединений других элементов отгонкой мышьяковистого водорода AsH_3, который получается при восстановлении As^{III} в сернокислом растворе цинком.

Лучшим способом отделения фосфат-иона от соединений других элементов является его осаждение в виде фосфоромолибдата аммония из азотнокислого раствора. Так как выделяющийся осадок фосфоромолибдата аммония обычно загрязнен примесями, то применяют последующее его растворение в аммиаке и повторное его осаждение в виде $MgNH_4PO_4$ (см. § 9).

PO_4^{---} можно также отделить от многих соединений осаждением в виде фосфата железа из ацетатного буферного раствора или в виде гидрофосфата циркония и др. (см. гл. VI, § 22).

Отделение PO_4^{---} от MoO_4^{--} выполняют путем насыщения аммиачного раствора сероводородом и последующего подкисления смеси хлористоводородной кислотой. При этом выпадает в осадок MoS_3. Осаждением PO_4^{---} магнезиальной смесью отделяют его от MoO_4^{--}, WO_4^{--} и VO_3^{-}.

Основным способом отделения BO_3^{---} от других соединений является отгонка его в виде метилового эфира борной кислоты $B(OCH_3)_3$, который получается при действии метилового спирта или кремнийорганических соединений на H_3BO_3 (см. § 13).

§ 22. Анализ смеси SO_3^{--} -, SO_4^{--} -, $S_2O_3^{--}$- и CO_3^{--}-ионов

Вариант 1. Сначала установите в отдельной пробе исходного раствора наличие SO_4^{--} (см. § 6). Затем прибавьте к 10 каплям исходного нейтрального раствора несколько капель $SrCl_2$:

Осадок 1
$SrSO_4$, $SrSO_3$, $SrCO_3$

Раствор 1
$S_2O_3^{--} + Sr^{++}$

Если было установлено, что испытуемый раствор не содержит сульфат-ионов, то анализ проводите следующим образом. Осадок 1 тщательно промойте разбавленным раствором аммиака, перенесите его в пробирку, добавьте несколько капель раствора $Ba(OH)_2$ и 0,5 *мл* 3%-ного раствора H_2O_2. При этом SO_3^{--} окисляется до SO_4^{--} и образуется осадок $BaSO_4$, который в отличие от всех остальных солей бария не растворяется в хлористоводородной кислоте. Налейте в пробирку хлористоводородную кислоту до кислой реакции, быстро закройте пробирку пробкой с отводной трубкой и выделяющийся газ пропускайте в пробирку с раствором $Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$. В присутствии CO_3^{--} эти растворы мутнеют вследствие образования $BaCO_3$ или $CaCO_3$. Если в испытуемом растворе был обнаружен сульфат-ион, то исследование осадка 1 проводите по одному из описанных ниже способов, которые можно применять для анализа осадка и тогда, когда он не содержит сульфатов.

1. В одну пробирку прибора (см. рис. 53) налейте 0,5 *мл* известковой или баритовой воды. В другую пробирку поместите промытый осадок, добавьте к нему 5 капель раствора $KMnO_4$ и 5 капель разбавленной H_2SO_4. Быстро закройте пробирку пробкой. Обесцвечивание раствора $KMnO_4$ доказывает присутствие в растворе SO_3^{--}, а помутнение раствора $Ba(OH)_2$ — присутствие CO_3^{--} (см. § 8).

2. Тщательно промойте осадок 1 холодной водой, растворите его на фильтре небольшим количеством разбавленной уксусной кислоты, добавьте к фильтрату 1—2 капли раствора $KMnO_4$ и 2—3 капли раствора $Ba(NO_3)_2$. В присутствии SO_3^{--} перманганат обесцвечивается, а получившиеся в результате окисления сульфат-ионы образуют осадок $BaSO_4$.

Два признака — обесцвечивание перманганата и сопровождающее его выделение белого осадка $BaSO_4$ — служат достаточным доказательством присутствия в растворе SO_3^{--}. Однако следует иметь в виду, что при наличии в смеси $S_2O_3^{--}$ будет наблюдаться то же самое явление, поэтому осадок 1 предварительно необходимо тщательно промыть.

При растворении осадка 1 в уксусной кислоте выделяются газы CO_2 и SO_2, которые легко обнаружить, как указано выше. Обычно карбонат-ионы открывают при выполнении предварительных испытаний в начальном растворе.

В растворе 1 можно обнаружить $S_2O_3^{--}$ одним из следующих способов:

1. Добавьте к нейтральному раствору 1 раствор иода. В присутствии $S_2O_3^{--}$ происходит обесцвечивание, причем раствор остается нейтральным. Другие окислители и восстановители должны отсутствовать, так как они мешают реакции.

2. К фильтрату прилейте хлористоводородной кислоты и нагрейте. В присутствии $S_2O_3^{--}$ из раствора медленно выпадает осадок серы и выделяется двуокись серы, которую узнают по запаху или по обесцвечиванию кислого раствора перманганата калия.

Вариант 2. Откройте $S_2O_3^{--}$, добавив к 1—2 каплям исходного раствора 1—2 капли медно-бензидинового комплекса (см. § 4). Предварительно в раствор следует добавить 2—3 капли насыщенного раствора ацетата цинка, чтобы отделить SO_3^{--} в виде осадка). В присутствии $S_2O_3^{--}$ появляется синий осадок.

Затем обнаружьте SO_3^{--} реакцией с нитропруссидом натрия (см. § 3).

Для обнаружения SO_4^{--} примените реакцию обесцвечивания красно-бурой окраски осадка родизоната бария (см. § 6).

Наконец, открытие CO_3^{--} выполните, как описано в § 8.

Полный анализ указанной смеси этим способом является экспрессным и занимает 5—10 *мин.*

§ 23. Анализ смеси VO_3^--, MoO_4^{--}- и WO_4^{--}-ионов

Прибавьте к 10 каплям анализируемого раствора несколько капель 6 н. раствора HCl:

Осадок 1
$H_2WO_4 \cdot H_2O$

Раствор 1
Поливанадаты, MoO_4^{--}

В присутствии V^V раствор 1 окрашивается в оранжево-желтый цвет вследствие образования поливанадатов.

Обработайте осадок 1 аммиаком или едким натром. Осадок вольфрамовой кислоты растворяется с образованием $(NH_4)_2WO_4$ или Na_2WO_4 (поверочные реакции см. § 19).

Разбавьте раствор 1 равным объемом сероводородной воды и пропустите сероводород до насыщения раствора. Затем снова разбавьте содержимое пробирки равным объемом сероводородной воды, нагрейте на водяной бане и опять пропустите сероводород. В присутствии Mo^{VI} выпадает бурый осадок MoS_3 (см. § 18):

Осадок 2
MoS_3

Раствор 2
$V_2O_2^{++++}$

Осадок отцентрифугируйте.

Для полноты осаждения Mo^{VI} рекомендуется прокипятить центрифугат до удаления сероводорода, прибавить к нему каплю раствора персульфата для окисления восстановленного молибдена и вновь пропустить сероводород.

Если осадок опять появляется, его следует отцентрифугировать и добавить к первому осадку. Затем растворите осадок 2 в нескольких каплях концентрированной HNO_3 и проделайте поверочные реакции на MoO_4^{--} (см. § 18)

Прибавьте к раствору 2 две капли концентрированной HNO_3, выпарьте на водяной бане, разбавьте водой и проделайте поверочные реакции на VO_3^- (см. § 17).

Другие способы разделения W^{VI}, Mo^{VI} и V^{V}. Осадок вольфрамовой кислоты, выделяющейся при действии кислот на вольфраматы, может содержать ряд примесей (H_2SiO_3, H_2SnO_3, $H[Sb(OH)_6]$, H_2MoO_4, HVO_3 и др.). Поэтому осаждение химически чистой $H_2WO_4 \cdot H_2O$ дело трудное и требует точного соблюдения определенных условий.

Обычно W^{VI} осаждают в присутствии таннина 5%-ным солянокислым раствором цинхонина.

От H_2SiO_3 вольфрам (VI) отделяют обработкой фтористоводородной кислотой. При этом образуется летучий SiF_4.

Для отделения W^{VI} от многих элементов, в том числе от Mo^{VI}, применяют α-бензоиноксим.

Отделение W^{VI}, Mo^{VI} и V^{V} от фосфат-ионов достигают осаждением фосфатов магнезиальной смесью, содержащей тартрат аммония.

Ионы Fe^{III}, Ti^{IV} и некоторых других элементов отделяют от W^{VI} осаждением едким натром.

Возможность соосаждения W^{VI} с тиоангидридами мышьяка (III и V) и сурьмы (III и V) при осаждении их в кислой среде сероводородом предупреждают, прибавляя винную кислоту.

Количественное осаждение сульфида молибдена из кислого раствора, содержащего V^{V}, тоже представляет трудную задачу.

Для отделения молибдена от ионов многих элементов (Fe^{+++}, Sb^{III}, Bi^{+++}, Sn^{++} и др.) применяют предварительное осаждение их раствором аммиака.

Для отделения AsO_4^{---} от MoO_4^{--} применяют осаждение арсенат-ионов магнезиальной смесью, содержащей тартрат аммония.

Mo^{VI} количественно осаждается перхлоратом свинца в виде белого осадка $PbMoO_4$.

Отделение V^{V} от других элементов достигают осаждением ионами свинца в виде ванадата свинца или купфероном.

Нитрат ртути (I) в нейтральном растворе осаждает $HgVO_3$, Hg_2MoO_4 и Hg_2WO_4. Гидроокись аммония не осаждает ванадия из растворов его соединений, но в присутствии катионов (Fe^{+++}, Al^{+++}, Ti^{IV} и др.), осаждаемых гидроокисью аммония, ванадий соосаждается с ними.

§ 24. Анализ смеси анионов второй группы (SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--}, PO_4^{---}, AsO_3^{---}, AsO_4^{---}, CO_3^{--}, SiO_3^{--})

Предварительные испытания. 1. Определите характер среды испытуемого вещества. *Кислая* среда указывает на присутствие свободных кислот, *щелочная* среда — на присутствие свободных оснований, (которые даны для анализа или образовались в результате гидролиза), *нейтральная* среда — на отсутствие свободных кислот и оснований.

2. Установите в отдельных пробах, как действует раствор $BaCl_2$ на нейтральный и на подкисленный хлористоводородной кислотой испытуемый раствор *.

Если от прибавления раствора $BaCl_2$ к нейтральному раствору осадок не образуется, можно сделать вывод, что в анализируемом растворе отсутствуют анионы, образующие малорастворимые соединения с ионами бария. Однако $S_2O_3^{--}$, BO_3^{---}, AsO_3^{---} могут присутствовать, так как они образуют осадки с Ba^{++} только из концентрированных растворов. Если осадок образуется и в кислой среде, то вероятно присутствие SO_4^{--}.

По образованию в кислой среде осадка $BaSO_4$ еще нельзя с полной уверенностью сказать, что в нейтральном анализируемом растворе имелся SO_4^{--}, так как он может образоваться за счет окисления в кислой среде соединений, содержащих серу, присутствующими в анализируемом растворе окислителями.

3. Установите, как действует раствор $AgNO_3$ на испытуемый раствор. Если от прибавления раствора $AgNO_3$ осадок не образуется, то

* Если анализируемая проба нейтрального раствора не дает осадка с $BaCl_2$, испытание кислого раствора с $BaCl_2$ излишне.

можно сделать вывод, что в анализируемом растворе отсутствуют анионы, образующие осадок с ионами серебра, т. е. все анионы II группы, кроме F^- и SO_4^{--}.

Образование осадка при добавлении раствора $AgNO_3$ свидетельствует о присутствии в растворе всех или некоторых анионов II группы. Образование белого осадка указывает на возможное отсутствие анионов, образующих с ионами серебра цветные осадки, а именно: $S_2O_3^{--}$, PO_4^{---}, CrO_4^{--}, AsO_3^{---} и AsO_4^{---}; образование желтого осадка указывает на присутствие PO_4^{---} или AsO_3^{---}; образование черного осадка — на присутствие $S_2O_3^{--}$; красного — CrO_4^{--}; шоколадного — AsO_4^{---}.

4. Проверьте, как действуют растворы KI и $KMnO_4$ на подкисленный испытуемый раствор. Эти реакции дают возможность установить, имеются ли в смеси окислители и восстановители.

Если подкисленный уксусной кислотой испытуемый раствор не изменяется от прибавления раствора KI, значит окислители (CrO_4^{--} и AsO_4^{---}) отсутствуют. Выделение свободного иода (посинение крахмальной бумаги) свидетельствует о присутствии CrO_4^{--} и AsO_4^{---}.

Обесцвечивание раствора $KMnO_4$ при сливании его на холоду с подкисленным испытуемым раствором свидетельствует о наличии в последнем SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ и AsO_3^{---}, а обесцвечивание при нагревании — о наличии $C_2O_4^{--}$.

5. Проверьте действие разбавленной и концентрированной H_2SO_4. Эти реакции также позволяют сделать ряд выводов о присутствии некоторых анионов II группы (см. табл. 29).

6. Проверьте наличие CO_3^{--} (см. § 7) и PO_4^{---} (см. § 9).

Подготовка вещества к анализу. Если для исследования были даны соли щелочных металлов, то дальнейший анализ проводят непосредственно с раствором этих солей, как указано ниже. Если для исследования были даны соли других металлов, то перед систематическим ходом анализа (после окончания предварительных испытаний) приходится отделять катионы тяжелых металлов методом «содовой вытяжки» (см. гл. V, § 8, 9). Делается это для того, чтобы избежать многих затруднений и предотвратить побочные реакции при дальнейшем ходе анализа.

Необходимо также помнить, что несовместимые друг с другом анионы — окислители и восстановители, как, например, SO_3^{--} и CrO_4^{--}; $S_2O_3^{--}$ и AsO_4^{---}; CrO_4^{--} и $S_2O_3^{--}$ и т. п., при определенных значениях pH могут переходить в окисленные или восстановленные формы; вследствие этого возможны ошибки при последующем анализе. Поэтому всегда нужно всесторонне исследовать данный для анализа раствор и делать окончательное заключение, учитывая все результаты предварительных испытаний и систематического анализа.

Систематический ход анализа. Перед выполнением систематического анализа необходимо проделать частные реакции на некоторые из анионов в отдельных пробах подготовленного раствора. Полученные при этом результаты не очень надежны, тем не менее они могут служить удобным ориентиром в выборе возможного варианта анализа смеси анионов, так как по ним можно приблизительно установить состав анализируемой смеси.

Далее приступают к систематическому анализу, который заключается в разделении испытуемой смеси на подгруппы, более удобные для анализа, и в выделении отдельных анионов из смеси.

Отделение и обнаружение SiO_3^{--}-ионов. К части анализируемого раствора в фарфоровой чашке прибавьте хлористоводородную кислоту, NH_4Cl и выпарьте смесь досуха. При этом сернистая, тиосерная и угольная кислоты разлагаются. Сухой остаток обработайте 2 н. раствором HCl:

Осадок 1
H_2SiO_3, S

Раствор 1
SO_4^{--}, $H_2PO_4^-$, $Cr_2O_7^{--}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3, Cl^-

К сухому остатку, помещенному в фарфоровую чашку, снова прибавьте хлористоводородную кислоту и воду. Желатинообразный осадок представляет собой кремневую кислоту. Осадок перенесите на воронку, раствор отфильтруйте под вакуумом и осадок промойте водой, подкисленной HCl. Промывные воды объедините с фильтратом. Вместо отсасывания под вакуумом можно удалить жидкость с помощью пипетки.

Чтобы окончательно убедиться в том, что осадок представляет собой кремневую кислоту, с ним проделывают поверочные реакции: окрашивание метиленовым голубым; образование фторида кремния; открытие кремневой кислоты реакциями с $(NH_4)_2MoO_4$ и бензидином (см. § 14).

Обнаружение и отделение SO_4^{--}-ионов. Для обнаружения SO_4^{--} прибавляют раствор $BaCl_2$ в кислой среде. В этих условиях $BaCl_2$ не образует осадка с другими анионами. Так как избыток $BaCl_2$ в дальнейшем мешает открытию других анионов, то раствор его прилейте сначала только к 1—2 каплям раствора 1, полученного после осаждения кремневой кислоты. Если осадка не образуется, то приливать раствор $BaCl_2$ ко всему испытуемому раствору не следует. Если осадок образуется, то для отделения SO_4^{--} к части раствора 1 прилейте раствор $BaCl_2$ и проверьте полноту осаждения. Небольшой избыток $BaCl_2$ не вредит. Затем к полученной смеси добавьте 0,5 *мл* оставшегося исходного раствора. Таким образом можно достигнуть почти полного осаждения $BaSO_4$ и избежать большого избытка $BaCl_2$.

Смесь нагрейте и отцентрифугируйте осадок:

Осадок 2
$BaSO_4$

Раствор 2
$Cr_2O_7^{--}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3, Ba^{++}, Cl^-

Обнаружение и отделение $Cr_2O_7^{--}$-ионов. Для обнаружения $Cr_2O_7^{--}$ раствор 2 слегка упарьте и добавьте к нему несколько капель ацетата натрия для понижения кислотности раствора. В присутствии $Cr_2O_7^{--}$ оранжево-красная окраска раствора изменяется в желтую и выделяется желтый осадок $BaCrO_4$:

Осадок 3
$BaCrO_4$

Раствор 3
$HAsO_4^{--}$, HPO_4^{--}, H_3BO_3, H_3AsO_3, Cl^-, CH_3COO^-

Если осадок $BaCrO_4$ сразу не выпал, то прилейте еще 1—2 капли раствора $BaCl_2$. Если при повторном добавлении $BaCl_2$ осадка не образуется, то это свидетельствует об отсутствии в растворе CrO_4^{--}. Если осадок 3 образовался, то его следует отделить фильтрованием, растворить в минеральной кислоте и проделать поверочные реакции на CrO_4^{--} (см. § 10).

Схема анализа смеси анионов второй аналитической группы

Операции	Реактивы	Анионы: SiO_3^{--}, SO_4^{--}, CrO_4^{--}, AsO_4^{---}, PO_4^{---}, AsO_3^{---}, BO_3^{---}, SO_3^{--}, CO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$				
Отделение и обнаружение SiO_3^{--} (первая проба)	$HCl + NH_4Cl$ (при нагревании)	Осадок 1 **$H_2SiO_3 + S$** (поверочные реакции, см. § 14)	Раствор 1 SO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3, Cl^-			Выделение газов **SO_2, CO_2**
Обнаружение и отделение SO_4^{--} (раствор 1)	$BaCl_2$		Осадок 2 **$BaSO_4$**	Раствор 2 $Cr_2O_7^{--}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3, Ba^{++}, Cl^-		
Обнаружение и отделение $Cr_2O_7^{--}$ (раствор 2)	CH_3COONa	–		Осадок 3 **$BaCrO_4$** (поверочные реакции, см. гл. VI, § 6)	Раствор 3 $HAsO_4^{--}$, HPO_4^{--}, H_3AsO_3, H_3BO_3, Cl^-, CH_3COO^-	
Осаждение AsO_4^{---}, PO_4^{---} (раствор 3)	$NH_4Cl + NH_4OH + MgCl_2$				Осадок 4 **$MgNH_4PO_4$, $MgNH_4AsO_4$**	Раствор 4 AsO_3^{---}, BO_3^{---}, Mg^{++}, Cl^-, NH_4OH, CH_3COO^-
Растворение осадка 4	HCl				Раствор 4а H_3AsO_4, H_3PO_4, Mg^{++}	

Обнаружение AsO_4^{---} и PO_4^{---} (раствор 4а)	H_2S		Осадок 5 $\mathbf{As_2S_5}$, $\mathbf{As_2S_3}$ (поверочные реакции, см. гл. VII, § 8)	Раствор 5 H_3PO_4 (поверочные реакции, см. § 9)			
Обнаружение AsO_3^{---} (раствор 4)	$HCl + H_2S$				Осадок 6 $\mathbf{As_2S_3}$ (поверочные реакции, см. гл. VII, § 7)	Раствор 6 H_3BO_3	
Обнаружение BO_3^{---} в растворах 4 и 1	$C_2H_5OH + H_2SO_4$					Выделение $\mathbf{(C_2H_5O)_3B}$ (окрашивание пламени)	
Осаждение солей стронция и обнаружение $S_2O_3^{--}$ (вторая проба)	$SrCl_2$	Осадок 7 $SrSiO_3$, $SrSO_4$, $SrCrO_4$, $Sr_3(AsO_4)_2$, $SrCO_3$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Sr_3(AsO_3)_2$, $Sr(BO_2)_2$, $SrSO_3$					Раствор $S_2O_3^{--}$ (поверочные реакции, см. § 5)
Обнаружение SO_3^{--} и CO_3^{--} (осадок 7)	H_2SO_4	Осадок 8 H_2SiO_3, $SrSO_4$	Раствор 8 $Cr_2O_7^{--}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3		Выделение газов $\mathbf{SO_2}$, $\mathbf{CO_2}$ (поверочные реакции, см. § 8)		

Осаждение AsO_4^{---}-, PO_4^{---}-ионов. Арсенаты и фосфаты осаждаются магнезиальной смесью.

Обнаружение AsO_4^{---}-, AsO_3^{---}-, PO_4^{---}- и BO_3^{---}-ионов выполняют, как описано в § 21. Для анализа смеси SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ и CO_3^{--} поступают, как описано в § 22.

Схема анализа смеси анионов второй группы представлена в табл. 30.

§ 25. Анализ смеси анионов первой и второй групп (Cl^-, Br^-, I^-, S^{--}, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, CO_3^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--}, SiO_3^{--}, PO_4^{---}, AsO_4^{---}, AsO_3^{---}, BO_3^{---}, CrO_4^{--})

Сначала проводят предварительные испытания смеси (см. § 24), а затем — частные реакции на отдельные анионы. Лишь после этого приступают к систематическому анализу анионов.

Реакции обнаружения отдельных анионов. Проба на присутствие анионов летучих кислот. В микропробирку поместите 3—4 капли исследуемого раствора и добавьте 3—4 капли 6 н. раствора H_2SO_4. Определите, нет ли в выделяющемся газе окислов азота (наличие в растворе NO_2^-), двуокиси серы (наличие в растворе SO_3^{--} и $S_2O_3^{--}$), сероводорода (наличие в растворе S^{--})*.

1. Для обнаружения окислов азота поступают следующим образом. Нихромовую проволоку (с петлей на конце) погрузите в смесь растворов KI и крахмала, а затем внесите в атмосферу выделяющегося газа. Посинение капли указывает на присутствие окислов азота. Можно в ушко проволоки поместить каплю раствора *п*-фенилендиамина, который в присутствии окислов азота краснеет.

2. Для обнаружения двуокиси серы поместите в ушко нихромовой проволоки каплю разбавленного раствора иода в смеси с раствором крахмала, а затем внесите в атмосферу выделяющегося газа. Если в растворе присутствовали SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ или S^{--}, то синяя окраска капли исчезнет.

Можно поместить в ушко проволоки каплю смеси нитропруссида натрия и насыщенного раствора ацетата цинка. Покраснение капли указывает на присутствие в газе SO_2.

3. Для обнаружения сероводорода поместите в ушко нихромовой проволоки каплю аммиачного раствора нитропруссида натрия и внесите ее в атмосферу выделяющегося газа. В присутствии сероводорода капля окрашивается в фиолетовый цвет.

Можно в ушко проволоки поместить каплю раствора ацетата свинца. В присутствии H_2S капля чернеет.

Обнаружение CO_3^{--}-ионов. Перед проведением реакции обнаружения CO_3^{--} удалите из раствора мешающие определению анионы сернистой и тиосерной кислот. Для этого к 3—5 каплям испытуемого раствора при $pH > 7$ прилейте 5—6 капель 3%-ной перекиси водорода. Когда реакция окончится, приступайте к определению CO_3^{--}.

В случае разбавленных растворов смесь предварительно упаривают. Подкислите испытуемый раствор 3—4 каплями 2 н. раствора H_2SO_4. Выделение CO_2 указывает на присутствие CO_3^{--}.

Обнаружение BO_3^{---}-ионов. *Вариант 1.* В маленьком тигле выпарьте досуха 10 капель исследуемого раствора. После охлаждения

* Если исходный раствор кислый, то нет смысла делать пробу на присутствие летучих кислот.

сухой остаток тщательно перемешайте с небольшим количеством CaF_2. Полученную смесь смочите 1—2 каплями концентрированной H_2SO_4. Образуется летучее соединение бора — BF_3.

Полученную смесь поместите в ушко нихромовой проволоки и поднесите его к пламени горелки, не касаясь его. В присутствии BF_3 через некоторое время край пламени окрашивается в зеленый цвет.

Вариант 2. В маленьком тигле выпарьте 10 капель испытуемого раствора. Сухой остаток смочите серной кислотой, обработайте при нагревании 5 каплями этилового эфира кремневой кислоты или смесью, состоящей из равных объемов метилового спирта и концентрированной H_2SO_4. Выделяющиеся пары подожгите. В присутствии боратов образуются летучие эфиры борной кислоты и пламя окрашивается в зеленый цвет.

Обнаружение CH_3COO^--ионов. К 5—10 каплям исследуемого раствора при pH=7 прибавьте по каплям раствор $AgNO_3$ до прекращения выделения осадка. Осадок отделите на центрифуге; центрифугат используйте для проведения поверочных реакций на CH_3COO^-. Для этого к центрифугату добавьте по 5—6 капель растворов $FeCl_3$ или $Fe(NO_3)_3$. В присутствии CH_3COO^- появляется коричнево-красное окрашивание. При нагревании смеси на водяной бане выпадает красно-бурый осадок диоксиацетата железа.

Осадок отделите центрифугированием и подсушите. Часть осадка разотрите с $KHSO_4$ на часовом стекле или в маленьком тигле. В присутствии ацетат-иона появляется характерный запах уксусной кислоты.

Систематический ход анализа. К отдельной порции испытуемого раствора (pH=9—10) прибавьте по каплям насыщенный раствор ацетата кальция до полного осаждения белого осадка. Потирание стеклянной палочкой о стенки пробирки и нагревание способствуют осаждению. Отделите осадок центрифугированием.

Осадок 1
$CaCO_3, CaSO_3, Ca_3(PO_4)_2, Ca_3(AsO_4)_2, Ca_3(AsO_3)_2, CaSiO_3, Ca(BO_2)_2, CaC_2O_4$

Раствор 1
CrO_4^{--}, SO_4^{--}, S^{--}, $S_2O_3^{--}$, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-

Обнаружение SO_3^{--}-, SiO_3^{--}-, $C_2O_4^{--}$-, PO_4^{---}-, AsO_4^{---}- и AsO_3^{---}-ионов. Осадок 1 промойте 2—3 раза дистиллированной водой и растворите при нагревании в 2 н. растворе HCl. При наличии SO_3^{--} выделяется SO_2 (поверочные реакции, см. § 3). Если осадок 1 полностью не растворяется в хлористоводородной кислоте, то это указывает на присутствие кремневой кислоты (осадок 2). Отцентрифугируйте осадок 2, промойте дистиллированной водой и проделайте с ним поверочные реакции (см. § 14).

В 1—2 каплях раствора, полученного после центрифугирования (раствор 2), установите присутствие $C_2O_4^{--}$ (см. § 16). Если $C_2O_4^{--}$ есть в растворе, то прибавьте к раствору 2 ацетат натрия. Если $C_2O_4^{--}$ отсутствует, то вместе с ацетатом натрия прибавьте также $(NH_4)_2C_2O_4$. В обоих случаях выпадает осадок оксалата кальция (осадок 3). Полученный раствор (раствор 3) проанализируйте, как описано в § 21.

Обнаружение CrO_4^{--}- и SO_4^{--}-ионов. В растворе 1 проверьте присутствие CrO_4^{--}- и SO_4^{--}, как описано в § 24.

Обнаружение S^{--}-, $S_2O_3^{--}$-, I^--, Cl^-- и Br^--ионов. Обнаружению S^{--} и $S_2O_3^{--}$ мешают CrO_4^{--}. Для отделения CrO_4^{--} от всех остальных ионов, находящихся в растворе, прибавьте к раствору 1 две капли 1 н. раствора $Ba(NO_3)_2$ до прекращения выделения желтого осадка $BaCrO_4$.

Избытка ионов бария следует избегать, чтобы не выпал осадок BaS_2O_3. Осадок отделите на центрифуге:

Осадок 5
$BaCrO_4$, $BaSO_4$

Раствор 5
S^{--}, $S_2O_3^{--}$, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-

Поместите в микропробирку каплю раствора 5 и каплю аммиачного раствора какой-либо соли цинка. Образование белого осадка ZnS свидетельствует о присутствии в растворе S^{--}. Если S^{--} обнаружен, то ко всему раствору 5 добавьте по каплям аммиачный раствор, содержащий $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, до прекращения образования осадка:

Осадок 6
ZnS

Раствор 6
$S_2O_3^{--}$, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-

После отделения осадка на центрифуге проверьте полноту осаждения. Осадок 6 растворите в 4 каплях 6 н. раствора HCl и проделайте поверочные реакции на S^{--} (см. гл. XI, § 12).

Подкислите 2—3 капли раствора 6 несколькими каплями 6 н. раствора HCl и 2—3 *мин.* нагревайте на водяной бане. Выпадение серы и выделение двуокиси серы указывают на присутствие $S_2O_3^{--}$.

Испытание на присутствие $S_2O_3^{--}$ можно провести и следующим образом. К 1—2 каплям раствора 6 добавьте по 2—3 капли 2 н. раствора HNO_3 и раствор $AgNO_3$. В присутствии $S_2O_3^{--}$ выпадает белый, постепенно чернеющий на воздухе осадок Ag_2S.

Для обнаружения I^- применяют реакцию с $NaNO_2$ (см. гл. XI, § 5).

Если были обнаружены анионы $S_2O_3^{--}$ и I^-, то их следует отделить. Для этого к раствору 6 прибавьте 5—6 капель 3 н. раствора HNO_3 и по каплям насыщенный раствор $NaNO_2$. Происходит окисление иодидов, нитритов и тиосульфатов. Раствор слегка нагрейте для удаления иода и при помощи раствора крахмала проверьте полноту его удаления. Выделившуюся серу отделите центрифугированием. К центрифугату (раствор 6а), полученному после отделения серы, по каплям добавляйте раствор $AgNO_3$ до прекращения выпадения осадка:

Осадок 7
AgCl, AgBr

Раствор 7
NO_3^-, CH_3COO^-

Осадок 7 отделите на центрифуге, дважды промойте дистиллированной водой и проанализируйте (см. гл. XI, § 19).

Отделение и обнаружение NO_2^-, NO_3^- и CH_3COO^--ионов. В микропробирку поместите новую порцию (10—15 капель) исследуемого первоначального раствора, добавьте 6 н. раствора уксусной кислоты до прекращения выделения пузырьков двуокиси углерода и затем по каплям прибавляйте раствор Ag_2SO_4 до прекращения выпадения осадка. При этом все анионы, за исключением NO_2^-, NO_3^- и CH_3COO^-, выпадают в осадок в виде солей серебра. Осадок отцентрифугируйте, а фильтрат (раствор 9) используйте для обнаружения NO_2^- и NO_3^-. Удалите избыток Ag^+, прибавив к раствору 9 несколько капель 2 н. раствора NaOH. При этом образуется осадок Ag_2O (осадок 10), который отфильтруйте и сдайте вместе с осадком 9 лаборанту, а фильтрат (раствор 9а) используйте для дальнейшего анализа (см. гл. XI, § 21).

Обнаружение CH_3COO^--ионов. Реакции проводят в отдельных порциях первоначального раствора (см. гл. XI, § 13).

Схема анализа смеси анионов первой и второй групп представлена в табл. 31 и 32.

Схема анализа смеси анионов первой и второй групп (анализ раствора 1)

ТАБЛИЦА 31

Операции	Реактивы	Раствор 1			
		SO_4^{--}, CrO_4^{--}, S^{--}, $S_2O_3^{--}$, I^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-			
Обнаружение и отделение CrO_4^{--} и SO_4^{--} (раствор 1)	$Ba(NO_3)_2$	Осадок 5 **$BaSO_4$, $BaCrO_4$** (поверочные реакции, см. § 6 и 10)	Раствор 5 S^{--}, $S_2O_3^{--}$, I^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-		
Обнаружение и отделение S^{--} (раствор 5)	Раствор, содержащий $[Zn(NH_3)_6]^{++}$		Осадок 6 **ZnS** (поверочные реакции, см. гл. XI, § 12)	Раствор 6 $S_2O_3^{--}$, I^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-	
Обнаружение $S_2O_3^{--}$ (часть раствора 6)	а) HCl (6 н. раствор) б) $AgNO_3$ (азотнокислый раствор)			а) Выделение газа **SO_2** (поверочные реакции, см. § 5) б) Черный осадок **Ag_2S**	Осадок **S**
Обнаружение I^- (часть раствора 6)	$NaNO_2 + CH_3COOH$			Выделение **I_2**	
Удаление $S_2O_3^{--}$ и I^- (раствор 6)	HNO_3 (3 н. раствор) и $NaNO_2$ (при нагревании)			Выделение $I_2\uparrow$	Раствор 6а Cl^-, Br^-, SO_4^{--}, $(S_2O_3^{--} \rightarrow SO_4^{--})$, NO_3^-, CH_3COO^-	Осадок **S**
Отделение Cl^- и Br^- (раствор 6а после отделения серы)	$AgNO_3$				Осадок 7 **AgCl, AgBr** (поверочные реакции, см. гл. XI, § 19)	Раствор 7 NO_3^-, CH_3COO^-

Схема анализа смеси анионов первой и второй групп (анализ осадка 1)

Операции	Реактивы	Осадок 1 $CaCO_3$, $CaSO_3$, $CaSiO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $Ca_3(AsO_3)_2$, $Ca(BO_2)_2$					
Обнаружение SO_3^{--} и SiO_3^{--} (осадок 1)	HCl (2 н. раствор) (при нагревании)	Выделение газов **CO_2**	**SO_2** (поверочные реакции, см. § 3)	Осадок 2 **H_2SiO_3** (поверочные реакции, см. § 14)	Раствор 2 $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, $H_2AsO_3^-$, H_3BO_3, Ca^{++}		
Отделение Ca^{++} (раствор 2)	CH_3COONa, $(NH_4)_2C_2O_4$				Раствор 3 PO_4^{---}, AsO_4^{---}, AsO_3^{---}, BO_3^{---}		Осадок 3 CaC_2O_4
Отделение PO_4^{---} и AsO_4^{---} (раствор 3)	$MgCl_2+NH_4OH+NH_4Cl$				Осадок 4 **$MgNH_4PO_4$**, **$MgNH_4AsO_4$** (поверочные реакции, см. § 21)	Раствор 4 AsO_3^{---}, BO_3^{---}, Mg^{++}, $NH_4OH+NH_4^+$	
Обнаружение AsO_3^{---} и BO_3^{---} (раствор 4)	H_2O_2					Осадок 4а **$MgNH_4AsO_4$** (поверочные реакции, см. § 12)	Раствор 4а BO_3^{---} (поверочные реакции, см. § 13)

ГЛАВА XIII

ОБНАРУЖЕНИЕ СВОБОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ, ИДЕНТИФИЦИРОВАНИЕ СОЛЕЙ И ДРУГИХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АНАЛИЗ ИХ СМЕСЕЙ

§ 1. Подготовка вещества к анализу

Приступая к исследованию химического состава данного вещества, необходимо сначала внимательно его рассмотреть и подготовить соответствующим образом к анализу и лишь после этого приступить к установлению его химического состава.

Подготовка исследуемого вещества к аналиизу представляет собой очень важную часть всего исследования. Способы подготовки вещества зависят от характера вещества и целей исследования. Анализируемое вещество может быть твердым (соли, металлы, сплавы, руды, минералы и т. п.), жидким (жидкости и растворы) и газообразным (индивидуальные газы или газовые смеси).

Для полного анализа исследуемого вещества достаточно взять небольшое его количество, измеряемое миллиграммами. Между тем часто требуется определить средний состав очень большого количества вещества. В этом случае состав отбираемой для анализа пробы должен отвечать среднему составу всей массы вещества. Небольшое количество подлежащего анализу вещества, соответствующего по своему химическому составу и свойствам всей массе исследуемого вещества, называют *средней пробой*. Для взятия средней пробы отбирают необходимое количество вещества, и если оно твердое, то измельчают его на специальных мельницах или растирают в ступках, просеивают через шелковое или металлическое сито, а затем тщательно перемешивают и отбирают из него среднюю пробу. Если для анализа дана жидкость, то ее предварительно тщательно перемешивают и затем отбирают среднюю пробу. Для анализа берут небольшую порцию средней пробы исследуемого вещества *.

Качественный анализ выполняют в две стадии. Сначала проводят предварительные испытания, а затем переходят к систематическому анализу катионов и анионов.

§ 2. Предварительные испытания

Предварительные испытания позволяют установить присутствие некоторых элементов, обнаружение которых затруднено при систематическом ходе анализа. Так, некоторые ионы не осаждаются полностью ни в одной группе, другие увлекаются в осадок в процессе осаждения

* Методы взятия средней пробы описываются в специальных руководствах.

отдельных катионов и анионов, некоторые разрушаются при подкислении, нагревании и т. п., наконец, ряд ионов приходится вводить в анализируемую смесь при систематическом анализе. Поэтому их предварительно обнаруживают дробным методом в отдельных пробах исходного раствора.

В зависимости от физического состояния анализируемого вещества проводят различные предварительные испытания.

Для предварительных испытаний, связанных с нагреванием вещества, обычно достаточно небольшое количество сухого образца, размером от просяного до конопляного зерна. Твердый образец должен быть тщательно измельчен и хорошо смешан. Если анализу подвергается раствор, то его предварительно выпаривают и испытаниям подвергают сухой остаток.

Окрашивание пламени. При внесении в бесцветное пламя горелки летучих соединений некоторых элементов пламя окрашивается. Например:

Элемент	Окраска пламени
Натрий	Желтая
Кальций	Кирпично-красная
Стронций	Карминово-красная
Калий	Фиолетовая
Барий	Зелено-желтая
Бор, медь, висмут	Зеленая
Свинец, олово, сурьма, мышьяк	Бледно-синяя

Нагревание в фарфоровой чашке, микротигле или в калильной трубке. Образец анализируемого вещества помещают в фарфоровую чашку или тигель и затем нагревают на пламени горелки. Температуру повышают медленно и доводят ее до 600° С (температура красного каления). В процессе нагревания образца могут наблюдаться термическое разложение, окисление, возгонка и химические реакции между отдельными компонентами, входящими в состав испытуемого вещества.

При нагревании неизвестного вещества всегда нужно соблюдать крайнюю осторожность, так как это вещество при нагревании может воспламениться или даже взорваться. Поэтому сначала испытывают только очень небольшое количество исследуемого вещества. Иногда нагревание вещества проводят в калильной трубке.

Калильной трубкой называют пробирку из тугоплавкого стекла длиной около 5—6 *см* и диаметром 0,5 *см*.

Небольшое количество анализируемого вещества (около 0,1 *г*) насыпают на дно калильной трубки, закрепляют трубку в горизонтальном положении и медленно нагревают в пламени газовой горелки, внимательно наблюдая за происходящими изменениями вещества.

Испытуемое вещество может: а) полностью возгоняться; б) возгоняться частично; в) совсем не возгоняться.

Если вещество возгоняется полностью, то следует предположить, что нелетучие соединения отсутствуют; при частичной возгонке можно заключить, что вещество состоит лишь частично из летучих продуктов; если вещество не возгоняется, то летучие соединения отсутствуют.

Если вещество нелетуче, то это указывает на отсутствие солей ртути и аммония, карбонатов, разлагающихся с образованием двуокиси углерода, органических и элементоорганических соединений, веществ, в состав которых входит кристаллизационная или адсорбированная вода (гели или гидраты) и т. д.

Если вещество возгоняется, то по окраске возгона (сублимата) также можно сделать ряд выводов:

белый возгон свидетельствует о возможном присутствии солей аммония, хлорида и бромида ртути, окисей мышьяка и сурьмы;

желтый — о присутствии сернистых соединений ртути, мышьяка, иодида ртути и элементарной серы;

серый или *черный* — о присутствии соединений ртути, мышьяка, иодидов, органических соединений и др.

При нагревании веществ в калильной трубке наряду с возгонкой может происходить выделение паров и газов. Так, образование капель воды указывает на присутствие солей, содержащих кристаллизационную воду, органических соединений, гидроокисей, основных или кислых солей.

Выделение кислорода свидетельствует о присутствии перекисных соединений, нитратов, хлоратов, перманганатов и других богатых кислородом соединений; двуокиси углерода — о присутствии карбонатов, оксалатов и органических соединений; окиси углерода — о присутствии оксалатов и органических соединений; окислов азота — о присутствии нитратов и нитритов; выделение хлора, брома и иода — о присутствии хлоридов, бромидов и иодидов, гипохлоритов, хлоратов, броматов, иодатов и других подобных соединений, разлагающихся при нагревании или вступающих в реакцию окисления — восстановления; выделение аммиака свидетельствует о присутствии солей аммония, цианидов, роданидов и т. п.

Если вещество плавится, то возможно присутствуют нитраты, нитриты, ацетаты, карбонаты и сульфаты щелочных металлов, квасцы, сульфаты железа, цинка, меди, а также $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ и т. п.

Если вещество изменяет свой цвет, то не исключена возможность присутствия солей тяжелых металлов, разлагающихся с образованием окислов (например, CuO, CdO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, PbO, NiO и т. п.). Желтый хромат аммония (а) и оранжевый бихромат аммония (б) при нагревании разлагаются с образованием зеленой окиси хрома:

$$2(NH_4)_2CrO_4 \xrightarrow{t} \mathbf{Cr_2O_3} + 2NH_3\uparrow + N_2\uparrow + 5H_2O \qquad (а)$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} \mathbf{Cr_2O_3} + N_2\uparrow + 4H_2O \qquad (б)$$

Желтый арсенит серебра становится темно-коричневым вследствие образования метаарсената серебра и металлического серебра:

$$Ag_3AsO_3 \xrightarrow{t} \mathbf{2Ag} + AgAsO_3$$

Молибдаты и вольфраматы, реагируя с восстановителями, дают продукты реакции, окрашенные в синий цвет:

$$Na_2C_2O_4 + 2MoO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + \mathbf{Mo_2O_5}$$

Соли кобальта и марганца при нагревании в смеси с нитратами, нитритами и хлоратами щелочных металлов окисляются до трех- и четырехвалентного состояния:

$$4CoSO_4 + O_2 \longrightarrow \mathbf{2Co_2O_3} + 4SO_3\uparrow$$

$$2MnSO_4 + O_2 \longrightarrow \mathbf{2MnO_2} + 2SO_3\uparrow$$

Получение окрашенных перлов. Очень часто в качестве предварительного испытания прибегают к получению окрашенных перлов буры или фосфорной соли.

Реакции окрашивания перлов не всегда надежны, так как окраска перлов меняется в зависимости от температуры нагревания и от концентрации испытуемого вещества. Кроме того, при наличии в испытуемом

веществе нескольких элементов, образующих окрашенные соединения, получаются перлы смешанной, трудноразличимой окраски (табл. 33).

ТАБЛИЦА 33

Окраска перлов буры некоторыми элементами

Элемент	В окислительном пламени	В восстановительном пламени
Никель	Красно-бурая	Фиолетово-серая
Кобальт	Синяя	Темно-синяя
Железо	Буровато-зеленая	Зеленая
Марганец	Фиолетовая	Бесцветная
Хром	Изумрудно-зеленая	Желто-зеленая
Медь	Синяя	Красно-бурая

Действие разбавленной серной кислоты на испытуемое вещество. К части анализируемого вещества на холоду приливают 2 н. раствор серной кислоты и наблюдают выделение газов и паров:

CO_2 (газ без запаха) — выделяется в том случае, если в исходной смеси содержатся карбонаты;

SO_2 (газ с запахом горящей серы) — при содержании сульфитов (без выделения серы) или тиосульфатов (с выделением серы);

H_2S (газ с запахом тухлых яиц) — при содержании в испытуемом веществе сульфидов;

HCN (газ с запахом горького миндаля) — при содержании цианидов. Синильная кислота и ее водные растворы *очень ядовиты.* Незначительное содержание ее паров в воздухе (свыше 0,0003 *г/л*) опасно для жизни!

NO_2 (газ бурого цвета) — при содержании нитритов.

При нагревании смеси испытуемого вещества с серной кислотой также наблюдают выделение газов:

Cl_2 (зеленоватый газ со специфическим резким запахом) выделяется в том случае, если в исходном веществе содержались гипохлориты;

CH_3COOH — при содержании ацетатов;

O_2 (газ без запаха, поддерживающий горение) выделяется при содержании в исходном веществе перекисных соединений.

Более подробно о действии H_2SO_4 см. гл. XI и XII.

Действие концентрированной серной кислоты. После действия разбавленной серной кислоты на анализируемое вещество (раствор) к той же пробе приливают концентрированную серную кислоту. Брать новую пробу анализируемого вещества для этого не следует. Если анализируемая смесь реагирует с разбавленной серной кислотой, то при добавлении концентрированной кислоты непосредственно к испытуемому веществу реакция протекает очень бурно, содержимое пробирки разбрызгивается. (*Осторожно!* Серная кислота может ожечь лицо и руки!)

При действии концентрированной серной кислоты могут дополнительно выделяться газы и пары:

Cl_2 и HCl — при содержании хлоридов;

CrO_2Cl_2 (красно-бурые пары) — при совместном содержании бихроматов, хроматов и хлоридов;

SO_2 — при содержании в испытуемом веществе роданидов;

CO и CO_2 — при содержании оксалатов;

ClO_2 (газ желтого цвета) — при содержании хлоратов;

$HBr + Br_2$ (желто-бурый газ) — при содержании бромидов;

I_2 (фиолетовые пары) — при содержании в исходной смеси иодидов;

NO_2 (бурые пары) — при содержании нитратов;

O_2 — при содержании в исходной смеси кислородсодержащих соединений (перекисей, окисей, гидроокисей или кислородсодержащих солей высоковалентных элементов, хроматов, перманганатов и т. п.);

HF — при содержании фторидов и фторосиликатов.

Растворение в воде. Небольшую пробу анализируемого вещества растворяют в дистиллированной воде. Проба на растворимость в воде имеет большое значение и дает возможность судить о составе исследуемого вещества (см. ниже).

Определение pH раствора. pH раствора определяют при помощи шкалы стандартных растворов индикаторов или универсального индикатора (см. гл. III, § 16).

В кислом растворе (при низких значениях pH) не могут содержаться соли угольной, тиосерной, сернистой, сероводородной, азотистой кислот, так как они в сильнокислой среде разлагаются. В сильнокислом растворе не могут содержаться также соли щелочных и щелочноземельных металлов слабых кислот: уксусной, борной, кремневой, хлорноватистой, средние соли фосфорной, мышьяковистой и др., которые в такой среде разлагаются с образованием свободных кислот или моно- и дигидроанионов. Наконец, в кислом растворе несовместимо присутствие многих окислителей и восстановителей. Однако следует иметь в виду, что слабокислые растворы могут представлять собой буферные смеси (смесь растворов CH_3COOH и CH_3COONa; H_3BO_3 и $Na_2B_4O_7$ и т. д.) и, следовательно, могут содержать соли щелочных и щелочноземельных металлов.

В щелочной среде отсутствуют соли слабых оснований и сильных кислот.

Обнаружение окислителей и восстановителей. Так как в процессе систематического хода анализа окислители или восстановители, входящие в состав анализируемого вещества, могут претерпевать различные изменения, вызываемые реакциями окисления — восстановления, то необходимо проводить предварительные пробы на присутствие окислителей (с помощью H_2SO_4 и KI) и восстановителей с помощью H_2SO_4 и $KMnO_4$; H_2SO_4 и I_2; H_2SO_4 и $Fe^{+++} + K_3[Fe(CN)_6]$.

Следует иметь в виду, что некоторые смеси окислителей и восстановителей при нагревании сухого вещества реагируют со взрывом. Поэтому, прежде чем проводить испытания на окрашивание пламени, с калильной трубкой и т. п., необходимо с самого начала установить, не входят ли в состав анализируемого вещества взрывчатые смеси. Для этого небольшое количество исследуемого вещества помещают в тигель, который устанавливают в штативе под тягой, защищают лицо щитом из органического стекла и нагревают тигель на пламени газовой горелки. В присутствии взрывчатых смесей наблюдается вспышка.

Если исследуемое вещество содержит в своем составе взрывчатые смеси, то его нельзя растирать в ступке и нагревать в калильной трубке. Такие смеси анализируют, применяя специальные методы.

§ 3. Растворение анализируемого вещества в воде, кислотах и щелочах

Определение растворимости проводят с малыми количествами испытуемого вещества. Твердое вещество прежде всего следует растворить в воде (сначала в холодной, потом в горячей). Если вещество полностью в воде не растворяется, то осадок следует отцентрифугировать или отделить с помощью микропипетки (рис. 55). Часть водного экстракта собирают на часовое стекло и выпаривают на водяной бане. Если вещество

растворимо хотя бы частично, то после выпаривания на часовом стекле остается остаток. Затем исследуемое вещество пробуют растворить в разбавленной хлористоводородной кислоте. Если вещество не растворяется в разбавленной кислоте, то его растворяют в концентрированной хлористоводородной кислоте. Так же испытывают отношение веществ к азотной, серной, фтористоводородной (в платиновой или в полиэтиленовой посуде!) и хлорной кислотам, к царской водке, раствору аммиака, едким щелочам, органическим растворителям.

При растворении исследуемого вещества в воде, кислотах и основаниях следует внимательно наблюдать за происходящими явлениями сопутствующими процессам растворения.

Например, действие воды может сопровождаться гидролитическим расщеплением растворяемого вещества. При этом образуются осадки основных солей и гидроокисей, а раствор становится кислым или щелочным.

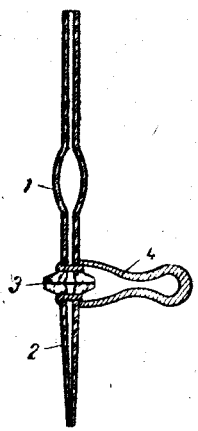


Рис. 5. Микропипетки Малярова: *1, 2* — стеклянные трубки; *3* — кружок фильтровальной бумаги; *4* — зажим.

Действие соляной кислоты часто сопровождается выделением газообразного водорода (что указывает на наличие свободных металлов), газообразного хлора (что указывает на присутствие окислителей).

Действие азотной кислоты вызывает выделение окислов азота (что указывает на присутствие восстановителей) и т. д.

Желательно подобрать такой растворитель, в котором анализируемое вещество растворяется без остатка. Очень часто бывает, что анализируемая смесь частично растворяется в одном растворителе, частично в другом. Например, часть вещества растворяется в воде, часть — в хлористоводородной кислоте, а остаток — в растворе аммиака. В таких случаях пробуют из этих отдельных растворов сделать общую смесь, характеризующуюся кислой реакцией среды. Иногда при смешении вновь образуется осадок, тогда каждую часть исследуемого вещества (растворимую и нерастворимую) анализируют отдельно. Иногда образующийся при смешении осадок не мешает дальнейшему ходу анализа. Например, если смешать водную вытяжку, в которой находятся растворимые в воде соединения (например, Na_2SO_4) с хлористоводородным раствором, в котором содержатся ионы ранее не растворившихся в воде соединений (например, $FePO_4$), и аммиачный раствор, содержащий, видимо, аммиакаты (например, $[Ag(NH_3)_2]^+$), то в осадок могут выпасть (вследствие нейтрализации аммиака) растворимые в аммиаке соединения (например, AgCl), которые нисколько не мешают дальнейшему ходу анализа катионов.

Если все же после рекомендуемой обработки остается нерастворимый остаток, то его анализируют отдельно.

Нерастворимые в воде и кислотах вещества переводят в раствор другими методами (см. § 4).

Растворение солей и других соединений. При растворении соли или другого соединения поступают так, как указано выше. Если предварительно было установлено, что исследуемое вещество частично растворяется в воде, то сначала следует экстрагировать водой всю ту его часть, которая растворима в воде, а затем подвергнуть анализу на катионы и анионы.

Нерастворяющийся остаток обычно затем пробуют растворить в кислотах. При этом в случае частичного растворения анализируемого

вещества желательно всякий раз извлекать из него все то, что растворяется в данном растворителе.

При растворении в кислотах нерастворимых в воде соединений не следует забывать, что некоторые катионы при взаимодействии с хлористоводородной и серной кислотами образуют осадок малорастворимых хлоридов и сульфатов, а при взаимодействии с азотной кислотой могут протекать нежелательные процессы окисления.

Как правило, следует избегать избытка кислот.

Растворение металлов. Металлы (за исключением щелочных металлов, Ba, Sr и Ca) не реагируют с водой и не переходят в раствор. Растворение металлов в кислотах обычно сопровождается выделением газообразного водорода, например:

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{++} + H_2\uparrow$$

Однако не всегда при растворении металла в кислоте наблюдается выделение водорода. Так, при растворении металлов в азотной кислоте вместо водорода выделяются окислы азота:

$$Fe + 4HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

При действии на некоторые металлы концентрированной серной кислоты выделяется двуокись серы:

$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuO + H_2O + SO_2\uparrow$$
$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

Способность металлов вступать во взаимодействие с водой и кислотами с образованием тех или иных продуктов реакций зависит от величин нормальных окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Чем ниже нормальный окислительно-восстановительный потенциал, тем легче металл растворяется в воде и кислотах. Рассмотрим, например, ряд окислительно-восстановительных потенциалов:

Металл	Ca	Zn	Cu	Hg	Au
Окислительно-восстановительный потенциал, *в*	−2,87	−0,762	+0,3448	+0,854	+1,68

В этом ряду наименьшим окислительно-восстановительным потенциалом обладает кальций (−2,87 *в*), наивысшим — золото (+1,68 *в*). И действительно, кальций растворяется не только в кислотах, но и в воде, а золото не растворяется ни в воде, ни в кислотах. Цинк, потенциал которого отрицательный, но меньше потенциала кальция, уже не растворяется в воде, но растворяется в хлористоводородной, серной и азотной кислотах. Медь и ртуть, окислительно-восстановительные потенциалы которых положительны, не растворяются в хлористоводородной, серной и азотной кислотах с выделением водорода. Это объясняется тем, что ионы водорода не окисляют металлы, обладающие положительным потенциалом. Такие металлы, как Cu, Hg, окисляясь азотной и серной кислотами, способны восстанавливать их соответственно до окислов азота и двуокиси серы.

При растворении в азотной и хлорной кислотах сплавов, содержащих сурьму, олово, мышьяк, фосфор, вольфрам, серу и т. п., образуются, соответствующие кислоты, например:

$$Sn + 4HNO_3 \longrightarrow \downarrow H_2SnO_3 + H_2O + 4NO_2$$
$$8As + 5HClO_4 + 12H_2O \longrightarrow 8H_3AsO_4 + 5HCl$$

При растворении металлов или сплавов в царской водке образуются хлориды металлов или комплексные соединения. Действие царской водки основано на окислении и комплексообразовании (см. гл. XI, § 10).

Некоторые металлы и неметаллы (Sn, Zn, Al, Si и др.) растворяются в щелочах. Поэтому при анализе некоторые сплавы (например, алюминиевые) растворяют в 25%-ном растворе NaOH. В раствор переходят алюминий, цинк, олово, кремний; в осадке остаются железо, магний, марганец, медь и другие нерастворимые в щелочах компоненты исследуемых сплавов.

Растворение сплавов. Изучением природы сплавов занимается металлография. Для исследования сплавов в металлографии пользуются термическим анализом, микроскопическим изучением шлифов и рентгеноструктурным анализом. Описание этих методов не входит в задачу курса качественного анализа. Поэтому в дальнейшем речь будет идти лишь о качественном химическом анализе сплавов.

В зависимости от основных элементов, входящих в состав сплавов, их делят на группы (черные, цветные, легкие и т. д.).

Некоторые сплавы можно различить по внешнему виду, как, например, легко отличить чугун от бронзы и баббита. Это значительно облегчает выбор схемы анализа.

Перед химическим анализом сплавы растворяют в кислотах или щелочах или сплавляют с Na_2CO_3 и $NaNO_3$; $KHSO_4$, Na_2O_2 и др. Сплав измельчают: с помощью сверла получают стружку, с помощью пилы или грубого напильника — опилки; если сплав хрупкий, то его измельчают в стальной ступке. Если сплав не растворяется в серной, хлористоводородной или азотной кислотах, то его обрабатывают царской водкой. Сплавы, содержащие алюминий и цинк, реагируют с едкими щелочами с выделением водорода и образованием цинкатов, алюминатов.

При растворении в азотной кислоте сплава, содержащего олово и сурьму, образуются осадки метаоловянной и сурьмяной кислот, которые затем сплавляют с Na_2CO_3 и углем. При этом сурьма и олово восстанавливаются до металлов, их отделяют, растворяют в $HCl + HNO_3$ и полученные растворы анализируют. Если сплав содержит углерод или графит, то после растворения его в кислоте остается черный остаток. Остаток может также содержать кремневую кислоту.

При анализе сплавов главным образом устанавливают, какие металлы входят в его состав; кроме того, проверяют присутствие в сплаве углерода, кремния, фосфора, мышьяка и т. п. Для этого образец сплава растворяют в окислительной среде и тем самым переводят углерод в CO_2, Si в H_2SiO_3, P в H_3PO_4, S в H_2SO_4, As в H_3AsO_4 и т. п., т. е. в соединения, которые легко обнаружить с помощью качественных реакций.

Лучшими растворителями сплавов являются серная и азотная кислоты вследствие того, что при растворении в них металлов образуются нелетучие соединения; кроме того, в указанных кислотах растворяются и такие металлы, которые не реагируют с хлористоводородной кислотой.

Растворение ведут под тягой. Перед концом растворения смесь нагревают (лучше всего на водяной бане, чтобы не было перегрева). Полученный раствор выпаривают почти досуха, затем разбавляют водой и далее анализируют обычными способами. Если при растворении сплава образуется нерастворимый осадок, то его отфильтровывают и анализируют отдельно.

Иногда для ускорения растворения металла в серной кислоте к ней добавляют концентрированную перекись водорода (пергидроль).

Если сплав растворяют в щелочи, то при этом в раствор полностью переходят алюминий и цинк и частично другие металлы. Смесь разбавляют водой и фильтруют. Нерастворившийся остаток после тщательного промывания горячей водой растворяют в кислотах. Щелочной и кислый растворы анализируют раздельно.

§ 4. Переведение в растворимое состояние веществ, нерастворимых в воде, кислотах и щелочах

Общими приемами перевода нерастворимых в воде, кислотах и щелочах соединений в растворимое состояние являются:

1) получение содовой вытяжки (см. гл. V, § 9);

2) сплавление с пиросульфатом калия $K_2S_2O_7$ или с гидросульфатом калия $KHSO_4$, который при сплавлении превращается в $K_2S_2O_7$;

3) сплавление с Na_2CO_3 или со смесями: Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и K_2CO_3, Na_2CO_3 и $KClO_3$, Na_2CO_3 и KNO_3, Na_2CO_3 и Na_2O_2, Na_2CO_3 и $NaBiO_3$, Na_2CO_3 и S, Na_2CO_3 и SiO_2.

Например, для растворения нерастворимого в воде, кислотах и щелочах феррофосфора Fe_2P его сплавляют со смесью Na_2CO_3 и Na_2O_2; при этом происходит реакция:

$$2Fe_2P + 11Na_2O_2 \xrightarrow{Na_2CO_3} 2Fe_2O_3 + 2Na_3PO_4 + 8Na_2O$$

Полученный плав обрабатывают горячей водой: Na_3PO_4 и Na_2O растворяются, а в осадке остается Fe_2O_3. Окись железа растворяют в кислоте. Фильтрат после отделения Fe_2O_3 и раствор, полученный при растворении Fe_2O_3, анализируют отдельно.

Нерастворимые в кислотах соединения (природная окись железа, окислы алюминия, титана, хрома и т. п.) сплавляют с $KHSO_4$ или с $K_2S_2O_7$. Эти вещества при высокой температуре разлагаются с выделением SO_3:

$$2KHSO_4 \xrightarrow{t} K_2S_2O_7 + H_2O$$

$$K_2S_2O_7 \xrightarrow{t} K_2SO_4 + SO_3$$

Выделяющийся SO_3 с окислами металлов может образовать растворимые в воде соли, например:

$$Al_2O_3 + 3SO_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3$$

Сплавление с $K_2S_2O_7$ проводят в фарфоровых или кварцевых тиглях с крышками. Смесь тонко измельченного испытуемого вещества с десятикратным по массе количеством плавня нагревают до температуры, немного превышающей температуру плавления пиросульфата, следя за тем, чтобы пары SO_3 не выделялись из-под крышки тигля. Через полчаса после начала плавления температуру несколько повышают и доводят до температуры слабокрасного каления. Нагревание продолжают до получения прозрачной массы. Остывший плав растворяют в воде.

Малорастворимые в кислотах силикаты, алюмосиликаты и огнеупорные окислы сплавляют со щелочными плавнями.

Действие Na_2CO_3 основано на переводе нерастворимых соединений в карбонаты, растворимые в минеральных кислотах (см. гл. V, § 9):

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Добавки понижают температуру плавления сплавляемых масс и способствуют протеканию реакций окисления — восстановления. При

этом, например, соединения хрома (III) окисляются в хроматы, фосфиды — в фосфаты и т. д.

Сплавление с Na_2CO_3 проводят в платиновых тиглях. Сплавление со смесью Na_2CO_3 и Na_2O_2 выполняют в железных или никелевых тиглях.

При сплавлении с Na_2CO_3, K_2CO_3 (или их смесью) тонко измельченное исследуемое вещество смешивают с восьмикратным количеством плавня. Смесь помещают в тигель и равномерно засыпают двукратным количеством Na_2CO_3. Первые 10—15 *мин* нагревание ведут в открытом тигле, а потом 20—30 *мин* — в закрытом. Затем тигель быстро охлаждают, погружая нижнюю его часть в стакан с холодной водой, чтобы плав лучше отставал от стенок тигля. Если плав при опрокидывании тигля и постукивании по нему палочкой не выпадает, то в охлажденный тигель наливают воды и нагревают его до тех пор, пока содержимое не отстанет от его стенок.

Плав выщелачивают горячей водой, нерастворившийся осадок отфильтровывают и тщательно промывают на фильтре горячей водой до полного удаления анионов, образующих осадки с Ag^+ и Ba^{++}.

Карбонатно-щелочной раствор используют для анализа анионов, а кислотный раствор — для анализа катионов и некоторых анионов, остающихся в карбонатном осадке (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, S^{--}, PO_4^{---} и других ионов).

Если сплавление ведут с Na_2CO_3 и серой, то получают тиосоли сурьмы, мышьяка и олова, которые легко переходят в раствор. Обычно для сплавления прибавляют тройное количество серы по отношению к массе осадка.

§ 5. Анализ неизвестного вещества

После предварительных испытаний и подготовки исследуемого вещества приступают к систематическому его анализу.

Возможны два случая:

1. Исследуемое вещество представляет собой индивидуальное вещество: металл или неметалл, какую-либо соль (простую, сложную или комплексную), окись, гидроокись, кислоту и т. п.; индивидуальное вещество может быть химически чистым или содержать небольшие примеси.

2. Анализируемое вещество представляет собой сплав или смесь солей, окисей, гидроокисей, кислот.

Определение химического состава индивидуального вещества при помощи качественного анализа имеет некоторые особенности и отличается от анализа смеси веществ.

В том случае, когда химическая формула анализируемого индивидуального вещества неизвестна, то путем анализа устанавливают качественный состав анализируемого вещества. Если химическая формула анализируемого вещества известна, то его анализ сводится к установлению наличия примесей в анализируемом веществе. Другими словами, целью качественного анализа известного индивидуального вещества является определение степени его чистоты.

Например, если для анализа дана сода, то очень часто требуется установить, какие посторонние примеси сопутствуют основному веществу Na_2CO_3. Это могут быть NaCl, CaO, $CaCO_3$, $NaHCO_3$, соли тяжелых металлов, сульфаты и др. Для анализа может быть дан определенный металл, например медь, сопутствующими примесями которой могут быть железо, цинк, олово, фосфор и т. д. Следует помнить, что при анализе веществ, содержащих в качестве основной составной части то или иное

соединение (например Na_2CO_3) или тот или иной элемент (например Cu) в преобладающем количестве, в первую очередь осаждают примеси во избежание соосаждения их основной составной частью анализируемого вещества.

Испытание на чистоту анализируемого вещества проводят по специально разработанным государственным стандартам (ГОСТ).

§ 6. Обнаружение свободных элементов

В некоторых специальных случаях требуется установить присутствие или отсутствие в данном природном или промышленном объекте свободных элементов (металлов или неметаллов). В этом случае химику-аналитику, прежде чем приступать к растворению образца исследуемого вещества с целью последующего обнаружения в полученном растворе катионов и анионов, необходимо прибегнуть к специальным приемам анализа.

Обнаружение свободных металлов. Очень часто наличие свободных металлов в данном объекте нетрудно установить по внешнему виду исследуемого материала, так как металлы и сплавы отличаются рядом характерных физических свойств (металлическим блеском, цветом, ковкостью, тягучестью, твердостью, электропроводностью и т. п.). Но в ряде случаев требуется провести специальное исследование для того, чтобы быть уверенным в своих выводах. Существуют различные способы обнаружения свободных металлов. Ниже описывается один из таких общих способов.

Проба с гексацианоферратом (III) железа $Fe[Fe(CN)_6]$. Приготовьте свежую смесь равных объемов 0,4%-ного раствора $FeCl_3$ и 0,8%-ного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. При этом наблюдается появление бурого окрашивания, вызываемого образованием $Fe[Fe(CN)_6]$:

$$Fe^{+++} + [Fe(CN)_6]^{---} \rightleftarrows Fe[Fe(CN)_6]$$

Полученное соединение является сильным окислителем, реагирующим не только с водорастворимыми восстановителями, но и с металлами и их сплавами.

Обработайте в одном из углублений фарфоровой пластинки полученным раствором $Fe[Fe(CN)_6]$ небольшую пробу сухого образца. Смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой. В присутствии свободных металлов или их сплавов появляется синее окрашивание.

Реакция окисления — восстановления протекает в две фазы:

$$2Fe^{+++} + Me \longrightarrow 2Fe^{++} + Me^{++} \quad (а)$$

$$2[Fe(CN)_6]^{---} + Me \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{--} + Me^{++} \quad (б)$$

Образующийся при этом Fe^{++} с избытком гексацианоферрата (III) взаимодействует с образованием турнбулевой сини, а избыток Fe^{+++} дает с $[Fe(CN)_6]^{--}$ берлинскую лазурь, оба продукта синего цвета.

Обнаружение свободных неметаллов. Многие неметаллы можно отличить по их физическим признакам (физическому состоянию, цвету, запаху, хрупкости — если они тверды, и т. п.). Например, элементарную серу можно легко отличить от других неметаллов и металлов по ее желтоватому цвету, хрупкости, способности плавиться, кипеть и перегоняться при нагревании, способности растворяться в сероуглероде, по очень плохой проводимости тепла и электричества, нерастворимости в воде и т. д. Однако свободная сера может входить в состав данного вещества в таком виде (или в столь незначительных количествах), что

ее трудно или практически невозможно обнаружить по внешним признакам. В таких случаях для обнаружения неметаллов приходится прибегать к специальным приемам качественного анализа.

Существуют различные методы открытия свободных неметаллов. Ниже приводится один из способов обнаружения свободной серы.

Элементарная кристаллическая сера отличается способностью растворяться в сероуглероде. Поэтому, если мелкоизмельченное исследуемое вещество, содержащее свободную серу, тщательно экстрагировать х. ч. сероуглеродом (предварительно взболтанным с металлической ртутью), то элементарная сера перейдет в сероуглеродный раствор. После выпаривания растворителя сера остается в остатке.

При нагревании серы с раствором сульфита натрия получается тиосульфат натрия:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow \mathbf{Na_2S_2O_3}$$

Образование тиосульфата можно констатировать известными чувствительными реакциями на $S_2O_3^{--}$ (см. гл. XII, § 4).

При встряхивании металлической ртути с сероуглеродным раствором серы получается HgS, в котором сера открывается также известными методами. Одним из таких методов является открытие сульфидов, тиосульфатов и тиоцианатов (роданидов) при помощи иод-азидной реакции (см. ниже).

Реакцию проводят следующим образом. Небольшую пробу исследуемого образца сильно встряхивают в пробирке с 3—5 *мл* х. ч. CS_2 и каплей металлической ртути. Даже в присутствии следов свободной серы поверхность ртути покрывается налетом HgS. После встряхивания сероуглерод слейте со ртути. Ртуть поместите на часовое стекло, которое поставьте на нагретую водяную баню, и нагрейте до тех пор, пока не удалятся последние следы сероуглерода. Затем прилейте несколько капель азид-иодного раствора (0,03 *г* NaN_3 на 1 *мл* 0,1 н. раствора иода). В присутствии HgS наблюдается обильное выделение газообразного азота, что свидетельствует о наличии свободной серы в исследуемом продукте:

$$2NaN_3 + I_2 \xrightarrow{HgS} 2NaI + \mathbf{3N_2}\uparrow$$

HgS играет роль катализатора, способствующего разложению азид-иодного раствора.

§ 7. Идентифицирование солей и других индивидуальных соединений

АНАЛИЗ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Перед систематическим исследованием данного соединения изучают под микроскопом его кристаллическую форму (если оно кристаллическое), отмечают его цвет, запах, отношение к нагреванию, прокаливанию, к воде, кислотам, щелочам и пр. (см. § 1). Далее приступают к систематическому ходу анализа.

Пример 1. Дано кристаллическое слегка зеленоватое вещество [допустим, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]. Требуется определить, какие элементы входят в состав исследуемого вещества.

По внешнему виду вещества можно предположить, что в его состав не входят интенсивно окрашенные ионы [хромат, бихромат, манганат, перманганат, гексанитрокобальтат (III), ионы кобальта и др.].

Предварительные испытания. 1. Окрашивание пламени. Испытуемое вещество не дает характерного окрашивания бесцветного пламени горелки. Следовательно, исключается содержание солей калия, кальция, стронция, бария, меди, свинца, сурьмы, мышьяка, бора и некоторых других соединений.

2. Нагревание в калильной трубке. При нагревании в калильной трубке вещество частично возгоняется, пахнет NH_3; кроме того, выделяются капельки воды. Следовательно, при нагревании испытуемое вещество разлагается с образованием как летучих, так и нелетучих продуктов, т. е. *оно может быть солью аммония или ртути, в его состав могут входить мышьяк и сурьма. Выделение паров воды указывает на содержание в исходном веществе кристаллизационной воды.* Однако нужно помнить, что вода выделяется также при нагревании органических соединений, гидроокисей, основных и кислых солей.

3. Получение окрашенных перлов. Перл буры окрашивается исследуемым веществом в окислительном пламени в буровато-желтый цвет, а в восстановительном — в зеленый цвет. Отсюда *можно заключить, что исследуемое вещество содержит соединения железа.*

4. Действие разбавленной серной кислоты. При действии разбавленной серной кислоты каких-либо изменений не наблюдается. Следовательно, анализируемое вещество не является карбонатом, сульфитом, тиосульфатом, не является оно также и сульфидом, цианидом, нитритом, гипохлоритом, ацетатом, перекисью, которые легко разлагаются кислотами.

5. Действие концентрированной серной кислоты. При действии концентрированной серной кислоты тоже никаких видимых изменений не наблюдается. Следовательно, анализируемое вещество не представляет собой хлорида, бромида, иодида, фторида, роданида, оксалата, хлората, нитрата и т. п.

6. Растворение вещества. В данном случае испытуемое соединение растворимо в воде. Следовательно, оно не относится к числу нерастворимых в воде фосфатов, арсенитов, силикатов, оксалатов, карбонатов, гидроокисей, сульфидов (за исключением соответствующих солей щелочных и щелочноземельных металлов и аммония), хлоридов V группы, сульфатов бария, стронция, кальция, свинца и закисной ртути, цианидов, образованных катионами III и IV аналитических групп [кроме цианида ртути (II)] и т. д.

7. Определение pH раствора. Вещество растворяют в воде и определяют pH среды. Если среда кислая, то анализируемое вещество может представлять собой кислоту или соль слабого основания и сильной кислоты. Если среда щелочная, то оно может быть основанием, основным окислом или солью сильного основания и слабой кислоты.

Водный раствор взятого для исследования соединения имеет кислую реакцию — *вещество может быть или свободной кислотой, или кислотным окислом, или солью, образованной катионами слабых оснований и анионами сильных кислот.*

8. Обнаружение окислителей и восстановителей. В отдельной пробе проводят реакции на присутствие окислителей с помощью H_2SO_4+KI. Иод не выделяется, что свидетельствует об отсутствии окислителей.

В других пробах проводят реакции на присутствие восстановителей посредством $H_2SO_4+KMnO_4$; перманганат калия обесцвечивается — *имеются восстановители.*

Систематический ход анализа. 1. Обнаружение катионов:

а) Обнаруживают NH_4^+, нагревая небольшое количество исследуемого раствора с едким натром; выделяющийся аммиак служит доказательством того, что в *испытуемом веществе имеются* NH_4^+.

б) В отдельной пробе обнаруживают железо (III) при помощи $K_4[Fe(CN)_6]$; осадок не образуется, следовательно ионы Fe^{+++} отсутствуют.

в) В отдельной пробе делают реакцию на железо (II) при помощи $K_3[Fe(CN)_6]$; по образующемуся осадку турнбулевой сини можно заключить, что *в растворе содержится* Fe^{++}.

г) Осаждают хлористоводородной кислотой хлориды V группы. Осадок не образуется, значит отсутствуют [Ag^+, $[Hg_2]^{++}$ и Pb^{++}].

д) Пропускают в кислый раствор сероводород; осадок не образуется, это указывает на отсутствие ионов IV аналитической группы.

е) Действуют на раствор сульфидом аммония. При этом выпадает чёрный осадок (очевидно, FeS); осадок отфильтровывают и исследуют, проверяя на Fe^{++}.

ж) К фильтрату после отделения FeS и разрушения избытка $(NH_4)_2S$ приливают раствор карбоната аммония; осадок не образуется, что свидетельствует об отсутствии ионов бария, стронция и кальция.

з) С отдельными пробами фильтрата проводят поверочные реакции на Mg^{++}, Na^{+} и K^{+} (предварительно удалив NH_4^{+}). Отрицательные результаты свидетельствуют об отсутствии этих ионов.

Из проведенных испытаний можно сделать вывод, что в состав анализируемого вещества входят NH_4^{+} и Fe^{++}.

2. Обнаружение анионов. Затем приступают к открытию анионов.

а) На анализируемый раствор действуют нитратом бария; выпадает нерастворимый в кислотах осадок, следовательно в растворе имеется SO_4^{--}.

б) На анализируемый раствор действуют раствором $AgNO_3$. Осадок не образуется; анионов, осаждаемых в виде серебряных солей, нет.

Из проведенных опытов делают вывод, что в состав анализируемого вещества входят NH_4^{+}, Fe^{++}, SO_4^{--} *и кристаллизационная вода.*

И действительно, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — кристаллическое, слегка зеленоватое вещество, растворимое в воде, не обладает запахом, не окрашивает бесцветного пламени горелки, частично возгоняется с выделением воды. Водный раствор данной соли имеет кислую реакцию, а при действии едкого натра выделяется аммиак и выпадает $Fe(OH)_2$; с гексацианоферратом (III) калия образует турнбулеву синь, с нитратом бария — нерастворимый в кислотах осадок $BaSO_4$; оно не реагирует с нитратом серебра, йодидом калия и кислотами, обесцвечивает раствор перманганата и т. д.

Пример 2. Пусть для анализа дано неизвестное твердое вещество черного цвета. Требуется определить его состав.

Внешний вид испытуемого соединения: твердое вещество не имеет определенной кристаллической структуры; цвет вещества черный. Запах отсутствует.

По черному цвету вещества можно предположить, что оно представляет собой какой-либо сульфид (Ag_2S, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, NiS, CoS, FeS, Fe_2S_3 и др.), окись или гидроокись трехвалентных кобальта, никеля, четырехвалентного марганца [Co_2O_3, $Co(OH)_3$, Ni_2O_3, $Ni(OH)_3$, MnO_2 и т. п.] или одно из следующих соединений: Ag_2O, BiI_3, Cu_2Br_2 и др.

Предварительные испытания. Соединение не окрашивает бесцветного пламени горелки в характерный цвет; при нагревании в калильной трубке выделяется вода; перл буры в окислительном пламени окрашивается в красно-бурый цвет, в восстановительном — в фиолетово-серый.

По-видимому, вещество не содержит солей, окрашивающих пламя в характерные цвета. *Выделяющаяся при нагревании вода указывает на то, что в испытуемом веществе может содержаться кристаллизационная вода, органические соединения, гидроокиси, основные или кислые соли. По окрашиванию перла буры можно заключить о присутствии соединений никеля.*

Испытуемое вещество не растворяется в воде и в разбавленной хлористоводородной кислоте, но растворяется в концентрированной хлористоводородной кислоте с выделением газообразного хлора. Получающийся раствор окрашен в зеленый цвет. При действии разбавленной серной кислоты никаких видимых изменений не наблюдается. В концентрированной серной кислоте исследуемое вещество растворяется, выделяя кислород. Полученный раствор окрашен в зеленый цвет.

По цвету раствора можно предположить, что анализируемое вещество содержит соединения никеля, меди или хрома (III). По выделению хлора можно заключить, что испытуемое вещество является окислителем, окисляющим Cl^{-}*-ионы до элементарного хлора.*

Выделяющийся при действии концентрированной серной кислоты кислород указывает на присутствие перекисей, окисей, гидроокисей, или кислородсодержащих солей высоковалентных элементов.

Систематический ход анализа. 1. Обнаружение катионов.

а) Можно сделать вывод, что испытуемое вещество не содержит катионов V группы, так как при обработке его хлористоводородной кислотой осадок не образуется. Часть полученного солянокислого раствора разбавляют водой и наблюдают возможное образование осадка (разру-

шение комплексных соединений). Отсутствие осадка служит окончательным доказательством того, что в испытуемом веществе нет катионов группы серебра (за исключением ионов свинца, которые все же могут остаться в растворе).

б) При действии на кислый раствор сероводородом осадок не образуется. Следовательно, отсутствуют катионы IV и V аналитических групп.

в) Кислый раствор, насыщенный сероводородом, подщелачивают гидроокисью аммония; при этом выпадает черный осадок. Следовательно, *в растворе есть катионы III аналитической группы.* Сульфиды и гидроокиси катионов III группы осаждают раствором $(NH_4)_2S$. Полученный осадок отделяют и анализируют (см. гл. VI, § 20). *В результате анализа устанавливают присутствие ионов никеля.*

2. Обнаружение анионов. Оставшуюся от анализа катионов часть хлористоводородного раствора кипятят с Na_2CO_3. Никель выпадает в осадок и его отделяют фильтрованием. Фильтрат нейтрализуют, и приготовленный таким образом раствор используют для обнаружения анионов.

Сравнивая результаты исследований, приходят к выводу, что в растворе, кроме Cl^-, других анионов нет. Однако эти анионы были введены в раствор с хлористоводородной кислотой. Поэтому необходимо проверить, действительно ли исходное вещество содержит хлор-ионы. Для этого на испытуемое вещество действуют смесью растворов H_2SO_4 и $K_2Cr_2O_7$ (см. гл. XI, § 3) и по результатам анализа приходят к выводу, что испытуемое вещество не содержит Cl^-.

Следовательно, *анализируемый продукт представляет собой окись или гидроокись никеля.* Гидроокись и окись никеля (II) растворимы в разбавленной хлористоводородной кислоте, но окрашены они не в черный, а в зеленый цвет.

На основании этого делают заключение, что *исследуемый продукт представляет собой окись или гидроокись трехвалентного никеля.* Действительно, Ni_2O_3 и $Ni(OH)_3$ нерастворимы в разбавленной хлористоводородной кислоте и по окраске подходят к цвету данного анализируемого вещества. Весьма существенным доказательством такого заключения является тот факт, что окись и гидроокись никеля (III) действительно окисляют ионы хлора с образованием газообразного хлора и растворяются в концентрированной H_2SO_4, выделяя кислород:

$$4Ni(OH)_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 4NiSO_4 + O_2\uparrow + 10H_2O$$

Образование на стенках калильной пробирки капелек воды убеждает аналитика в том, что испытуемое соединение представляет собой $Ni(OH)_3$.

АНАЛИЗ РАСТВОРА ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Анализ раствора индивидуального вещества проще, чем анализ твердого вещества, так как отпадает операция перевода исследуемого соединения в раствор.

Например, дан раствор индивидуального вещества зеленого цвета. Требуется определить состав растворенного вещества.

По внешнему виду раствора можно предположить, что в состав исследуемого вещества входят окрашенные ионы (Cu^{++}, Ni^{++}, Cr^{+++} и т. п.).

Предварительные испытания. 1. Окрашивание пламени. Испытуемое вещество окрашивает бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет. Следовательно, *можно предположить наличие в растворе ионов калия.*

2. Получение окрашенных перлов. Перл буры окрашивается исследуемым веществом в зеленый цвет. Следовательно, *возможно присутствие ионов хрома, меди, молибдена, ванадия, урана.*

3. Определение pH раствора. Допустим, что pH среды равен 13. Следовательно, среда сильнощелочная. При этом выделения NH_3 не наблюдается. В щелочном растворе должны отсутствовать катионы, образующие окиси и гидроокиси ($[Hg_2]^{++}$, Bi^{+++}, Hg^{++}, Fe^{++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mg^{++} и т. п.). Возможно, присутствуют катионы, не образующие малорастворимых окисей и гидроокисей в щелочном растворе (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} и др.), а также катионы, гидроокиси которых растворимы в избытке щелочи (Sn^{++}, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^V, Pb^{++}, Cu^{++}, Be^{++}, Al^{+++}, Zn^{++}, Cr^{+++}, UO_2^{++}, Ge^{IV}).

Систематический анализ. Обнаружение катионов. Обычно анализ катионов начинают с обнаружения NH_4^+, Fe^{++} и Fe^{+++}. В данном случае эти испытания следует опустить, так как среда исследуемого раствора сильнощелочная, раствор не пахнет аммиаком и не содержит осадка.

В присутствии NH_4^+ в сильнощелочной среде наблюдалось бы выделение аммиака, в присутствии Fe^{++} и Fe^{+++} в щелочной среде был бы осадок. Следовательно, этих катионов в растворе исследуемого вещества нет.

1. Поэтому в данном случае, приступая к анализу катионов, к небольшой пробе испытуемого раствора по каплям добавляют хлористоводородную кислоту для осаждения хлоридов группы серебра (катионов V группы). При осторожном подкислении раствора появляется муть, исчезающая при добавлении HCl. Следовательно, в анализируемом растворе содержатся катионы, образующие растворимые в избытке щелочи гидроокиси или разрушаемые кислотой комплексные соединения. По-видимому, отсутствуют катионы группы серебра, осаждаемые HCl в виде хлоридов, тиосоли, и растворимые силикаты, разлагающиеся кислотой с образованием осадков тиоангидридов и кремневой кислоты.

2. В кислый раствор пропускают сероводород. Осадок не образуется, это указывает на отсутствие ионов IV и V аналитических групп.

3. Нейтрализуют кислый раствор аммиаком и приливают раствор $(NH_4)_2S$. При этом выпадает серо-зеленый осадок. Осадок отфильтровывают и исследуют, *находят ионы хрома* (III).

4. Фильтрат подкисляют и кипятят для удаления H_2S. К свободному от S^{--} раствору приливают смесь растворов NH_4Cl, NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$. Осадок не образуется, что свидетельствует об отсутствии Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} в растворе.

5. С отдельными пробами фильтрата проводят поверочные реакции на катионы щелочных металлов. *Находят ионы калия.*

Обнаружение анионов. 1. При действии разбавленной и концентрированной серной кислоты видимых изменений не наблюдается.

2. Нейтрализуют раствор и приливают к нему раствор $Ba(NO_3)_2$. Осадка нет. Следовательно, нет анионов осаждаемых Ba^{++}.

3. Подкисляют исходный раствор азотной кислотой и добавляют раствор $AgNO_3$. Осадка нет. При нейтрализации раствора осадок также не образуется. Следовательно, отсутствуют анионы, осаждаемые Ag^+.

4. Подкисляют отдельную пробу H_2SO_4 и прибавляют раствор KI. Иод не выделяется. Следовательно, в растворе нет окислителей.

5. Другую пробу подкисляют H_2SO_4, добавляют несколько капель раствора $KMnO_4$ и нагревают. Окраска раствора $KMnO_4$ исчезает, что

указывает на присутствие восстановителя. При этом раствор также окрашивается в оранжевый цвет, что *свидетельствует о наличии* Cr^{+++} окисляющегося до $Cr_2O_7^{--}$.

6. Проделывают частные реакции на анионы, неосаждаемые Ba^{++} и Ag^+. Реакции отрицательны.

Из проведенных опытов делают вывод, что в *состав анализируемого вещества входят* K^+ и Cr^{+++}. По-видимому, в исследуемом растворе находится хромит калия K_3CrO_3.

Действительно, K_3CrO_3 — растворимое в воде вещество зеленого цвета. Водный раствор K_3CrO_3 имеет сильнощелочную реакцию. Калиевые соли окрашивают бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет. Соединения хрома окрашивают перл буры в зеленый цвет. В состав K_3CrO_3 никакие анионы, кроме CrO_3^{---}, не входят. Соединения хрома (III) не выделяют I_2 из раствора KI и обесцвечивают раствор $KMnO_4$ с образованием соединений хрома (VI).

§ 8. Обнаружение микропримесей

Простые и сложные вещества, с которыми приходится работать химику-аналитику, представляют собой не абсолютно химически чистые материалы. В ряде случаев в состав анализируемого вещества входят столь незначительные количества примесей («следы»), что, казалось бы, эти «микропримеси» не имеют особого значения. Однако за последнее время в ряде областей современной науки (химии, биологии и др.) и новой технике (атомной энергетике, полупроводниковой технике и др.) эти микропримеси, содержащиеся в основной массе исследуемого вещества, приобрели большое значение. Иногда примеси в технических материалах, определяемые тысячными и миллионными долями процента, обусловливают непригодность разнообразных природных и промышленных материалов для специальных технических целей. Поэтому качественное обнаружение примесей, сопутствующих данному веществу, и последующее их количественное определение составляет в настоящее время не менее важную задачу, чем анализ самого вещества с целью установления его основного состава и формулы соединения.

Обнаружение следов ионов свинца в серной кислоте. Поместите 1 каплю серной кислоты в склянку или колбу емкостью 1 *л* и разбавьте водой. Налейте 10 *мл* полученного образца разбавленной серной кислоты в пробирку и обработайте ее 5 каплями раствора* $Na_2[HgS_2]$.

При этом наблюдается частичное выделение осадка вследствие гидролиза $Na_2[HgS_2]$:

$$[HgS_2]^{--} + HOH \rightleftarrows \downarrow\mathbf{HgS} + HS^- + OH^-$$

усиливающегося под влиянием ионов водорода кислоты.

Затем добавьте около 1 *г* х. ч. хлорида аммония. При добавлении NH_4Cl происходит полное выделение осадка HgS:

$$Na_2[HgS_2] + 2NH_4Cl \longrightarrow 2NaCl + \downarrow\mathbf{HgS} + (NH_4)_2S$$

В процессе выделения осадка HgS вместе с ним соосаждаются следы ионов свинца в виде PbS. Таким образом, HgS играет роль соосадителя. Концентрация ионов свинца в этом случае столь мала, что ионы свинца непосредственно не осаждаются в виде сульфида свинца.

* Раствор $Na_2[HgS_2]$ приготовляют следующим образом. К раствору $HgCl_2$ добавляют немного твердого Na_2S. При этом выпадает осадок HgS и затем добавляют раствор Na_2S до тех пор, пока осадок HgS полностью не растворится.

Выделившийся осадок отфильтруйте с помощью фарфорового фильтрующего тигля, промойте водой и обработайте 5 *мл* перекиси водорода. При обработке осадка перекисью водорода сульфид свинца превращается в сульфат:

$$PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Через 3 *мин* отсосите жидкость с помощью вакуум-насоса. Тигель вместе с осадком поместите в фарфоровую чашку, перенесите под тягу и нагрейте на плитке до тех пор, пока черный осадок HgS полностью не возгонится. Если в исходном образце технической серной кислоты содержались следы ионов свинца, то в тигле останется $PbSO_4$.

Для обнаружения $PbSO_4$ используют описанную ранее реакцию с родизонатом натрия (см. гл. VIII, § 5). С этой целью после охлаждения тигля его содержимое увлажняют 5 каплями раствора родизоната, избыток реактива отсасывают, добавляют к остатку 2—3 капли буферного раствора и затем 3 капли дистиллированной воды. Родизонат свинца окрашен в красный цвет.

Реакция настолько чувствительна, что позволяет обнаружить ионы свинца в 10 *мл* исследуемой разбавленной серной кислоты при концентрации свинца 1 : 10 000 000. Этой реакцией можно обнаружить следы свинца при концентрации от 10^{-5} до 10^{-6} % Rb.

Обнаружение следов ионов железа в фосфорной кислоте. В среде фосфорной кислоты ионы железа находят в виде комплексных ионов $[Fe(PO_4)_2]^{---}$, которые не дают положительной реакции с роданидом калия или аммония. Вследствие этого сначала прибегают к восстановлению железа (III) в железо (II) посредством тиогликолевой кислоты, восстанавливающей ионы железа (III) даже в таких прочных комплексных ионах, какими являются $[Fe(PO_4)_2]^{---}$, $[FeF_6]^{---}$ и др. Потом Fe^{++} открывают при помощи α,α'-дипиридила или фенантролина (см. гл. VI, § 9).

Реакцию проводят следующим образом. Поместите в микропробирку 1 каплю исследуемой фосфорной кислоты и обработайте ее 1—2 каплями 80%-ной тиогликолевой кислоты, к которой предварительно добавьте α,α'-дипиридила. Смесь слегка нагрейте на водяной бане и нейтрализуйте NH_4OH до щелочной реакции. В присутствии ионов железа образуется фиолетово-розовое или красное окрашивание.

Восстановление железа (III) в железо (II) тиогликолевой кислотой можно представить следующим уравнением:

$$2[Fe(PO_4)_2]^{---} + 2HSCH_2COOH + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{++} + \begin{matrix} S{-}CH_2COOH \\ | \\ S{-}CH_2COOH \end{matrix} + 4HPO_4^{--}$$

Описанная выше цветная реакция обнаружения $[Fe(PO_4)_2]^{---}$ в фосфорной кислоте более чувствительна, чем реакция Fe^{+++} с роданидом калия. Она весьма успешно применяется также для обнаружения следов железа в других природных и промышленных материалах, содержащих комплексные ионы, например, в природных фторидах, в которых железо встречается в виде $[FeF_6]^{---}$.

Обнаружение следов ионов железа в азотной кислоте. Роданид-ионы легко окисляются азотной кислотой. Потому ионы железа в среде азотной кислоты не могут быть непосредственно обнаружены при помощи хорошо известной реакции с роданидом калия или аммония, сопровождающейся образованием кроваво-красного окрашивания $Fe(SCN)_3$.

Вредного влияния азотной кислоты можно избежать, выпарив несколько миллилитров технической HNO_3 и обработав сухой остаток HCl и KSCN. Но этот способ длителен.

Более удобным способом обнаружения следов ионов железа в HNO_3 является следующий. Поместите в микропробирку 1 каплю раствора сульфата алюминия и 1 *мл* исследуемой HNO_3. Затем по каплям на холоду добавьте концентрированного раствора аммиака до щелочной реакции. При этом выпадает осадок $Al(OH)_3$, с которым соосаждается $Fe(OH)_3$.

Таким образом, $Al(OH)_3$ играет роль коллектора (соосадителя). Путем центрифугирования соберите выпавший осадок на дне пробирки и обработайте его 1—2 каплями 80%-ной тиогликолевой кислоты, к которой предварительно добавьте α,α'-дипиридила. Полученную смесь нагрейте на водяной бане. Появление розовой или красной окраски указывает на присутствие железа (см. выше «Обнаружение следов ионов железа в фосфорной кислоте»).

Обнаружение следов хлоридов в химических реактивах. Очень часто химические реактивы, применяемые для анализа, содержат следы хлоридов, которые являются очень вредной микропримесью. Присутствие хлоридов в некоторых реактивах делает их абсолютно непригодными для многих аналитических целей. Поэтому обнаружение следов хлоридов в химических реактивах представляет большое значение. Ниже описывается широко применяемый на практике способ их открытия, основанный на выделении элементарного хлора и последующем его обнаружении с помощью индикаторной бумаги, пропитанной смесью флюоресцеина и бромида калия (см. гл. XI, § 3) или, еще лучше, бумаги, пропитанной ди-*п*-диметиламинотиобензофеноном (тиокетон Михлера). Поместите в микропробирку небольшое количество исследуемого сухого образца химического реагента (если анализируется раствор, нейтрализуйте его х. ч. щелочью и выпарьте в фарфоровой чашке и исследуйте сухой остаток), добавьте несколько капель насыщенного раствора бихромата в концентрированной серной кислоте. Проследите за тем, чтобы верхняя часть пробирки осталась абсолютно сухой и не смачивалась жидкостью. Накройте устье пробирки индикаторной бумагой и опустите пробирку в кипящую водяную баню. При этом начинает выделяться Cl_2, который в соприкосновении с индикаторной бумагой окрашивает флюоресцеин + KBr в розовый, а тиокетон Михлера в синий цвет.

Обнаружение следов воды в сухих неорганических соединениях. Очень часто химические продукты даже после тщательного высушивания при температуре кипения воды и даже при температуре выше 120—150° С удерживают воду. Вода в ряде случаев является весьма вредной примесью. Поэтому обнаружение следов воды в химических материалах представляет большой интерес.

Ниже описывается один из способов обнаружения воды в неорганических соединениях, основанный на реакции взаимодействия расплавленного роданида калия с водой, содержащейся в исследуемых материалах.

Реакция сопровождается выделением сероводорода, который идентифицируется с помощью индикаторной бумаги, пропитанной раствором ацетата свинца:

$$KSCN + H_2O \longrightarrow KCNO + H_2S\uparrow$$

$$Pb^{++} + H_2S \longrightarrow \downarrow PbS + 2H^+$$

Практически испытание осуществляется следующим образом. Поместите около 0,2—0,3 *г* порошкообразного и тщательно высушенного при 110° С роданида калия в микропробирку и нагрейте его до 400° С. (При этой температуре роданид калия остается бесцветным. При

температуре около 430° С расплавленная масса роданида становится голубой, а при охлаждении — вновь бесцветной.)

Затем в расплавленную массу роданида добавьте небольшую порцию исследуемого образца неорганического материала и продолжайте нагревание до тех пор, пока плав не станет голубым. Тем временем устье пробирки накройте кружком фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца. Если исследуемый материал содержит воду, то на фильтровальной бумаге появляется черно-бурое пятно PbS.

Обнаружение следов ионов меди в воде. Налейте в склянку или колбу емкостью 1 *л* 1 каплю разбавленного раствора какой-либо соли меди и разбавьте ее водой до *1 л*. Несмотря на сильное разбавление, содержание ионов меди в полученном водном растворе вполне достаточно, чтобы обнаружить их в нескольких миллилитрах воды. Образец воды встряхните в пробирке или цилиндре с небольшим количеством (10—20 *мг*) адсорбента (фторида кальция или талька). Ионы меди, содержащиеся в воде, адсорбируются на поверхности адсорбента. Затем адсорбент отделите от воды центрифугированием. Ионы меди обнаружьте при помощи реакции с $S_2O_3^{--}$ (см. гл. VII, § 4).

§ 9. Анализ сплавов

Особенности анализа сплавов. Анализ сплавов отличается некоторыми специфическими особенностями. Первая особенность (обусловливаемая неравномерностью распределения в сплавах химических элементов) состоит в том, что при анализе сплавов обращают особенное внимание на взятие средней пробы подлежащего исследованию материала, находящегося в форме чушек, дисков, слитков или определенных изделий. Пробы отбирают с поверхности и разных глубин. Для этого сверлят материал в различных направлениях.

Вторая особенность (обусловливаемая способом взятия средней пробы) состоит в том, что проба, полученная путем сверления на станке и измельчения в стальной ступке, не должна содержать посторонних примесей: воды, смазочных масел, шлака и др. Поэтому измельченную пробу перед анализом промывают эфиром и высушивают.

Третья особенность (обусловливаемая спецификой некоторых металлических изделий) состоит в том, что подвергаемый анализу образец изделия (деталь прибора, машины или аппарата) не должен быть испорчен. Иногда металлические детали настолько малы, что нельзя взять стружки. Чтобы не портить деталь, анализ ведут бесстружковым методом (см. Книга 2).

Распознавание типа сплава. Обнаружение в сплавах тех или иных химических элементов проводят преимущественно дробным методом с помощью микрокристаллоскопических и капельных реакций.

Однако прежде всего желательно установить тип сплава. Распознавание типа сплава, как правило, не требует предварительного его измельчения и ведется на деталях бесстружковым методом анализа.

Принадлежность данного сплава к определенному типу дает возможность с большой степенью достоверности предвидеть примерный его состав. Например, алюминиевые сплавы содержат: магний, железо, кремний, титан, медь, цинк, марганец, никель и др.; медные сплавы — олово, цинк, свинец, сурьму, висмут, железо, никель, кремний, фосфор и др.

Перед началом анализа сплава обращают внимание на его цвет и отношение к действию кислот и щелочей.

Чугуны и стали, содержащие в качестве основного элемента железо, имеют серый или серебристый цвет и растворяются в хлористоводо-

родной и серной кислотах. Для открытия железа в сплавах черных металлов сплав растворяют при нагревании в нескольких каплях концентрированной соляной кислоты. Перед окончанием растворения прибавляют каплю — HNO_3. После того как раствор остынет, добавляют каплю раствора NH_4SCN. В присутствии Fe^{+++} появляется кроваво-красное окрашивание (см. гл. VI, § 8).

Латуни и бронзы, содержащие в качестве основного элемента медь, отличаются желтым или золотистым цветом и растворяются в HNO_3. Для обнаружения в сплаве меди небольшое количество цветного сплава растворяют в нескольких каплях концентрированной HNO_3 и затем прибавляют концентрированный раствор аммиака. В присутствии Cu^{++} появляется интенсивное синее окрашивание (см. гл. VII, § 4).

Легкие сплавы, содержащие в качестве основного элемента алюминий, имеют серебристо-белый цвет и растворяются в NaOH. Для определения в легком сплаве алюминия небольшое количество сплава обрабатывают несколькими каплями концентрированного раствора NaOH. В присутствии Al наблюдается обильное выделение водорода. С магниевыми сплавами щелочи не реагируют.

В зависимости от состава сплава применяют различные способы растворения. Так, для обнаружения магния в магниевых сплавах образец обрабатывают каплей кислого раствора $Fe_2(SO_4)_3$. Появление красно-бурого осадка $Fe(OH)_3$ свидетельствует о присутствии магния. Алюминиевые сплавы этой реакции не дают.

Установив тип сплава, растворяют небольшое количество сплава в кислотах или щелочах или сплавляют с подходящими плавнями.

Переведя сплав в раствор, открывают ионы отдельных элементов при помощи специфических реакций или проводят систематический анализ. Методика анализа сплавов бесстружковым методом разработана Н. А. Тананаевым.

Анализ стали. В стали кроме железа могут содержаться следующие элементы: марганец, хром, никель, кобальт, ванадий, молибден, вольфрам, титан, цирконий, углерод, кремний, фосфор, сера и др. Обычно фосфор, серу и углерод в сталях качественно не обнаруживают, а проводят только количественное определение их.

Небольшое количество мелко измельченной стали около 0,1 *г* растворите при нагревании в фарфоровой чашке в 1—2 *мл* разбавленной H_2SO_4. После окончания реакции добавьте несколько капель концентрированной HNO_3 для окисления углерода и карбидов, содержащихся в образовавшемся черном остатке.

В присутствии вольфрама образуется желтый осадок вольфрамовой кислоты с примесью H_2SiO_3:

$$W + 2HNO_3 \longrightarrow \downarrow H_2WO_4 + 2NO\uparrow$$

Смесь перенесите в пробирку и отцентрифугируйте:

Осадок 1
H_2WO_4, H_2SiO_3

Раствор 1
$V_4O_{11}^{--}$, MoO_4^{--}, Fe^{+++}, Ti^{IV}, Mn^{++}, Cr^{+++}, Ni^{++}, Co^{++}

Обнаружение вольфрама. Осадок 1 промойте разбавленной хлористоводородной кислотой и подтвердите присутствие вольфрама. Для этого часть осадка восстановите в концентрированном хлористоводородном растворе при помощи цинка или $SnCl_2$. В присутствии W^{VI} появляется синее окрашивание (см. гл. XII, § 19).

Обнаружение кремния. Другую порцию осадка 1 используйте для обнаружения H_2SiO_3 (см. гл. XII, § 14).

К раствору 1 прибавьте избыток 6 н. раствора NaOH и смесь нагрейте:

Осадок 2			Раствор 2
$Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$,	$Cr(OH)_3$, $Ni(OH_2)$,	$Ti(OH)_4$, $Co(OH)_2$	VO_3^-, MoO_4^{--}

Осадок 2 отцентрифугируйте и промойте.

Обнаружение Ti^{IV}. Часть хорошо промытого осадка 2 растворите в разбавленной хлористоводородной кислоте и обнаружьте Ti^{IV} с помощью H_2O_2 в присутствии H_3PO_4 (для маскировки Fe^{+++} см. гл. VI, § 5).

Обнаружение элементов III аналитической группы катионов. Катионы III группы обнаруживают, как описано выше (см. гл. VI, § 20 и 21).

Обнаружение ванадия. Откройте V^V по образованию красно-розового окрашивания, вызываемого действием H_2O_2 на VO_3^- (см. гл. XII, § 17).

Обнаружение молибдена. Откройте Mo^{VI} по образованию окрашенного в красный цвет комплексного соединения Mo^V с SCN^- (см. гл. XII, § 18).

Анализ алюминиевых и магниевых сплавов. Анализ алюминиевых или магниевых сплавов не представляет каких-либо особых трудностей и может быть осуществлен путем растворения сплава и последующего систематического или дробного качественного анализа полученного раствора.

В основном дело сводится к растворению сплава. Растворение ведут 25%-ным раствором едкого натра или в концентрированной хлористоводородной кислоте. При растворении алюминиевого сплава в едком натре остается часть нерастворимых соединений. Осадок отделяют от раствора и затем анализируют раствор и осадок раздельно, используя для этой цели ранее описанные реакции.

При растворении в концентрированной хлористоводородной кислоте добавляют в конце растворения несколько капель азотной кислоты для растворения тех компонентов, которые не растворяются в HCl, и для окисления Fe^{++} в Fe^{+++}. Полученный раствор анализируют обычным образом, применяя известные реакции.

Очень часто анализ алюминиевых и магниевых сплавов выполняется бесстружковым методом. Для этого поверхность исследуемого сплава обрабатывается каплей раствора едкого натра, или соляной, или азотной кислоты. Каплю полученного раствора осторожно снимают с поверхности сплава пипеткой или кончиком фильтровальной бумаги и исследуют на содержание искомого химического элемента капельным методом.

§ 10. Анализ силикатов и алюмосиликатов

Силикатами называют соли кремневых кислот. Известно огромное число силикатов разнообразного состава и строения.

Основным структурным элементом силикатов являются тетраэдры, образуемые атомами кремния с четырьмя атомами кислорода.

К *алюмосиликатам* относят такие силикаты, в которых кремний в кремнийкислородных тетраэдрах частично замещен алюминием. Простейшим соединением подобного рода является алюмокремневая кислота $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

Трудности, возникающие при определении химического состава и строения силикатных соединений, связаны с тем, что большинство из

этих соединений не переходит в раствор без разложения и не всегда может быть очищено от сопутствующих примесей. Их состав и строение удается установить лишь при сочетании химических, физических и физико-химических методов анализа (рентгено-структурного, электронографического, термического, инфракрасной спектроскопии и т. п.).

Кроме кремния, алюминия и кислорода, в состав природных силикатов и алюмосиликатов входят также Ti, Zr, Be, Fe, Cr, Mn, Ca, Mg, Na, K, Li, H, F.

Важнейшими природными силикатами являются силикаты и гидросиликаты магния, кальция, железа и алюминия.

Анализ силикатов начинают с их растворения. По отношению к воде и кислотам все силикаты делят на три группы:

1) силикаты, растворимые в воде (силикаты щелочных металлов);

2) силикаты, не растворимые в воде, но разлагающиеся кислотами с образованием кремневой кислоты (цементы, шлаки);

3) силикаты и алюмосиликаты, не разлагающиеся кислотами (слюда, стекло, тальк, каолин и др.). Силикаты, не разлагаемые кислотами, представляют собой неорганические полимеры. Например, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ ($Li_2Al_2Si_8O_{20}$).

Разложение силикатов. Для разложения силикатов используют следующие методы: 1) обработку хлористоводородной кислотой; 2) растворение в фтористоводородной кислоте; 3) сплавление с Na_2CO_3; 4) нагревание до красного каления со смесью хлорида аммония и карбоната кальция и другие методы.

При разложении силикатов, не растворимых в воде, но разлагаемых хлористоводородной кислотой, образуется кремневая кислота.

Силикат растирают в тончайший порошок, помещают в платиновую чашку, приливают к нему 2 н. раствор хлористоводородной кислоты, а затем выпаривают досуха на водяной бане. К остатку прибавляют некоторое количество концентрированной хлористоводородной кислоты, оставляют на 15—20 *мин*, затем прибавляют горячей воды, кипятят и фильтруют (или центрифугируют). При этом на фильтре остается кремневая кислота, а в фильтрат переходят все растворимые в хлористоводородной кислоте компоненты.

В общем виде процесс разложения силикатов можно представить схемой:

$$\underset{\text{осадок}}{KtSiO_3} + 2HCl \longrightarrow \underset{\text{раствор}}{KtCl_2} + \underset{\text{осадок}}{\downarrow H_2SiO_3}$$

Действие фтористоводородной кислоты на силикаты несколько отлично от действия хлористоводородной кислоты. Действие фтористоводородной кислоты на силикаты сопровождается выделением газообразного четырехфтористого кремния:

$$\underset{\text{осадок}}{KtSiO_3} + 6HF \longrightarrow KtF_2 + SiF_4\uparrow + 3H_2O$$

При разложении силикатов фтористоводородной кислотой к ней прибавляют серную кислоту, чтобы предупредить гидролиз образующегося при этом фторида кремния SiF_4 и возможность потери титана в результате его улетучивания в виде четырехфтористого титана.

Для переведения в раствор кремневой кислоты, кремневого ангидрида или нерастворимых в воде силикатов около 0,1 *г* измельченного вещества помещают в платиновую чашку, наливают немного воды, 5 капель концентрированной серной кислоты и 1 *мл* фтористоводородной кислоты. Затем смесь выпаривают на бане для удаления избытка

фтористоводородной кислоты. При этом вместе с фтористоводородной кислотой улетучивается и четырехфтористый кремний. Обработку фтористоводородной и серной кислотами проводят 2—3 раза. При этом вместе с фтористоводородной кислотой удаляется весь образующийся четырехфтористый кремний и значительный избыток серной кислоты. Затем в чашку осторожно добавляют воды и нагревают на водяной бане; при этом весь осадок в чашке переходит в раствор (в виде сульфатов).

Если вещество полностью не растворяется, то обработку фтористоводородной кислотой повторяют. Если же и после этого осадок не растворяется, то его анализируют отдельно (на барий и титан).

Разложение силикатов, не разлагаемых кислотами, методом сплавления их с Na_2CO_3 и последующей обработкой плава хлористоводородной кислотой приводит к образованию кремневой кислоты:

$$CaSiO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + Na_2SiO_3$$

$$CaCO_3 + Na_2SiO_3 + 4HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + 2NaCl + \downarrow \mathbf{H_2SiO_3} + H_2O$$

Исследуемое вещество растирают в тончайший порошок, смешивают в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством Na_2CO_3 или со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 и нагревают на горелке, постепенно повышая температуру до тех пор, пока вся масса не станет прозрачной. Тогда тигель переносят в пламя паяльной горелки и в течение 15 *мин* прокаливают. Донышко раскаленного тигля быстро опускают в большую фарфоровую чашку, наполненную холодной дистиллированной водой, чтобы сплавленная масса легко отставала от стенок тигля. Полученный плав обрабатывают HCl, как указано в первом способе. Выделившуюся кремневую кислоту отделяют, а фильтрат анализируют отдельно.

Можно поступить и иначе. Плав выщелачивают горячей водой. В осадке остаются нерастворимые в воде карбонаты, оксикарбонаты и гидроокиси. В фильтрат переходит большинство анионов (SO_4^{--}, F^-, SiO_3^{--} и др.), его используют для анализа на анионы. Осадок обрабатывают HCl. Раствор анализируют на содержание в нем катионов.

При обработке смеси нерастворимого силиката с хлоридом аммония и карбонатом кальция нерастворимые в кислотах силикаты переходят в силикаты, разлагаемые кислотами. При этом происходит деполимеризация нерастворимых силикатов:

$$2KMgAlSi_4O_{11} + 8CaCO_3 + 6NH_4Cl \xrightarrow{t}$$

$$\longrightarrow 8CaSiO_3 + 2KCl + 2MgCl_2 + Al_2O_3 + 8CO_2 + 6NH_3 + 3H_2O$$

Исследуемое вещество растирают в тончайший порошок и тщательно смешивают в платиновом тигле с равным количеством хлорида аммония и восьмикратным количеством карбоната кальция. Смесь нагревают, постепенно повышая температуру до температуры темно-красного каления, а затем прокаливают 30—40 *мин*. По охлаждении плав выщелачивают кипящей водой. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр. В фильтрат переходят соли щелочных металлов, небольшое количество солей кальция и др. В осадке остаются нерастворимые соединения, в том числе и силикат кальция.

Если в фильтрате желают открыть ионы щелочных металлов, то Ca^{++} и следы других ионов осаждают смесью карбоната и оксалата аммония. Выпавший осадок отфильтровывают, а в растворе обнаруживают Na^+ и K^+ обычным путем.

Нерастворившийся в воде остаток обрабатывают хлористоводородной кислотой, как указано в первом способе.

Известны и другие способы разложения силикатов.

Обнаружение составных частей силикатов. Разложенный тем или иным способом силикат подвергается систематическому анализу. Схема систематического хода анализа силикатов приведена в табл. 34

ТАБЛИЦА 34

Схема систематического хода анализа силикатов

Операции	Реактивы	Катионы и анионы		
		SiO_3^{--}, катионы IV группы, Be^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mn^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, Li^+, CO_3^{--} и др.		
Разложение силиката или карбонатного плава	HCl	Осадок 1 H_2SiO_3 (TiO_2)	Раствор 1 Катионы IV группы, Be^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mn^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, Li^+ и др.	Газ 1 $CO_2\uparrow$
Разложение кремневой кислоты (осадок 1)	$HF + H_2SO_4$	Осадок 2 (поверочные реакции, см. гл. VI, § 5) Газ 2 $SiF_4\uparrow$		
Осаждение сульфидов катионов IV группы (раствор 1)	H_2S	Осадок 3 Сульфиды катионов IV группы (анализируют по схеме, приведенной в гл. VII, § 21)	Раствор 2 Be^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mn^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, Li^+ и др. (H_2S)	
Осаждение гидроокисей катионов III группы (раствор 2)	NH_4OH	Осадок 4 $Be(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$ (анализируют по схеме, приведенной в гл. VI, § 20)	Раствор 3 Mn^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, Li^+ и др. (NH_4OH)	
Осаждение сульфидов катионов III группы (раствор 3)	$(NH_4)_2S$	Осадок 5 Сульфиды катионов III группы (анализируют по схеме, приведенной в гл. VI, § 20)	Раствор 4 Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, Li^+ (NH_4^+, S^{--}) (анализируют по схеме, приведенной в гл. IV, § 8)	

§ 11. Анализ смеси неорганических веществ

В отличие от анализа индивидуальных соединений при анализе смеси неорганических веществ, как правило, желательно лишь установить, какие катионы или анионы содержит данная смесь или какие индивидуальные соединения входят в состав исследуемой смеси (фазовый анализ). Например, при анализе минералов важно знать не только их элементарный состав но и содержание определенных соединений — свободной и связанной H_2SiO_3, SiO_2, $CaSiO_3$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $MgCO_3$, H_2O и т. п.

В основном задача сводится к выполнению систематического анализа смеси катионов и анионов.

Смесь подвергают предварительным испытаниям (см. § 2) и затем делят на три порции, в одной из которых открывают катионы (см. гл. IX, § 1), в другой, после соответствующей подготовки, — анионы (см. гл. XII, § 25), а третью оставляют на случай проверки. Открытие катионов предшествует исследованию анионов, так как в присутствии некоторых катионов в растворе не может присутствовать ряд анионов.

Например, если данное для анализа вещество растворимо в воде и анализ показал, что в нем присутствуют катионы бария и серебра, то искать в растворе этого вещества SO_4^{--} и Cl^- бессмысленно. Можно начинать анализ и с обнаружения анионов.

Если анализируемое вещество представляет собой бесцветный, прозрачный и нейтральный раствор, то, естественно, следует предположить, что в нем отсутствуют окрашенные ионы и такие катионы и анионы, которые в нейтральном растворе, соединяясь, образуют осадки. Например, если найдены катионы IV группы, то в данных условиях отсутствуют фосфаты, карбонаты, сульфиды и т. п.; если найдены катионы кальция, то отсутствуют карбонаты, фосфаты, оксалаты и т. д.

Характер среды испытуемого раствора указывает на вероятность присутствия или отсутствия некоторых катионов и анионов. Если, например, среда исследуемой смеси сильнощелочная, раствор не пахнет аммиаком и бесцветен, то отсутствуют ионы и катионы, образующие в щелочном растворе осадки гидроокисей (например, Bi^{+++}, Hg^{++} и т. п.), а также все окрашенные анионы и катионы, образующие в щелочном растворе растворимые соединения (например, Cr^{+++}, Cu^{++} и т. п.). В этом случае можно предполагать присутствие солей щелочных металлов, образованных слабыми кислотами: цианидов, алюминатов, карбонатов, сульфитов, тиоарсенатов, станнитов, станнатов, фосфатов, арсенатов, плюмбитов, цинкатов, ванадатов, вольфраматов, молибдатов и т. п.

Если исследуемый раствор окрашен, сильно пахнет аммиаком и не содержит осадка, то, следовательно, отсутствуют катионы, осаждаемые раствором NH_4OH в виде гидроокисей (например, Fe^{+++}, Bi^{+++} и т. п.), и анионы, дающие в щелочном растворе осадки в сочетании с некоторыми катионами (например, $Ca^{++} + C_2O_4^{--}$, $Mg^{++} + PO_4^{---}$ и т. д.); вероятно, присутствуют катионы, не осаждаемые гидроокисью аммония (например, Ba^{++}, Ca^{++}, K^+ и т. п.) и образующие с аммиаком комплексные соединения (например, Ni^{++}, Co^{++}) и т. д.

В дальнейшем все сделанные предварительные наблюдения должны учитываться как при выборе схемы хода анализа, так и при окончательном выводе о составе смеси.

В каждом отдельном случае, используя теоретические знания, приобретенные при изучении курса аналитической химии, и практический опыт, накопленный в процессе выполнения лабораторных работ, выбирают наиболее рациональный вариант систематического или дробного метода анализа. При этом также учитывают количество имеющегося исследуемого вещества. Если располагают малым количеством анализируемого вещества, то применяют преимущественно полумикро-, микро- и капельный методы анализа.

Систематический анализ. Для отделения ионов, затрудняющих дальнейший анализ смеси катионов, анализируемое вещество обрабатывают карбонатом натрия: твердые вещества сплавляют с Na_2CO_3 или его смесями с другими соединениями, растворы кипятят с раствором Na_2CO_3, т. е. делают содовую вытяжку. При этом в осадок выпадают нерастворимые карбонаты, оксикарбонаты и гидроокиси. В растворе остаются все растворимые соли, а также натриевые соли кислот.

Осадок карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей сохраняют для анализа катионов, а раствор используют для анализа анионов.

Для отделения анионов, мешающих анализу катионов, вместо содовой вытяжки применяют также хроматографический метод (см. гл. VI, § 22).

Не следует забывать, что:

1) в карбонатный раствор частично переходят Al^{+++}, Cr^{+++}, Pb^{++}, Sn^{++}, Sn^{IV}, Zn^{++}, Sb^{III}, Sb^{V}, гидроокиси которых обладают амфотерными свойствами, и Fe^{+++}, Co^{++}, Cu^{++} и др., гидроокиси и оксикарбонаты которых не осаждаются в присутствии органических оксисоединений (винной кислоты и ее солей, глицерина, лимонной кислоты и т. п.);

2) при обработке нерастворимых соединений карбонатом натрия не все анионы с одинаковой легкостью переходят в карбонатный раствор. Некоторые соединения тяжелых металлов (сульфиды, галогениды, фосфаты и др.) остаются в осадке вместе с гидроокисями, карбонатами и оксикарбонатами.

Поэтому соответствующие катионы и анионы открывают не только в осадке или в растворе, но и в осадке и в карбонатном растворе. Так поступают в тех случаях, когда некоторые катионы не обнаруживаются в карбонатном осадке, а а нионы — в карбонатном растворе.

Большое значение в этом случае приобретают отдельные способы идентификации нерастворимых веществ (см. ниже).

Систематический ход анализа катионов описан в гл. IX, § 1, анионов в гл. XII, § 25.

§ 12. Экспрессный метод анализа смесей катионов и анионов

С целью быстрейшего идентифицирования катионов и анионов, входящих в состав данной анализируемой смеси, очень часто прибегают к дробному (см. гл. III, § 23) или к капельному (см. гл. III, § 5) методам анализа. Эти методы оказываются очень полезными в тех случаях, когда требуется обнаружить ограниченное число интересующих аналитика ионов. При этом особое значение имеет обнаружение определенных примесей, содержащихся в чистых веществах известного состава, когда нет необходимости проделывать полный систематический ход анализа, требующий для своего выполнения относительно много времени.

За последнее время получил применение особый вид капельного анализа, позволяющий в течение 1 *ч* обнаружить несколько десятков ионов из сложной смеси катионов и анионов.

В этом виде анализа вода (или другой летучий растворитель), как и в обычном капельном анализе, вследствие капиллярноадсорбционных свойств фильтровальной бумаги направляется от центра пятна к его периферии, а затем улетучивается в зоне, обогреваемой кольцевой печью (рис. 56). При этом растворимые в воде ионы концентрируются в ограниченной кольцевой полосе бумаги. Образующиеся в процессе реакции нерастворимые соединения адсорбируются в центре пятна на небольшой площади. Сконцентрированные на периферии пятна ионы могут быть открыты при помощи соответствующих капельных реакций, а нерастворимые в воде соединения подвергают дальнейшей химической обработке. С этой целью часть пятна с осадком вырезают при помощи пробочного сверла подходящего диаметра; вырезанный бумажный диск помещают в центр нового кружка фильтровальной бумаги; осадок с целью его растворения обрабатывают соответствующим реагентом; полученный раствор подвергают действию другого осадителя; затем повторяют разделение и т. д.

Таким образом, ионы делятся на две группы: а) растворимые в воде, которые достигают периферии пятна и образуют кольцо в обогреваемой зоне вследствие быстрого выпаривания растворителя; б) образующие нерастворимые соединения с определенными реагентами, осаждаемые в центре бумаги.

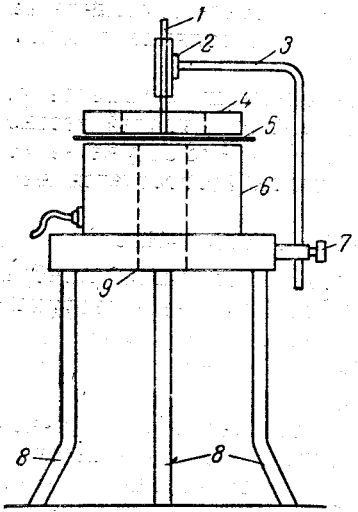


Рис. 56. Кольцевая печь:
1 — капиллярная пипетка; *2* — направляющая стеклянная трубка; *3* — держатель направляющей трубки; *4* — зажимающее кольцо; *5* — фильтровальная бумага; *6* — круглый нагревательный металлический блок с внутренним вертикальным цилиндрическим отверстием диаметром 22 *мм*, нагреваемый до 105° С; *7* — зажимный винт для держателя направляющей трубки; *8* — ножки; *9* — отверстие для сверла.

Пример 1. Анализ смеси: Cu^{++}, Fe^{+++}, Ni^{++}. Каплю исследуемого раствора помещают в центр круглого листка фильтровальной бумаги; бумагу закрепляют при помощи металлического кольца в кольцевой печи. Пипеткой в центр мокрого пятна помещают каплю хлористоводородного раствора, насыщенного сероводородом. При этом CuS осаждается и фиксируется на бумаге. Осадок промывают дистиллированной водой, подкисленной хлористоводородной кислотой. Ионы железа и никеля вымываются и вместе с растворителем движутся от центра к периферии пятна, где собираются в форме кольца вследствие быстрого выпаривания промывной жидкости. Центральную часть пятна вместе с осадком CuS вырезают, помещают на новый лист фильтровальной бумаги и обрабатывают разбавленным раствором азотной кислоты; CuS растворяется, а образующиеся ионы Cu^{++} вымываются и также собираются в форме кольца на периферии мокрого пятна.

Бумажные кольца разрезают на несколько секторов и индивидуальные ионы обнаруживают при помощи соответствующих реагентов в различных секторах (рис. 57):
Cu^{++} посредством $K_4[Fe(CN)_6]$ — красный осадок;
Fe^{+++} (после предварительного окисления бромом) посредством $(NH_4)SCN$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ — соответственно красное окрашивание или синий осадок;

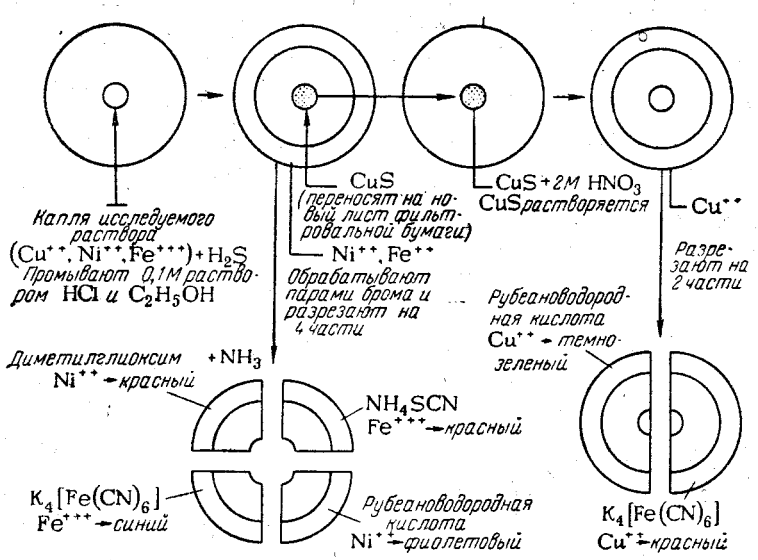


Рис. 57. Схема обнаружения Cu^{++}, Fe^{+++}, Ni^{++} из одной капли исследуемого раствора при помощи кольцевой печи.

Ni^{++} (после предварительного окисления бромом) посредством NH_3 + диметилглиоксим — красный осадок.

Аналогичным путем выполняют анализ и более сложных смесей.

§ 13. Идентифицирование нерастворимых веществ

Идентифицирование сульфидов. Лучшей реакцией для идентификации нерастворимых сульфидов и пиритов является ранее описанная каталитическая реакция с азид-иодным раствором, позволяющая открывать следы сульфидов.

Идентифицирование сульфатов. Для идентификации сульфатов исследуемое вещество на часовом стекле обрабатывают 1 каплей азотнокислого раствора $Hg(NO_3)_2$. В присутствии $CaSO_4$ и $PbSO_4$ уже на холоду, а в присутствии $SrSO_4$ и $BaSO_4$ при нагревании образуется желтая соль ртути:

$$CaSO_4 + 3Hg(NO_3)_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + \downarrow\mathbf{Hg_3O_2(SO_4)} + 4HNO_3$$

Идентифицирование галогенидов, цианидов и роданидов серебра. Эффектной реакцией, применяемой для идентификации нерастворимых серебряных солей, является обработка их раствором $K_2[Ni(CN)_4]$:

$$AgHal + [Ni(CN)_4]^{--} \longrightarrow \mathbf{[Ag(CN)_2]^-} + Ni(CN)_2 + Hal^-$$

и последующее открытие Ni^{++} диметилглиоксимом.

Согласно приведенной реакции, серебро образует очень прочный комплексный ион, никель демаскируется (комплекс его разлагается) и легко вступает в реакцию с диметилглиоксимом с образованием ярко-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Аналогичная реакция осуществляется с $K_4[Fe(CN)_6]$ с последующим обнаружением демаскированных Fe^{++}-ионов посредством α, α'-дипиридила — красное окрашивание (см. гл. XI, § 8):

$$3AgHal + [Fe(CN)_6]^{----} \longrightarrow 3[Ag(CN)_2]^- + Fe^{++} + 3Hal^-$$

Идентифицирование фторидов. Лучшая реакция идентификации нерастворимых фторидов (CaF_2, SrF_2, BaF_2, MgF_2 и др.) основана на образовании прочного комплексного гексафторидного иона циркония $[ZrF_6]^{--}$, образующегося при нагревании хлористоводородного раствора ализарината циркония с фторидами. При этом фиолетовая окраска ализарината циркония изменяется на желтую.

Нерастворимые фториды могут быть отделены от других нерастворимых соединений путем обработки при слабом нагревании анализируемого образца с хлоридом или нитратом бериллия. При этом фториды полностью переходят в раствор в виде комплексных ионов $[BeF_4]^{--}$:

$$2CaF_2 + Be^{++} \longrightarrow 2Ca^{++} + \mathbf{[BeF_4]^{--}}$$

Идентифицирование фосфатов. Нерастворимые фосфаты, встречающиеся в различных горных породах и минералах, идентифицируют, используя их реакцию с азотнокислым раствором молибдата аммония, сопровождающуюся образованием фосфорномолибденовой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_5]$. Затем фосфорномолибденовую кислоту восстанавливают бензидином, притом появляется синее окрашивание в результате образования молибденовой сини.

Реакция очень чувствительна вследствие того, что наряду с молибденовой синью получается и бензидиновая синь — продукт окисления бензидина (см. гл. XII, § 9).

Реакцию осуществляют следующим образом. Небольшое количество (несколько миллиграммов) исследуемого твердого вещества помещают на фильтровальную бумагу, увлажняют каплей азотнокислого раствора молибдата аммония и выдерживают в течение нескольких минут над нагретой электрической плиткой. Затем добавляют каплю бензидинового раствора и выдерживают в парах аммиака с целью нейтрализации свободной кислоты. В присутствии фосфатов появляется синее окрашивание.

ЛИТЕРАТУРА

Основные справочники

1. Справочник химика, т. I, II, III, IV, под ред. Б. П. Никольского, Изд. «Химия», 1962—1965.
2. Перельман В. И., Краткий справочник химика, под ред. Б. В. Некрасова, Госхимиздат, 1963.
3. Алимарин И. П., Ушакова Н. Н., Справочные таблицы по аналитической химии, Изд. Московского государственного университета, 1960.
4. Лурье Ю. Ю., Справочник по аналитической химии, изд. «Химия», 1967.
5. Гоноровский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряг Е. Ф., Краткий справочник по химии, Изд. АН УССР, Киев, 1962.
6. Эшворт М. Р. Ф., Титриметрические методы анализа органических соединений, Методы прямого титрования, Изд. «Химия», 1968.
7. Handbook of Analytical Chemistry, Edited by L. Meites, New York, 1963.
8. Fresenius R., Jander G., Handbuch der analytischen Chemie, Berlin, 1940—1965.
9. Handbook of Chemistry and Physics, Editor in chief Charles D. Hodgman, Cleveland, Ohio. Справочник ежегодно переиздается.

Реферативные журналы

1. Реферативный журнал «Химия» (сокращенно — РЖхим), рефераты по аналитической химии, Изд. Всесоюзного института научной и технической информации АН СССР.
2. Analytical Abstracts (Anal. Abs.), Лондон.
3. Chemical Abstracts (Key to the World's Chemical Literature) (C. A.), США.
4. Chemisches Zentralblatt (C.), Берлин.

Основная периодическая литература по аналитической химии

1. Журнал аналитической химии (ЖАХ).
2. Заводская лаборатория (Зав. лаб.).
3. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология (Изв. вузов. Химия и хим. технол.).
4. Успехи химии (Усп. хим.).
5. Analytical Chemistry (Anal. Chem.), США.
6. The Analyst (Analyst), Англия.
7. Zeitschrift für analytische Chemie (Z. anal. Chem.), Германия.
8. Chemia Analityczna (Chem. Analit.), Польша.
9. Chimie analytique (Chim. analyt.), Франция.
10. Collection of Czechoslavac Chemical Communications (Coll. Czech. Chem. Comm.), Чехословакия.
11. Magyar Kémiai Folyóirat (Magyar Kém. Folyóirat), Венгрия.
12. Microchemical Journal (Microchem. J.), Международный журнал; издается в Лондоне и Нью-Йорке.
13. Talanta, Международный журнал; издается в Оксфорде, Лондоне, Нью-Йорке и Париже.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автопротолиза константа 59
Адсорбенты 120
Адсорбция 120, 122
Азота окислы, обнаружение 424
Азотистая кислота
  окисление I^- 357
  свойства 366
  удаление 368
Азотная кислота
  в реакциях окисления — восстановления 348
  обнаружение следов железа в ней 446
  окисление железа 223
  свойства 363
Акридин, обнаружение $S_2O_3^{2-}$-ионов 393
Активация энергии 30
Активностей произведение 43, 68 сл.
Активность 34 сл.
  ионов водорода 43
  коэффициент 35 сл.
Ализарин 256
  обнаружение Al^{3+}-ионов 226
  — BO_3^{3-}-ионов 403
Ализариновый лак циркония, обнаружение F^--ионов 406
Алюминаты, разложение 266
Алюминий
  ацетилацетонат 80
  восстановление NO_3^--ионов 364
  обнаружение 225 сл., 264, 270
  окисихинолят 79
  осаждение 264
  отделение 270
Алюмосиликаты, анализ 450
о-Аминоанилид бензолсульфоновая кислота см. Нитритон Б
о-Аминоанилид дифеновой кислоты см. Нитритон А
о-Аминобензойная кислота см. Антраниловая кислота
Аминогруппы 79
1,8-Аминонафталинсульфонат магния 257
Амины смесь, реакция с BrO_3^--ионами 372
Аммиак
  действие на катионы I группы 160
  — — — II группы 189
  открытие 166
  связывание в уротропин 170
Аммиакаты, разложение 80, 341
Аммоний 159
  бензоат, обнаружение Bi^{3+}-ионов 292
  восстановление 169
Аммоний
  гидроокись
    действие на катионы II группы 218
    — — — IV группы 279
    — — — V группы 321
    обнаружение Al^{3+}-ионов 224
    — Cu^{2+}-ионов 287
  гидрофосфат, обнаружение Bi^{3+}-ионов, 292
  карбонат 202
    групповой реактив 146, 189, 202
    действие на катионы I группы 161
    — — — II группы 189, 202
    — — — III группы 220
  молибдат
    обнаружение As^V 294
    — Ge^{IV} 299
    — PO_4 397
    — SiO_3^{2-} 405
    удаление PO_4^{3-} 272
  обнаружение 104, 166 сл., 181, 184, 186 сл., 208, 441
  окисление 169
  оксалат
    действие на катионы I группы 163
    — — — II группы 191
    обнаружение Ca^{2+} 194
    отделение 184
  полисульфид, действие на катионы IV группы 276, 284
  разложение NO_2^- 368
  реакция диспропорционирования 169
  роданид, обнаружение Co^{2+} 235
  — — Fe^{3+} 233
  соли
    окисление 169
    разложение и удаление 167 сл., 184, 187
    — — — нитритов 368
  сульфат
    действие на катионы II группы 192
    обнаружение Sr^{2+} 197
  сульфид
    групповой реактив 146, 249
    действие на катионы III группы 219, 249
    — — — IV группы 277, 284
    — — — V группы 322
    обнаружение MoO_4^{2-} 410
    — Sn^{IV} 298

Аммоний
сульфид
обнаружение WO_4^{2-} 411
равновесия в растворе 249
сульфит, обнаружение VO_3^- 409
тетрароданомеркуриат
обнаружение Co^{2+} 236
— Zn^{2+} 240
тиоцианат, обнаружение Cu^{2+} 289
формиат, обнаружение Bi^{3+} 292
фторид
действие на катионы II группы 194
обнаружение Li^+ 175
Амфолиты 124
Амфотерность 63
Анализ
активационный метод 126
анионов см. Анионы
бессероводородные методы 339 сл.
больших количеств 110
бронз 449
дробный 144
капельный 114
катионов см. Катионы
качественный 21, 104 сл.
кинетические методы 106, 125 сл.
количественный 21 сл.
латуни 449
люминесцентный 109
макрометоды 110 сл.
малых количеств 110
масс-спектрометрический 110
металлов 429 сл.
микрокристаллоскопический 116
микрометоды 110, 112
мокрым путем 108
молекулярный 22
неизвестного вещества 438
пирохимический 117
подготовка вещества 429
полумикрометоды 110 сл.
предварительные испытания 429
раствора 443
растирания порошков метод 110
рентгеноструктурный 110
сероводородный метод 107, 330
силикатов 451 сл.
систематический 144 сл., 454 сл.
смесей 429, 453
— ионов 455 см. также Анионы и Катионы
спектральный 109, 118 сл.
сплавов 448 сл.
стали 448 сл.
сухим путем 108
твердого вещества 440
ультрамикрохимический метод 111 сл.
фазовый 22, 453
физическими методами 109
флуоресцентный 109
функциональный 22
химические методы 109
химический 18
хроматографические методы 120 сл.
экспрессный 455
элементный 22
Аналитическая химия 18 сл.
значение периодического закона 147 сл.
Аналитические признаки 104
Аналогий
гипотеза 259
метод 157
Анилин, обнаружение ClO_4^- 373
Аниониты 124
Анионы
анализ смеси
AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, BO_3^{3-} 411
Cl^-, Br^-, I^- 376 сл.
Cl^-, Br^-, SCN^- 378
Cl^-, ClO_3^-, ClO_4^- 379
NO_2^-, NO_3^- 379
SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} 417
SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-} 419
VO_3^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} 418
— — с катионами 455
— — — — I группы 380 сл.
— — — — I и II групп 424 сл.
— — — — II группы 419
групповые реагенты 342
группы 342
классификация 342
обнаружение 145, 342 сл.
I группы 345
действие реактивов 374 сл.
общие реакции 345 сл.
характеристика 345
II группы 386
действие реактивов 411 сл.
общие реакции 386 сл.
характеристика 386
Антраниловая кислота, обнаружение UO_2^{2+} 248
Ариларсоновые кислоты 257
Арсеназо 257
обнаружение UO_2^{2+} 241
— Zr^{IV} 241
Арсенат
обнаружение 401, 416, 424 сл.
осаждение 424
отделение 416
свойства 401
Арсенит
обнаружение 401, 416, 424 сл.
осаждение 424
свойства 401
Ацетат
действие серной кислоты 346
обнаружение 371 сл., 385, 425 сл.
отделение 385, 426
свойства 371
Ацетилацетон, обнаружение Be^{2+} 224

Бани нагревательные 113, 143 сл.
Банки для реактивов 138
Барий
действие на анионы 345
карбонат, обнаружение SO_4^{2-} 394
обнаружение 190, 198 сл., 200, 210
осаждение 208
отделение 210

Барий
родизонат, обнаружение SO_4^{2-} 394
соли, действие на анионы 345, 386
соосаждение, со свинцом 201
сульфат, адсорбция перманганата калия 395
хлорад, обнаружение SO_4^{2-} 394
Бензидин
обнаружение $C_2O_4^{2-}$ 407
— Ge^{IV} 300
— PO_4^{3-} 398
— SO_3^{2-} 390
— SiO_3^{2-} 405
Бензоиноксим, обнаружение Cu^{2+} 289
Бензол-2[1]-арсоновая-(1[1]-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота см. Торон
Бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота см. Арсеназо
Бериллий
ацетилацетонат 80
обнаружение 224 сл., 241
отделение 261
Берлинская лазурь 216, 232, 358, 362
Бертолле правила 26
Бертолле — Михайленко правила 27
Бессероводородные методы анализа 339 сл.
Бис-2,7-(4-нитро-2-сульфо-1-азобензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота см. Нитхромазо
Бихромат
обнаружение 400, 421, 425
отделение 421
Борат
обнаружение 401 сл., 416, 424
отделение 417
свойства 401
Борная кислота 401 сл.
Бром
обнаружение 372
окислительное действие 223
Бромат
восстановление 347
обнаружение 372
окислительное действие 223, 229
свойства 372
Бромид
обнаружение 353 сл., 425
окисление 347, 354
отделение 384
свойства 353
Бромистоводородная кислота 354
Бромная вода
окисление Cr^{III} 229
— I^- 357
Бронзы, анализ 449
Бумага фильтровальная 193
Бура 117
буферное действие 47
Буферная емкость 48 сл.
Буферное действие 48 сл.
Буферные растворы 47 сл., 135
применение 50
равновесия 47
Валентных связей теории 73
обнаружение 407 сл.
Ванадат
обнаружение 407 сл.
осаждение 419
свойства 407
Ванадиевая кислота, восстановление 409
Ванадий
маскировка 133
обнаружение 450
Винная кислота, обнаружение K^+ 164
Висмут
восстановление 291
гидроокись, осаждение 314
нитрат + $NaNO_3$, обнаружение Rb^+ и Cs^+ 174
обнаружение 291 сл., 311
соли, обнаружение I^- 357
сульфид, осаждение 311, 314
Висмутат, окисление Cr^{III} 223, 229
Внутрикомплексные соединения 72, 79 сл.
Вода
ионное произведение 39 сл., 41
обнаружение следов 442, 447
— — меди в ней 448
электролитическая диссоциация 39
Водород-ионы, показатель концентрации 42 см. также pH
Водородсодержащие соединения, взаимодействие с ионами воды 52
Возгонка 430
Вольфрам
восстановление 410
обнаружение 449
Вольфрамат
обнаружение 410 сл.
осаждение 419
свойства 410
Воронка с пористой пластинкой 141
Восстановители 84 сл.
действие на анионы I группы 345
— — — II группы 388
— — катионы II группы 189
— — — III группы 223
— — — IV группы 285
— — — V группы 322
обнаружение 433
Вытяжка содовая 212

Галогенангидриды, взаимодействие с ионами воды 53
Галогениды серебра, идентифицирование 457
Гальванический элемент 91
Гексаоксиоловянная кислота, соли 278
Гексаоксисурьмяная кислота, соль 163
Гексахлороловянная кислота, обнаружение Rb^+ и Cs^+ 174
Гексацианоферрат (II)
обнаружение 361 сл.
окисление 347
свойства 361
Гексацианоферрат (III) 362 сл.
Гели 248
Германиевомолибденовая кислота, обнаружение Sb^{III} 296
Германий 299 сл.
Гетерогенные системы 38

Гетерополикислоты, окислительное действие 296, 398
Гибридизация орбиталей 74
Гидратация 24, 55
Гидроксил-ионы, концентрация 46
Гидроксильная группа 79
Гидроксоний-ионы 40
Гидролиз 51 сл., 56
зависимость от концентрации 58
— — температуры 58
константа 52
солей, подавление 57
— усиление 57
степень 52, 59
Гидроокиси
амфотерные 59, 62
катионов III группы 270 сл.
растворимость 156
Гидросульфидная группа 79
Гипоиодит, обнаружение Mg^+ 182, 186
Гипохлорит, окислительное действие 223, 228 сл.
Гипсовая вода
действие на катионы II группы 192
обнаружение Sr^{2+} 197
Гомогенные системы 38
Горелки газовые 140
Грисса реактив, обнаружение NO_2^- 367
Грисса — Илосвая реактив, обнаружение NO_2^- 367
Группы аналитические 145, 158

Двойники ионные 33
Дебая — Хюккеля
теория сильных электролитов 34
формула 37
Деварда сплав 296
Держатель для пробирок 140
1,2-Диаминоантрахинон-3-сульфокислота, обнаружение Zr^{IV} 241
Диметилглиоксим 79, 136, 255
обнаружение Fe^{2+} 234
— Ni^{2+} 236
Диметил-*п*-фенилендиамин, обнаружение S^{2-} 371
симм-Динитрофенилкарбазид, определение Cd^{2+} 291
1,2-Диоксиантрахинон см. Ализарин
Дипикриламин 257
α,α′-Дипиридил 259
обнаружение Fe^{2+} 234, 362, 446
Диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления) реакции 85
Диссоциация электролитическая см. Электролитическая диссоциация
Дитизон 257
обнаружение Hg^{2+} 287
— Pb^{2+} 328
Дифениламин, обнаружение NO_3^- 365
Дифенилкарбазид
обнаружение $Cr_2O_7^{2-}$ 400
— Hg^{2+} 287, 325
Дифенилкарбазон 258
обнаружение Hg^{2+} 287
Дифенилтиокарбазон см. Дитизон
Диэтилдитиофосфорная кислота 258

Едкий натр
в смеси с хлорной водой, обнаружение Ni^{2+} 237
действие на катионы I группы 160, 169
— — — II группы 189
— — — III группы 217
— — — IV группы 278
— — — V группы 321
Едкое кали
действие на катионы I группы 160
— — — II группы 189
— — — III группы 217
— — — IV группы 278
— — — V группы 321
Ерши для мытья посуды 140

Железо
ацетилацетонат 80
двухвалентное
демаскирование 362
обнаружение 234 сл., 262, 441
окисление 223
сульфат, обнаружение NO_3^- 365
— — NO_2^- 367
сульфид, осаждение 252
маскировка 133
металлическое, восстановление Sb^V 297
отделение 264
трехвалентное
восстановление 223
гексацианоферрат, обнаружение металлов 439
обнаружение 232 сл., 262
— SCN^- 359
отделение 264
роданид, обнаружение F^- 406
соли, обнаружение PO_4^{3-} 397
соосаждение с ураном 131
хлорид, обнаружение CH_3COO^- 372
— — $S_2O_3^{2-}$ 392
— удаление PO_4^{3-} 272
экстрагирование 132

Закон
действия масс 23, 29, 32, 45
периодический, Менделеева Д. И. 147 сл.
разбавления 45
Золи 248

Ильинского реакция 236
Индикаторы 134 сл.
Иод
обнаружение $S_2O_3^{2-}$ 391
окисление сернистой кислоты 388
Иодат, обнаружение 357
Иодид
действие серной кислоты 346
обнаружение 355 сл., 425
— NO_2^- 366
— Sb^{III} 297
окисление 347, 355 сл., 366
отделение 384
свойства 355

Иодистоводородная кислота
окисление 355 сл., 366
реакция с Sb^V 297
Ионизация, потенциал 85, 154
Иониты 124
Ионная атмосфера 33
Ионная сила 36 сл.
Ионное облако 33
Ионное произведение
воды 39 сл., 41
растворителей 59
Ионные пары 33
Ионный потенциал 85, 154
Ионы
анализ смеси см. Анионы и Катионы
классификация 146 сл.
комплексные 28
мешающие 81, 83, 133
подвижность 33
свойства 156
окислительно-востановительные 87
сложные 23
сольваты 24
состояние в растворах 23
электростатическая характеристика 158

Кадмий, обнаружение 289 сл.
Какотелин, обнаружение Sn^{III} 298
Калий
антимонат 163
действие на катионы I группы 163
обнаружение Na^+ 176
бихромат
действие на катионы II группы 190
обнаружение Ba^{2+} 198
— Cl^- 350
гексанитрокобальтат (III), обнаружение NO_2^- 366
гексацианоферрат (II)
действие на катионы II группы 192
обнаружение Al^{3+} 226
— Ca^{2+} 195
— Cu^{2+} 288
— Fe^{3+} 232
— Zn^{2+} 240
гексацианоферрат (III)
обнаружение Fe^{2+} 234
— Li^+ 175
гипоиодит, обнаружение Mg^{2+} 182
иодид
действие на катионы IV группы 284
обнаружение Hg^{2+} 286
— Pb^{2+} 325
карбонат
действие на катионы I группы 162
— — — II группы 190
— — — III группы 220
— — — IV группы 279
— — — V группы 322
— — соли алюминия 169
нитрит, обнаружение Co^{2+} 235
обнаружение 163, 170 сл., 181, 186, 188, 208
— в смеси с Co^{2+} 235
отделение от Rb^+ и Cs^+ 174
Калий
перманганат
адсорбция на $BaSO_4$ 395
обнаружение $C_2O_4^{2-}$ 406
— NO_2^- 367
— S^{2-} 371
— SO_4^{2-} 395
окисление Cl^- 350
— Cr^{III} 229
— I^- 356
— NO_2^- 367
окислительное действие 351, 356, 367
роданид, обнаружение Cu^{2+} 288
тетрароданомеркуриат
обнаружение Co^{2+} 236
— Zn^{2+} 240
феррипериодат, обнаружение Li^+ 175
фторид, обнаружение Li^+ 175
хлорат, окисление Cr^{III} 229
хлороплатинат 166
хромат
обнаружение Ag^+ 323
— Ba^{2+} 198
— Pb^{2+} 325
Калильная трубка 107, 441
Кальций
обнаружение 192, 194 сл., 200, 210
отделение 210
осаждение 208
Камера
газовая 167
для хроматографии 122
Капельницы 138
Капельные реакции 114
алюминия 231
ацетата 372
бария 202
бериллия 224
бромида 355
ванадата 408
вольфрамата 410
гексацианоферрата (III) 363
германия 300
железа (II) 234
железа (III) 232
кальция 196
кобальта 236
магния 179, 186
марганца 231
меди 289
молибдата 411
никеля 236
оксалата 407
роданида 361
свинца 326
серебра 322
стронция 197
сульфата 395
сульфита 392
сурьмы 297
тиосульфата 392
уранила 241
фосфата 398
фторида 406
цианида 361
Карбоксильная группа 79

Карбонат
обнаружение 395, 418, 424
— в присутствии SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ 396
— катионов II группы 332
— катионов III группы 341
свойства 395
щелочных металлов, растворимость 207
Катализ 130
Катиониты 124
Катионоиды 158
Катионы
анализ смесей 159, 455
I группы 174, 183, 187 сл., 212
— — второй подгруппы 182 сл.
— — первой подгруппы 174
I и II группы 208 сл., 271
— — — — в присутствии SO_4^{2-} 212 сл.
I—III групп 270 сл., 273 сл.
I—V групп 330 сл., 335
II группы 212
III группы 262 сл., 265
— — в присутствии UO_2^{2+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Be^{2+} 268 сл.
IV группы 310, 315 сл.
V группы 328 сл.
классификация 146, 158
обнаружение 145, 159 сл.
I группы 159 сл.
действие реактивов 162 сл.
общие реакции 159 сл.
характеристика 159 сл.
II группы 189 сл.
групповой реагент 146, 189
действие реактивов 202 сл.
общие реакции 189 сл.
осаждение 202 сл.
перевод сульфатов в карбонаты 212 сл.
характеристика 189
III группы 216
восстановление 223
групповой реактив 146
действие реактивов 248
методы разделения 261
общие реакции 217 сл.
окисление 223
осаждение сульфидов и гидроокисей 218, 249 сл., 270 сл. 332, 337
отделение от I и II групп 270 сл.
характеристика 216
IV группы 276 сл.
групповой реактив 146, 276, 301
действие реактивов 300
общие реакции 278 сл.
осаждение 301 сл., 331, 336 сл.
характеристика 276
V группы 321 сл.
групповой реактив 147, 321
действие реактивов 328
общие реакции 321 сл.
осаждение 328, 340
характеристика 321
Кислород, окислительное действие 223
Клешневидные соединения 80
Коагуляция 248
Кобальт
ацетилацетонат 80
восстановление 224
обнаружение 235 сл., 264, 266
— в смеси с K^+ 235
окисление 223
осаждение 252, 275
отделение 263
соли, обнаружение SCN^- 361
сульфид, осаждение 219, 252, 275
Коллектор 130
Коллоидные системы 248
Коллоидные частицы 248
Колонка адсорбционная 120 сл.
Комаровского реактив 220
Комплексы 71 сл.
константы нестойкости 76
образование 71, 80
прочность 77
разложение 71, 80
растворы 75
строение 73
теория 71
Комплексон III 131
Комплексоны 82
Комплексообразование 82
Комплексообразователь 73, 79
Комплексообразующие вещества, маскирующие 133
Константы
автопротолиза 59
гидролиза 52, 59
нестойкости комплексов 76
равновесия реакций 31
скорости реакции 30
сольволиза 59
устойчивости 76
электролитической диссоциации 35, 43, 62
— — воды 40
— — гидроокисей 62
— — истинные 35
— — термодинамические 35
Концентрация
минимальная 126 сл., 130
предельная 126 сл.
реактивов 137
Концентрирование примесей 129
Координационное число 73
Коэффициент
активности 35 сл.
распределения 122
сорбируемости 122
Кремневая кислота
действие серной кислоты 387
обнаружение 205
образование 403 сл.
Кремнемолибденовая кислота, обнаружение Sb^{III} 296
Кремний, обнаружение 449
Кремнийорганические соединения, реакции с BO_2^-, BO_3^{2-} 402
Купферрон 256
обнаружение Cu^{2+} 289
— Sn^{IV} 299
— Ti^{IV} 227, 262
отделение UO_2^{2+} 241
Куркумин, обнаружение BO_3^{3-} 403

Лакмус 134
Лампы инфракрасные 142
Лантана соли, обнаружение CH_3COO^- 372
Латунь, анализ 449
Лиганды 73
Литий 159
обнаружение 163, 174 сл., 180, 182, 241
отделение от катионов I группы 163
— — Na^+ 183
Люминесценция 109

Магнезиальная смесь
обнаружение As^V 293
— Ge^{IV} 300
— PO_4^{3-} 397
Магнезон 258
обнаружение Mg^{2+} 179
Магний 159
металлический, восстановление солей аммония 169
обнаружение 163, 177 сл., 181 сл., 184, 186, 210
осаждение 160, 207 сл.
отделение 184
— от катионов I группы 163
— — Na^+ 183
Макрометоды 110 сл.
Марганец
обнаружение 229 сл., 264
окисление — восстановление 223, 229 сл.
отделение 275
сульфид, осаждение 252
Маскировка
мешающих ионов 81, 83, 133
окрашивания пламени 118
Медь
ацетат + бензидин
обнаружение $C_2O_4^{2-}$ 407
— SO_3^{2-} 390
ацетилацетонат 80
восстановление 285
— Hg^{2+} 287
иодид, обнаружение Hg^{2+} 286
маскировка 133
обнаружение 287 сл., 314
— в сплавах 449
— следов 448
реакции с I^- 357
соли
обнаружение As^{III} 292
— I^- 357
— $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 362
— SCN^- 361
— $S_2O_3^{2-}$ 363
сульфат, обнаружение CN^- 359
сульфид, осаждение и растворение 314
Межионные силы 33 сл.
Менделеева периодический закон 147 сл.
Меркаптобензимидазол, обнаружение Cd^{2+} 291
8-Меркаптохинолин 256
Металлооловянная кислота, удаление PO_4^{3-} 272

Металлы
обнаружение 429 сл., 439
окислительно-восстановительные свойства 83
растворение 435
Метастаннаты 278
Метиленовый голубой, обнаружение S^{2-} 371
Метиловый красный 134
Метиловый оранжевый 134
Метиловый фиолетовый 134, 258
обнаружение Sb^V 297
Метилфлуорон, обнаружение Sb^{III} 297
Микрокристаллические реакции 116
бериллия 224
калия 172, 186
кальция 195
кобальта 236
магния 177
мышьяка (V) 294
натрия 177
роданида 361
уранила 248
цинка 240
Микрометоды 110, 112
Микропипетка 434
Микропримеси, обнаружение 445
Микроскоп 115, 144
Микрофильтрование 110 сл.
Минимум открываемый 127, 130
Молибдат
обнаружение 409 сл.
осаждение 419
свойства 409
Молибден
восстановление 410
обнаружение в стали 450
Мочевина, разложение NO_2^- 368
Мышьяк
перегонка 416
пятивалентный
восстановление 294, 296
обнаружение 293 сл., 317
— с As^{III} 294, 320
трехвалентный
обнаружение 292
— с As^V 294, 320
окисление 285
Мышьяковая кислота, осаждение висмута 292

Нагревание веществ 117, 430
Натрия
азид, разложение NO_2^- 368
ацетат, действие на катионы III группы 222
висмутат, окисление Cr^{III} 223, 229
гексанитрокобальтат (III)
действие на катионы I группы 159, 165
обнаружение Cs^+ 174
— K^+ 170
— Rb^+ 173
гидротартрат
действие на катионы I группы 159, 164
обнаружение Cs^+ 174

Натрий
гидротартрат
обнаружение K^+ 170
— Rb^+ 173
гидрофосфат
действие на катионы I группы 163
— — — II группы 190
— — — III группы 221
— — — IV группы 279
обнаружение Mg^{2+} 177
диэтилдитиокарбамат 258
карбонат
действие на катионы I группы 162
— — — II группы 190
— — — III группы 220
— — — IV группы 279
— — — V группы 322
— — соли аммония 169
нитрит + $Bi(NO_3)_3$ обнаружение Cs^+ и Rb^+ 173
нитрит + $Pb(NO_3)_2$ + $Cu(NO_3)_2$, обнаружение K^+ 172, 186
нитропрусид
обнаружение H_2S 424
— S^{2-} 371
— SO_3^{2-} 390
обнаружение 163, 176 сл., 180, 182 сл., 186, 188, 208
перекись, окисление Cr^{III} 229
родизонат
обнаружение Ba^{2+} 196
— Ca^{2+} 196
— Pb^{2+} 326, 446
— Sr^{2+} 197
соли, обнаружение UO_2^{2+} 241
станнит, восстановление Bi^{3+} 291
тетраборат 47, 117
тетрафенилборат, обнаружение K^+ 173
действие на катионы IV группы 285
α-Нафтиламин
обнаружение $C_2O_4^{4-}$ 407
— $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 363
1,5-Нафтилендиамин, обнаружение $S_2O_3^{2-}$ 393
2-Нафтол-(1-азо-2^1)-4^1-хлорфенол-6^1-сульфонат натрия см. Магнезон
β-Нафтохинолин, обнаружение Cd^{2+} 291
Нейтрализация 51
Неметаллы
обнаружение 429, 439
окислительно-восстановительные свойства 87
Несслера реактив на аммоний 136, 167
Никель
диметилглиоксимат 236
обнаружение 236 сл., 266
окисление 223
отделение 263
сульфид, осаждение 219, 252, 275
Нитрат
восстановление 170, 347, 364
обнаружение 363 сл., 385, 426
отделение 385, 426
свойства 363
тройной (Na, Pb, Cu), реактив на K^+ 172
Нитрит
восстановление 347, 366
обнаружение 366 сл., 385, 426
окисление 347
отделение 368, 385, 426
свойства 366
Нитритон А и Б, обнаружение NO_2^- 369
n-Нитробензолазорезорцин, обнаружение Mg^{2+} 179
α-Нитрозо-β-нафтол 255
Нитрозофенилгидроксиламин см. Купферрон
Нитрон 259
Нитхромазо 259

Окисление 84
Окисления — восстановления реакции 84 сл., 99
направление 91 сл.
составление уравнений 88
Окислители
действие на анионы I группы 347
— — — II группы 388
— — катионы II группы 189
— — — III группы 223
— — — IV группы 285
— — — V группы 322
обнаружение 433
Окислительно-восстановительная цепь 91
Окрашивание бесцветного пламени 108, 117 сл., 430, 440
барием 202, 430
бором 402, 430
висмутом 430
калием 172, 186, 430
кальцием 197, 430
литием 176
маскировка 118
медью 430
мышьяком 430
натрием 177, 186, 430
оловом 299, 430
рубидием 174
свинцом 430
стронцием 198, 430
сурьмой 430
цезием 174
Оксалат
обнаружение 406 сл., 425
свойства 406
Оксимная группа 79
Оксин см. 8-Оксихинолин
Оксисоединения, взаимодействие с ионами воды 52
8-Оксихинолин 79, 137, 256
обнаружение алюминия 227
— ванадата 408
— германия 300
— лития 175
— магния 179
— титана 227
— уранила 241
Олово
двухвалентное
восстановительные свойства 298
обнаружение 298 сл., 317, 320
— с Sn^{IV} 299
окисление 285
хлорид, восстановление ртути 286

Олово
металлическое, восстановление сурьмы 298
отделение 299
четырехвалентное
обнаружение 298, 320
— с Sn^{II} 299
хлорид + $NaNO_3$, обнаружение Rb^+ и Cs^+ 174
Ортофосфорная кислота 396
Осадки 65
осаждение 64 сл., 81
отделение 111, 141 сл.
промывание 144
растворимость 70
Осаждение 64 сл., 81
гидроокисей катионов III группы 252, 337
карбонатов катионов II группы 202 сл.
реакции 105
с коллектором 130
сероводородом 280
сопряженное см. Соосаждение
сульфидов 301 сл.
катионов III группы 249 сл., 337
— IV группы 281, 301, 310, 331
— V группы 331

Пептизатор 249
Пептизация 249
Перекись водорода
обнаружение Ti^{IV} 227
— VO_3^- 408
окислительно-восстановительные свойства 85 сл.
окислительное действие 223 сл., 229
Периодаты, окислительное действие 223
Перлы окрашенные 108, 117 сл., 431 сл. 441
Перманганат калия см. Калия перманганат
Персульфат, окислительное действие 223, 229
Перхлорат
восстановление 347
обнаружение 373 сл.
окислительное действие 223
Печь кольцевая 116, 456
Пипетки капиллярные 142
Пирамидон, обнаружение $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 363
Пламени окрашивание см. Окрашивание пламени
Пластинки для капельных реакций 113, 141
Платинохлористоводородная кислота, действие на катионы I группы 159, 165
Показатель концентрации ионов водорода см. pH
Полумикрометоды 110 сл.
Порошки, метод анализа растиранием 116
Посуда химическая 140 сл.
мытье 141
Потенциалы
ионизационные 85, 154 сл.
Потенциалы
ионные 158
окислительно-восстановительные 94, 99
влияние концентрации 99
вычисление 101 сл.
зависимость от pH 100
нормальные 94
Правила
Бертолле 26
Бертолле — Михайленко 27
обменного разложения 26
Предельная концентрация 126 сл.
Предельное отношение 129
Предельное разбавление 126 сл., 130
Признаки аналитические 104
Притяжение межионное 34
Проба средняя 429
Пробирки 141
для открытия аммиака 166
Произведение
активностей 43, 68
растворимость 67, 69
Промывалки 143
Пурпурин, обнаружение BO_3^{3-} 403
pH 41 сл., 46
определение 133 сл., 433, 441
регулирование 135

Равновесие
в буферных растворах 47
в водных растворах 23, 38, 43
комплексных соединений 75
в системах осадок — раствор 64
константы 31
химическое 30
Разбавление 45
закон 45
предельное 126 сл., 130
Растворение (анализируемых веществ) 82, 433 сл., 441
нерастворимых веществ 82, 437
Растворимость 67 сл., 156
произведение 67, 69
Растворители, влияние на свойства растворенного вещества 61
Растворы
буферные 47 сл., 135
ионная сила 37
коллоидные 248
концентрированные 66
насыщенные 66
ненасыщенные 66
пересыщенные 66
разбавленные 66
реальные 35
Радиоактивность 130
Реактив(ы) 21, 136 сл.
групповые 137, 146 сл.
на анионы 342
на катионы II группы 146, 189
— — III группы 146
— — IV группы 146, 276, 301
— — V группы 147, 321
избирательные 137
классификация 136
концентрация 137
набор 113

Реактив(ы)
обнаружение следов хлоридов 467
органические 255 сл.
селективные 137
специфические 126, 137
техника пользования 138
чувствительность максимальная 129
Чугаева 136, 236
Реакция(и)
аналитические 106, 157
гидролиза 51 сл.
диспропорционирования 85
дробные 144
иод-азидная 440
ионного обмена 106, 124
капельные см. Капельные реакции
каталитические 125, 324
качественные 21
комплексообразования 71 сл.
константы равновесия 31
между газами 105
— твердыми веществами 105
микрокристаллоскопические см. Микрокристаллоскопические реакции
мокрым путем 108
направление 26
нейтрализации 51
ненадежные 129
необратимые 24 сл.
обменные 27
обнаружения 106
обратимые 24 сл.
общие 106
окисления — восстановления 84, 92
окрашивание пламени см. Окрашивание пламени
осаждения 85, 105
открытия 106
прямые и обратные 24
разделения 106
распознавания ионов 106
самоокисления — самовосстановления 85
скорость 29
составление уравнений 88
специфичные 126, 145
сухим путем 108
химические 104
цветные 256, 259
частные 106
чувствительность 126, 128, 130 сл.
повышение 130
понижение 132
Рейнеке соль 287
Родамин Б 258
Роданид
обнаружение 359 сл., 440, 457
окисление 347
свойства 359
Роданистоводородная кислота, восстановление — окисление 359
Ртуть
восстановление 286 сл.
закисная 324
обнаружение 286, 311 сл., 324, 329
отделение 311
соли, обнаружение I^- 357
хлорид, обнаружение $S_2O_3^{2-}$ 392
Рубеановодородная кислота 258
обнаружение меди 289
Рубидий 159
обнаружение 163, 173 сл., 181
отделение от K^+ 174
хлороплатинат 166

Салицилальдоксим, обнаружение Cu^{2+} 289
Самоокисление — самовосстановление (диспропорционирование) 85
«Свидетель» — раствор 135
Свинец
двуокись, окислительное действие 223, 229
обнаружение 311, 325 сл., 328
— следов 445
осаждение 311, 314
отделение 328
соли, обнаружение I^- 357
самоосаждение с $BaSO_4$ 201
сульфид 311
Связь химическая 80
гибридизация 73
Сегнетова соль 195
Серебро
аммиакат, обнаружение Mn^{2+} 231
восстановление 323
нитрат
обнаружение As^{III} 292 сл.
— Br^- 355
— Cl^- 352 сл.
— I^- 357
— SCN^- 359
обнаружение 322 сл., 328 сл.
— каталитическое 324
отделение 328
соли
действие на анионы 345 сл., 386
растворимость 376
Серная кислота
действие на анионы I группы 345
— — — II группы 387
— — испытуемое вещество 432, 441
— — катионы II группы 192
— — — V группы 322
обнаружение Ca^{2+} 195
— Rb^+ 326, 445
— Sr^{2+} 197
Сернистая кислота
восстановление 389
действие H_2SO_4 387
окисление 388
Сероводород
восстановительное действие 369
групповой реактив 146, 301
действие на катионы IV группы 280
— — — V группы 322
обнаружение 424
— Cd^{2+} 289
— Ge^{IV} 300
— MoO_4^{2-} 410
— VO_3^- 409
— WO_4^{2-} 411
— Zn^{2+} 238
получение 112, 144
Сероводородный метод анализа 107, 330

Серы двуокись, обнаружение 424
Сетка асбестированная 140
Силикат-ионы
обнаружение 403 сл., 421, 425
— MoO_4^{2-} 409
отделение 421
свойства 403
Силикаты, анализ 451 сл.
Синтез 17
Система элементов периодическая 148 сл.
Сифон солевой 91
Склянки для реактивов 138
Следы 445
Смолы ионообменные 124
Соли
гидролизующиеся 51 сл.
идентифицирование 429, 440
растворение 434
Сольватация 24
Сольваты 24, 40
Сольволиз 59
Соляная кислота см. Хлористоводородная кислота
Соосадители 130 сл.
Соосаждение 130
Спектр 119
Спектрографы 118
Спектроскопы 118
Специфичность реакций 126, 145
Сплавление веществ 117
Сплавы
анализ 448 сл.
растворение 436
Средство к электрону 85
Сталь, анализ 448 сл.
Станнаты 278
Стекла предметное и часовое 113
Стильбазо 257
Стронций
обнаружение 197 сл., 200, 210
осаждение 208
отделение 210
хлорид, обнаружение SO_3^{2-} 390
Сублимат 430
Сульфаминовая кислота, разложение NO_2^- 368
Сульфат-ион
обнаружение 393 сл., 421, 425, 442, 457
— Pb^{2+} 326
отделение 421
свойства 394
Сульфаты
перевод в карбонаты 212 сл.
растворимость 156
Сульфид-ионы
обнаружение 369 сл., 418, 425, 440, 457
окисление 347
отделение 384
осаждение 301 сл.
— катионов III группы 218, 249 сл., 270 сл. 332, 337
— — IV группы 301, 331, 336 сл.
— — V группы 328, 340
Сульфиды
растворимость 156
свойства 369
Сульфит-ионы, обнаружение 388 сл., 418
Сульфиты, свойства 388
Сульфоновая группа 79
Сурик, окислительное действие 229
Сурьма
пятивалентная
восстановление 297
обнаружение 297, 317, 320
— с Sb^{III} 297
трехвалентная
обнаружение 296, 317, 320
— с Sb^V 285
хлориды, гидролиз 297

Тананаева дробного анализа метод 144
Таннин, осаждение алюминия 261
Тетрабромфлюоресцеин 355
п-Тетраметилдиаминодифенилметан, обнаружение Pb^{2+} 328
1,2,5,8-Тетраоксиантрахинон см. Хинализарин
Тигли 113
фильтровальные 113, 141
Тимоловый синий 134
Тиоангидриды 277
гидролиз 53
Тиоацетамид, обнаружение Bi^{3+} 292
Тиокислоты 277
Тиосерная кислота, действие H_2SO_4 387
Тиосоли 277
разложение 316
Тиосульфат
обнаружение 391 сл., 418, 426, 440
— в присутствии SO_4^{2-} 393
окисление 391
разложение 81
свойства 391
Тиоцианат см. Роданид
Титан
восстановление 227
обнаружение 224, 227 сл., 449
окисление 227
отделение 262
реакции окисления — восстановления 227
о-Толидин, обнаружение Cu^{2+} 289
о-Толуидин, обнаружение $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 363
м-Толуилендиамин, обнаружение $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 363
Торий
обнаружение 241
нитрат, обнаружение $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 362
Торон
обнаружение Be^{2+} 224, 241
— Li^+ 174, 241
— Th^{IV}, UO_2^{2+}, Zr^{IV} 241
Трилон Б 131
Триметилфениламмоний иодистый, обнаружение Bi^{3+} 292
Турнбулева синь 72, 363

Угольная кислота, действие H_2SO_4 387
Ультрамикрохимический метод 111 сл.
Уран
восстановление 241
перекись 223
соосаждение с железом 131

Уранил
ацетат
обнаружение Li^+ 174
— Na^+ 177
восстановление 241
обнаружение 241 сл.
отделение 262
Уротропин 170

Феллингова жидкость 285
о-Фенантролин 259
реакция с Fe^{2+} 234, 362
Фениларсоновая кислота 257
обнаружение Bi^{3+} 292
— Zr^{IV} 241, 262
п-Фенилендиамин, обнаружение окислов азота 424
Феноловый красный 134
Фенолфталеин 134
Ферро-дипиридилиодид, обнаружение Cd^{2+} 290
Фильтрование 141, 143 сл.
Фильтры 141, 193
Флюоресцеин
обнаружение Br^- 355
— Br_2 373
Флюоресценция 109
Фосфат-ионы
действие на катионы II группы 341
обнаружение 271, 396 сл., 409 сл., 416, 424 сл.
— MoO_4^{2-} 409
— Zr^{IV} 240
осаждение 273, 275, 411
отделение 272 сл., 417
свойства 396
Фосфаты, растворение 275
Фосфорная кислота, обнаружение следов железа в ней 446
Фосфорномолибденовая кислота 398
обнаружение Sb^{III} 296
— Sn^{II} 298
Франций 159
обнаружение 181
Фторид
действие на катионы II группы 194
обнаружение 405 сл., 457
свойства 405
Фуксинсернистая кислота, обнаружение Br^- 354

Хелатные соединения 72, 80
Хинализарин 258
обнаружение Ge^{IV} 300
— BO_3^{3-} 403
— Be^{2+} 224
Хинальдиновая кислота, обнаружение Cd^{2+} 291
Хлор, окислительное действие 223
Хлорангидриды 350
Хлорат
восстановление 347
обнаружение 372 сл.
окислительное действие 223
свойства 372
Хлорид
обнаружение 350 сл., 425, 447
Хлорид
обнаружение Ag^+ 322
— Hg^+ 324
— Pb^{2+} 325
окисление 347, 351
отделение 384
свойства 350
Хлористоводородная кислота
групповой реактив 146, 276
действие на катионы V группы 276, 321 сл., 329, 331, 340
обнаружение Ag^+ 322
— Hg^+ 324
— Pb^{2+} 325
— S^{2+} 370
окисление 351
Хлорная вода
окисление Cr^{III} 223, 227 сл.
— HBr и Br^- 354, 377
— I^- 355, 377
с NaOH, обнаружение Ni^{2+} 237
Хлорная кислота 373
Хром
ацетилацетонат 80
обнаружение 227 сл., 264
окисление 223, 227 сл.
перекись 400
Хромат
действие на катионы II группы 190
обнаружение 270, 399, 425
свойства 399
Хроматограмма 121 сл.
Хроматографический метод 120 сл.
Хроматография
адсорбционная 122
бумажная 123
газожидкостная 124
ионообменная 124
осадочная 125
распределительная 122
Хроматы, разложение 266
Хромовая кислота 399
действие H_2SO_4 387
Хромовая смесь 399
Хромотроп, обнаружение BO_3^{3-} 403

Царская водка 309, 363 сл.
Цезий 159
маскировка 133
обнаружение 163, 174, 181
хлороплатинат 166
Центрифугат, отделение 143
Центрифуги 141, 144
Центрифугирование 144
Цианид
взаимодействие с ионами воды 53
обнаружение 358 сл., 457
окисление 347, 358
свойства 358
Цианистоводородная кислота, окисление 358
Цинк
восстановление As 294
— NO_2^- 364, 368
— NO_3^- 368
обнаружение 238 сл., 264, 270
отделение 270

Цинк
сульфид, осаждение 252 сл., 275
уранилацетат 174
Цинкаты, разло[illegible]
Цинхонин, обна[illegible] 292
Цирконий
нитрат
обнаружение F^- 405
— PO_3^{3-} 272
обнаружение 240 сл., 262
отделение 241, 262
перекись 223
Цитрамин 134

Чашка фарфоровая 113
Чувствительность реакций 126, 128, 130 сл.
Чугаева реактив 136, 236
Чугун, анализ 448

Шпатели 139

Щавелевая кислота 406
Щелочность растворов 41

Экстрагирование (Экстракция) 131
Электрод водородный, нормальный 94
Э[illegible]ая сила 92, 95
Э[illegible]ая диссоциация 26
[illegible]ы 39
[illegible]плексов 81
[illegible] 35, 43, 59
степень 44 сл.
теория 107
Электролиты 32
амфотерные 59
ионная сила 36 сл.
произведение растворимости 67, 69
растворимость 69 сл.
сильные 32
слабые 32
— равновесия в растворах 43
— степень диссоциации 46
теория Дебая — Хюккеля 34
Электросродство 158
Электростатическая характеристика ионов 158
Элементы
обнаружение 104 сл., 439
периодическая система 148
Эозин 355
Этилендиаминтетрауксусная кислота, двунатриевая соль (Трилон Б, Комплексон III) 131
Эффект
аналитический 129
солевой 71

Анатолий Павлович Крешков

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга первая (издание третье)

Издательство „Химия“, М., 1970 г.
472 с. УДК 543 (075.8)

Редактор *Л. Н. Овсянникова*
Технический редактор *В. В. Коган*
Корректор *А. С. Губенко*

Т-10397. Подписано к печати 15/IX 1970 г. Формат бумаги 70×108$^{1}/_{16}$.
30 печ. л., включая вкладку; 42 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 39,24.
Тираж 80 000 экз. Типогр. бум. № 2. Цена 1 р. 56 к. Тем. пл.
1970 г., № 15. Зак. № 696.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Ленинград,
Измайловский проспект, 29.