



УЧЕБНОЕ
ПОСОБИЕ

ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ
ВЕЩЕСТВ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2002

Министерство образования РФ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ"

Химическая идентификация веществ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"
2002

УДК 543

ББК 24.4

Х

Авторы: В. Ф. Иванов, В. В. Гусаров, В. Л. Столярова, О. А. Лебедев.

Химическая идентификация веществ: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2002. 86 с.

ISBN 5-7629-0473-3

Содержит общие теоретические основы методов исследования химического состава веществ. Приведены общие принципы дробного анализа и систематического анализа веществ. Даны основы химического и физико-химического определения количественного состава вещества.

Предназначено для бакалавров направлений 550200, 550400, 550700, 551100, 551300, 551500, 552500, 553100, 553400 и подготовки дипломированных специалистов по направлениям 654200, 654300, 653700, 653900, 656600, 654100.

Рецензенты: кафедра общей и неорганической химии СПбГТУ; канд. хим. наук доц. И. А. Зверева (СПбГУ).

Утверждено

редакционно-издательским советом университета

в качестве учебного пособия

Редактор И. Б. Сенишева

ЛР № 020617 от 24.06.

Подписано к печати . . . 2002 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Гран. "Таймс". Усл. печ. л. . . Уч.-изд. л. . .

Тираж 850 экз. Заказ . . .

Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"

198376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

ВВЕДЕНИЕ

В настоящем учебном пособии рассматриваются некоторые общие принципы химической идентификации и количественного анализа веществ на основе изученных ранее закономерностей химических процессов и свойств неорганических веществ.

Прежде всего, следует рассмотреть понятия: "*идентификация веществ*" и "*аналитический сигнал*". В практической деятельности часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) компонентов, составляющих то или иное вещество, а также определение количественной оценки (измерения) его элементного состава.

Для определения компонентов (качественный анализ) и их содержания (количественный анализ) используют химические методы анализа, физико-химические методы анализа и физические методы анализа. Практически все эти методы основаны на измерении каких-либо свойств веществ от их состава. Необходимо найти уравнение связи между свойством (аналитическим сигналом) и составом вещества, т. е. провести качественный анализ и идентифицировать вещество, разработать способы регистрации аналитических сигналов, устранить помехи со стороны других компонентов.

Измеренную величину аналитического сигнала используют для вычисления количества компонента или его концентрации в веществе, т. е. проводят количественный анализ вещества. Качественный анализ вещества всегда предшествует количественному. Анализ неизвестного вещества проводят в определенной последовательности, при которой то или иное вещество идентифицируют после обнаружения и удаления мешающих анализу других веществ, т. е. применяют не только реакции обнаружения веществ, но и реакции отделения их друг от друга.

Химическую реакцию, сопровождающуюся аналитическим признаком (или аналитическим сигналом), по которому можно судить о наличии определяемого вещества, называют *аналитической реакцией*. Качественные аналитические реакции проводят, добавляя к раствору анализируемого вещества другие вещества, называемые *реагентами*. Аналитические реакции могут протекать между жидкими, твердыми и газообразными веществами.

Практически все известные типы химических реакций (реакции осаждения, нейтрализации, окисления-восстановления,

комплексообразования и т. д.) используют в химическом анализе для обнаружения ионов. Однако не всякая известная из курса неорганической химии реакция на катионы или анионы может быть пригодна для аналитических целей. Аналитическая реакция должна удовлетворять ряду требований, из которых важнейшими являются следующие: реакция должна сопровождаться аналитическим признаком (сигналом) и обладать низким пределом обнаружения. *Аналитический признак* – визуально наблюдаемое или инструментально фиксируемое изменение свойств веществ, вступающих в аналитические реакции.

К аналитическим признакам относят следующие:

1. Образование (или растворение) осадка с определенными свойствами – цветом, растворимостью в определенных растворителях, формой кристалла. Это может быть образование осадка типичной кристаллической формы, характерного цвета или вида (например, белый творожистый осадок AgCl).

2. Получение при действии реактива окрашенного растворимого соединения (например, $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – синий аммиакат меди).

В современном качественном анализе обычно применяют реакции обнаружения ионов с пределом обнаружения 0.1 мкг (10^{-7} г в 1 мл раствора). Снизить предел обнаружения в химическом анализе можно различными приемами: капельной реакцией на фильтровальной бумаге или на фарфоровой пластинке, применением органических реагентов, экстракцией и др. Химические реакции можно подразделить на реакции общие, групповые, селективные и специфичные.

Общие реакции – реакции, аналитические сигналы которых одинаковы для многих ионов. (Применяемый реагент также называют общим).

Групповые реакции – частный случай общих реакций, используемых в конкретных условиях для выделения определенной группы ионов, обладающих близкими свойствами. Общие и групповые реакции применяют для выделения и разделения ионов сложной смеси.

Селективными, или *избирательными* называют реакции, позволяющие в смеси ионов обнаруживать ограниченное число катионов или анионов.

Специфическими называют аналитические реакции, аналитический

эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов. Таких реакций крайне мало. Например, ионы аммония можно обнаружить в смеси ионов, действуя на анализируемые образцы избытком раствора щелочи: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} \xrightarrow{\text{нагревание}} \text{NH}_3\uparrow + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Выделяющийся аммиак легко обнаружить по изменению цвета индикаторной бумаги или органолептически (по запаху).

Так как свойства вещества зависят от его чистоты, необходимо кратко остановиться на этом вопросе.

Элементное вещество или соединение содержит основной компонент и примеси (посторонние вещества). Если примеси содержатся в очень малых количествах, то их называют "следами". Термины их определяющие, отвечают молярным долям в процентах: $10^{-3} \dots 10^{-1}$ – "следы", $10^{-6} \dots 10^{-3}$ – "микроследы", $10^{-9} \dots 10^{-6}$ – "ультрамикроследы", менее 10^{-9} – "субмикроследы".

Вещество называется *высокочистым* при содержании примесей не более $10^{-4} \dots 10^{-3}$ мол. % и *особо чистым* (ультрачистым) при содержании примесей ниже 10^{-7} мол. % .

Имеется и другое определение особо чистых веществ, согласно которому они содержат примеси в таких количествах, которые не влияют на основные специфические свойства каждого из этих веществ. Так, согласно данному определению, особо чистые редкоземельные металлы содержат примесей не более 10^{-1} мол. %, в то время как особо чистый (полупроводниковый) германий – не более 10^{-7} мол. %. Для использования вещества имеет значение не любая примесь, а примеси, влияющие на свойства чистого вещества. Такие примеси называются *лимитирующими* или *контролирующими* примесями.

Следует отметить, что определение степени чистоты часто зависит от наименьшей суммарной концентрации примесей, которую удается обнаружить. Например, спектрально-чистыми называют вещества, примеси в которых можно определить спектральными методами.

В нашей стране особо чистым веществам присваиваются определенные марки, которыми характеризуется число видов и логарифм массовой доли лимитирующих примесей (%). Например, марка ОСЧ 8-6 означает, что

вещество особой чистоты содержит 8 лимитирующих видов примесей, причем суммарная их концентрация не превышает 10^{-6} мас. %. При наличии органических примесей их обозначают индексом "ОП" и указывают десятичный логарифм их массовой доли. Например, марка ОП-5-ОСЧ означает, что суммарное содержание органических примесей не превышает 10^{-5} мас. %.

Следовательно, чистота вещества – химическое качество вещества, характеризуемое его химической однородностью, которая определяется примесным составом.

Химическая идентификация сложных веществ состоит из следующих этапов.

1. Отбор пробы для анализа. Средний состав пробы должен соответствовать среднему составу всей партии анализируемого объекта.

2. Разложение пробы и переводение ее в раствор. Пробу растворяют в воде или обрабатывают кислотами, при необходимости анализируемый материал сплавляют с различными веществами.

3. Проведение химической реакции. На определяемый компонент пробы X воздействуют реагентом R, образуется продукт P:



Такая химическая реакция называется *аналитической реакцией*. Это важный этап анализа и его правильному выполнению должно быть уделено основное внимание.

4. Измерение какого-либо физического параметра (аналитического сигнала) продукта реакции, реагента или самого определяемого вещества.

Аналитический сигнал – визуально наблюдаемое, инструментально фиксируемое изменение свойств веществ (фазовое состояние, оптические и электрохимические параметры и т. д.). На основе этого измерения судят о компоненте или о содержании определяемого компонента в анализируемом материале.

Возможно три способа использования реакции $X + R \rightarrow P$. В связи с этим все химические методы идентификации можно разделить на три группы по типу получения аналитических сигналов для данной реакции.

В первой группе методов измеряют количество образовавшегося продукта реакции P; устанавливают массу продукта реакции взвешиванием

(гравиметрический анализ); измеряют интенсивность поглощения раствором Р (фотометрический анализ).

Вторая группа методов основана на измерении количества реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом Х (титриметрические методы анализа).

В третьей группе методов фиксируют изменения, происходящие с самим определяемым веществом (методы анализа газовой смеси).

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПОНЯТИЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1.1. Задачи и методы качественного химического полумикроанализа

Задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав вещества. Эта задача может быть решена с помощью различных методов – химических, физико-химических и физических. В химическом методе качественного анализа определяемый компонент с помощью химических реакций переводят в какое-либо химическое соединение, обладающее характерными свойствами. Вещество, вызывающее такое химическое превращение, называют *аналитическим реагентом*. В качественном химическом анализе находят применение только те реакции, которые сопровождаются каким-либо внешним эффектом – изменением окраски раствора, образованием или растворением осадка, выделением газообразных продуктов.

При анализе неорганических катионов чаще всего применяют реакции, происходящие в водных растворах между определяемыми ионами и реагентом. При этом по технике выполнения различают реакции в пробирке, капельные и микрокристаллоскопические реакции.

При проведении *реакций в пробирке* в неё вносят несколько капель реагирующих веществ и наблюдают внешний эффект реакции. При необходимости смесь перемешивают легким потряхиванием пробирки или стеклянной палочкой.

Капельные реакции чаще всего выполняют на фильтровальной бумаге, нанося на неё пипеткой исследуемый раствор и реагент по каплям в определенной последовательности. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

Микрорисалоскопические реакции проводят на предметном стекле и о присутствии искомого иона судят по форме образующихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом.

Проводя аналитическую реакцию, необходимо создавать определенные условия для её протекания, так как иначе результат реакции может оказаться недостоверным. Одним из важнейших условий выполнения реакций является надлежащая кислотность среды, которая должна быть создана в случае надобности. Другим важным условием является температура раствора – одни реакции выполняются при комнатной температуре или даже при охлаждении раствора, другие – только при нагревании.

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью, или пределом обнаружения (ПО). *Пределом обнаружения (чувствительностью)* называют такое наименьшее содержание определяемого иона, при котором его можно обнаружить с помощью данной реакции с достаточной достоверностью, т. е. с вероятностью, равной или стремящейся к единице. Различают концентрационный ПО (минимально определяемая концентрация – C_{\min} , г/мл) и массовый ПО (открываемый минимум – m_{\min} , мкг). Концентрационный и массовый пределы обнаружения связаны между собой соотношением

$$m_{\min} = C_{\min} \cdot V \cdot 10^6,$$

где V – объём раствора, мл.

Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньшее количество вещества она позволяет обнаружить, т. е. чем меньше её предел обнаружения.

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

Применяя специфические и высокоселективные реакции, можно обнаружить ионы так называемым *дробным методом*, т. е. непосредственно

в отдельных порциях исследуемого раствора независимо от содержания в нем других ионов. В этом случае не имеет значения порядок обнаружения отдельных компонентов смеси.

При невозможности определить ионы дробным методом (отсутствие специфических реакций) разрабатывают определенную последовательность реакций, представляющую собой *систематический анализ*. В этом случае к обнаружению каждого иона приступают после того, как все другие мешающие его определению ионы будут предварительно удалены из раствора. Таким образом, при систематическом анализе наряду с реакциями обнаружения отдельных ионов прибегают также к реакциям отделения их друг от друга, используя различия в растворимости соединений разделяемых ионов.

В зависимости от количества вещества, взятого для анализа, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды. В данном учебном пособии рассматривается процедура качественного химического *полумикроанализа*, для проведения которого достаточно 0.05-0.10 г твердого вещества или 2-5 мл раствора.

1.2. Разделение катионов на аналитические группы

При систематическом анализе катионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а целыми группами, пользуясь их одинаковым отношением к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*. Групповой реагент в общем случае должен удовлетворять следующим требованиям:

1. Групповой реагент должен осаждать отделяемые ионы практически полностью, т. е. их концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л.

2. Полученный после действия группового реагента осадок должен легко переводиться в раствор (растворяться в кислотах, растворах лигандов-комплексообразователей и т. д.).

3. Избыток группового реагента не должен мешать определению ионов, оставшихся в растворе.

Таким образом, в основу классификации катионов в аналитической химии положено различие в растворимости соединений, образуемых катионами с групповыми реагентами, позволяющие разделять отдельные

группы катионов. В настоящем пособии используется так называемая *сульфидная классификация*, по которой все катионы делятся на пять аналитических групп.

Согласно этой классификации, разделение начинают с выделения пятой аналитической группы действием хлористоводородной кислоты (групповой реагент), в результате чего образуется нерастворимый в кислотах осадок хлоридов серебра, свинца и ртути (I).

Групповым реагентом на четвертую аналитическую группу является сероводород, который пропускают через подкисленный (pH 0.5) раствор, содержащий катионы I – IV групп. При этом в осадке выпадают сульфиды меди, кадмия, висмута, ртути (II), сурьмы (III, V) и мышьяка (III, V), которые не растворяются в минеральных кислотах, но хорошо растворимы в HNO_3 (кроме HgS).

Катионы третьей аналитической группы выделяют из раствора действием сульфида аммония (групповой реагент) в присутствии аммонийной буферной смеси (pH 9). При этом образуются малорастворимые гидроксиды алюминия и хрома, а также сульфиды железа (II, III), кобальта, никеля, марганца и цинка, растворимые в разбавленных минеральных кислотах.

На оставшиеся в растворе катионы первой и второй групп действуют раствором карбоната аммония (групповой реагент) при pH около 9, в результате чего в осадок выпадают карбонаты катионов второй аналитической группы – кальция, стронция и бария, хорошо растворимые в кислотах, в том числе и уксусной.

После отделения карбонатов второй группы в растворе остаются катионы аммония, натрия калия и магния, относящиеся к первой аналитической группе и не имеющие группового реагента.

2. АНАЛИЗ КАТИОНОВ I И II АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

2.1. Общая характеристика катионов I и II аналитических групп

Катионы первой группы – NH_4^+ , Na^+ , K^+ являются катионами s^1 -элементов с электронной структурой благородного газа. Вследствие высокой полярности связи этих катионов с анионами, близкой к ионной,

большинство их солей растворимо в воде. Особенно важна для анализа растворимость в воде сульфидов, гидроксидов, карбонатов и хлоридов, что отличает первую группу катионов от всех остальных аналитических групп. Особое место занимает ион Mg^{2+} , который находится во второй группе периодической системы Д. И. Менделеева и является переходным между катионами I и катионами II аналитических групп. Со второй аналитической группой катионов ион магния объединяет, что его гидроксид $Mg(OH)_2$ и основной карбонат $Mg_2(OH)_2CO_3$ мало растворимы в воде. Однако в ходе систематического анализа катионы II группы осаждают действием карбоната аммония в присутствии аммония и в присутствии аммонийной буферной смеси (рН приблизительно 9). В этих условиях гидроксид и основной карбонат магния не образуются и ион Mg^{2+} полностью остается в растворе, что дает основание рассматривать его как катион I аналитической группы.

К II аналитической группе катионов откосятся ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Это s^2 -элементы второй группы периодической системы. Степень окисления у данных элементов постоянна и равна +2, они имеют устойчивые оболочки типа инертного газа. По сравнению с катионами s^1 -элементов их заряд больше, а радиусы меньше, что приводит к проявлению ими больших поляризующих свойств. Вследствие этого катионы кальция, стронция и бария дают ряд малорастворимых соединений с многозарядными анионами – сульфатами, карбонатами, фосфатами и оксалатами.

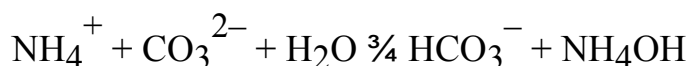
В ходе анализа катионы II аналитической группы должны быть отделены от катионов I, так как катионы II группы мешают определению магния. Наиболее приемлемо их осаждение в виде карбонатов ($IP \sim 10^{-9}$), что дает возможность практически полного отделения катионов второй группы от первой. При этом полученный осадок карбонатов легко растворяется даже в уксусной кислоте, а избыток осаждающих CO_3^{2-} -ионов может быть удален из раствора при его подкислении вследствие разложения угольной кислоты, чего невозможно достичь при использовании для осаждения сульфатных, оксалатных и фосфатных ионов.

Сульфиды катионов II аналитической группы хорошо растворимы в

воде, что отличает их от катионов III-V групп и используется при проведении систематического анализа по сульфидному методу.

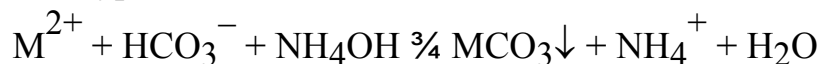
2.1.1. Действие группового реагента II аналитической группы

В качестве группового реагента второй аналитической группы применяют карбонат аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Осаждение проводят при значении $\text{pH} \sim 9$, обеспечивающем практически полное отделение катионов II группы от катионов I аналитической группы. Указанное значение pH устанавливается в растворе вследствие почти полного гидролиза избытка карбоната аммония:



Поэтому раствор карбоната аммония является, в сущности, смесью приблизительно эквимольных количеств слабого основания NH_4OH и его соли NH_4HCO_3 т. е. представляет собой аммонийную буферную смесь с $\text{pH} \sim 9$. При этом значении pH в осадок выпадают карбонаты кальция, стронция и бария, а ион Mg^{2+} остается в растворе.

Реакция, происходящая при осаждении катионов II группы карбонатом аммония, отвечает уравнению:



Таким образом, в растворе уменьшается концентрация гидроксида аммония, и накапливаются ионы NH_4^+ , что приводит к уменьшению отношения их концентрации. Вследствие этого, кислотность раствора повышается, и значение pH становится меньше 9, что приводит к неполному осаждению катионов II группы. Для предотвращения этого увеличивают буферную емкость раствора, добавляя к раствору группового реагента дополнительное количество аммонийной буферной смеси ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

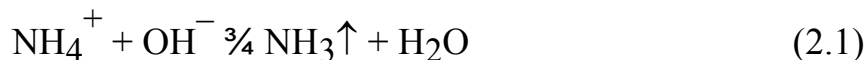
Осаждение карбонатов катионов II аналитической группы проводят из нагретого на водяной бане до 80-90 °С раствора.

2.2. Реакции обнаружения катионов I и II аналитических групп

Водные растворы всех катионов I и II групп бесцветны.

2.2.1. Реакции NH_4^+ ионов

1. **Реакция со щелочью.** Едкие щелочи (NaOH, KOH) выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



1-2 капли соли аммония вносят в пробирку, добавляют 3-4 капли раствора щелочи и слегка нагревают на водяной бане. Выделяющийся аммиак обнаруживают по запаху или по посинению лакмусовой или универсальной индикаторной бумаги. Реакция чувствительна, специфична и позволяет подробно обнаруживать ион аммония в присутствии катионов всех аналитических групп.

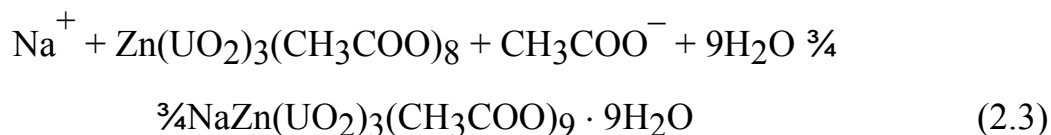
2. **Реакция с реактивом Несслера.** В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли аммония, 5 капель воды и прибавляют 2-3 капли реактива Несслера (раствор $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ в KOH). Образуется характерный красно-бурый осадок:



Проведению реакции мешают катионы других аналитических групп, образующие окрашенные осадки гидроксидов. Реакция очень чувствительная, однако, менее специфична, чем реакция со щелочью.

2.2.2. Реакции Na^+ -ионов

1. **Реакция с цинкуранилацетатом.** На предметное стекло помещают одну каплю раствора хлорида натрия и рядом одну каплю раствора цинкуранилацетата – $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$. Осторожно смешивают капли стеклянной палочкой и через 2-3 минуты рассматривают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов, которые представляют собой правильные октаэдры или тетраэдры желтоватого цвета:



Эта реакция специфична для ионов натрия – присутствие других катионов I и II аналитических групп не мешает его обнаружению. В случае присутствие большого количества катионов других групп целесообразно перед испытанием разбавить раствор в 2-3 раза водой.

2.2.3. Реакции K^+ -ионов

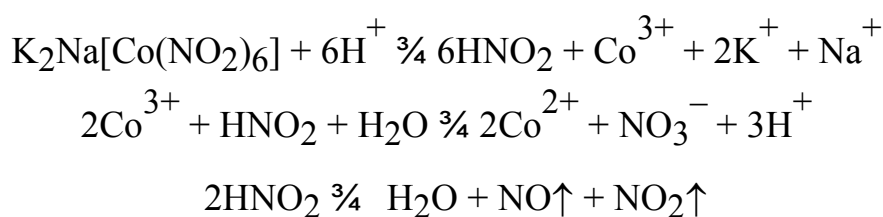
1. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия.

Гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок преимущественного состава $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



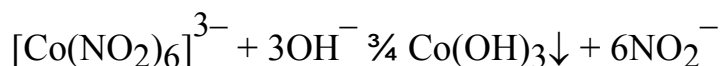
К 1-2 каплям раствора соли калия прибавляют 1-2 капли раствора кобальтинитрата натрия и, если осадок не выпадает, дают постоять 2-3 минуты. Образуется хорошо различимый осадок желтого цвета. Для проведения реакции следует использовать только свежеприготовленный раствор реагента (темно-желтого цвета). Реакция протекает в нейтральной или слабокислой ($pH = 4-5$) среде. При малой концентрации ионов K^+ рекомендуется реакцию смесь охладить под струей водопроводной воды и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Наличие после центрифугирования на дне пробирки желтого пятна осадка указывает на присутствие ионов калия.

В сильных кислотах осадок растворяется с образованием непрочной слабой азотистой кислоты, которая легко разлагается и одновременно восстанавливает Co^{3+} до Co^{2+} :



Поэтому к кислым растворам следует добавить несколько капель раствора ацетата натрия, связывающего протоны в слабую уксусную кислоту, в которой осадок не растворим. При этом образуется ацетатная буферная смесь, поддерживающая значение pH раствора в пределах 4-5.

Щелочная среда ($pH > 7$) также недопустима, так как при действии щелочей реагент разлагается и выпадает темно-бурый осадок гидроксида кобальта:



Из катионов I и II аналитических групп аналогичный желтый осадок

образует ион аммония, поэтому в присутствии NH_4^+ обнаружение K^+ проводят по следующей процедуре.

2. Обнаружение K^+ - ионов в присутствии ионов NH_4^+ . К 3-5 каплям раствора содержащего ионы калия и аммония прибавляют равный объем 40% раствора формальдегида и одну каплю фенолфталеина. Затем добавляют по каплям раствор Na_2CO_3 до появления устойчивой красной окраски индикатора ($\text{pH} > 10$). В этих условиях ионы аммония связываются в гексаметиленetetрамин (уротропин) и не мешают определению K^+ :



Если в результате реакции образуется осадок карбонатов и гидроксидов, раствор 1-2 минуты нагревают на водяной бане, осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают. Раствор подкисляют 2 М раствором CH_3COOH до исчезновения красной окраски и обнаруживают в нем K^+ по реакции (2.4).

2.2.4. Реакции Mg^{2+} -ионов

1. Реакция с гидрофосфатом натрия. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с солями магния в присутствии аммонийной буферной смеси белый кристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония:



Присутствие аммонийной буферной смеси ($\text{pH} \sim 9$) необходимо для предотвращения образования осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Для проведения реакции смешивают в пробирке по 1-2 капли раствора соли магния, хлорида и гидроксида аммония, а затем к полученной смеси добавляют 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия и наблюдают образование характерного белого кристаллического осадка.

Реакции мешают катионы II аналитической группы, образующие в этих условиях белые осадки фосфатов.

2. Микрорекристаллоскопическая реакция. Обнаружение Mg^{2+} микрорекристаллоскопическим методом проводят, используя реакцию (2.6).

Для этого на предметное стекло помещают одну каплю раствора с осадком, полученного в п.1, и рассматривают форму кристаллов (звездочки или дендриты) под микроскопом. Реакцию можно проводить непосредственно на предметном стекле, когда к капле раствора соли магния в аммонийном буфере добавляют одну каплю раствора гидрофосфата натрия.

2.2.5. Реакции Ba^{2+} -ионов

1. **Реакция с дихроматом калия.** Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образует с ионами бария желтый осадок $BaCrO_4$. В водном растворе дихромата имеется небольшое количество ионов CrO_4^{2-} , возникающих в результате равновесия:



При $pH = 4-5$ концентрация ионов CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы произведение растворимости для $BaCrO_4$ оказалось превышенным, и реакция протекает по уравнению:



Осадок $BaCrO_4$ растворим в сильных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте. Чтобы добиться полного осаждения хромата бария, к раствору следует добавить избыток ацетата натрия, который связывает выделяющиеся ионы водорода в слабую уксусную кислоту. При этом образуется ацетатная буферная смесь с $pH = 4-5$. В этих условиях ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} не образуют осадков хроматов и обнаружению Ba^{2+} не мешают. Реакция также используется для отделений катионов стронция и кальция от ионов бария.

Для проведения реакции в пробирку помещают 3-4 капли раствора соли бария, добавляют 3 капли раствора CH_3COONa и 3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Наблюдают образование желтого осадка.

2. **Реакция образования смешанных кристаллов.** К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют несколько капель раствора перманганата калия до образования устойчивой фиолетовой окраски. Затем приливают 10-12 капель 2 н раствора H_2SO_4 , несколько капель 3% раствора H_2O_2 до

обесцвечивания реакционной смеси и образовавшийся осадок отделяют на центрифуге. Цвет осадка розовый за счет образования смешанных кристаллов:



В отличие от Ba^{2+} ионы стронция смешанных кристаллов не образуют, и в результате реакции образуется белый осадок SrSO_4 . Осадок CaSO_4 вследствие значительной растворимости ($\text{ПР} = 2.5 \cdot 10^{-5}$) не выпадает.

2.2.6. Реакции Sr^{2+} -ионов

1. **Реакция с гипсовой водой.** Гипсовая вода (насыщенный раствор CaSO_4) образует с ионами стронция белый осадок SrSO_4 :

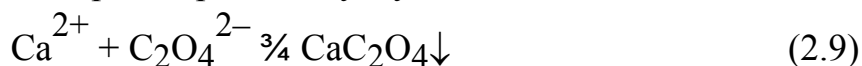


К 4-5 каплям раствора соли стронция добавляют столько же гипсовой воды и греют на водяной бане в течение 4-5 минут. Появление незначительной мути, а не обильного осадка, свидетельствует о присутствии в растворе ионов Sr^{2+} .

Ba^{2+} с гипсовой водой сразу образуют белый осадок, т.е. эта реакция может применяться для обнаружения ионов стронция только после отделения катионов бария.

2.2.7. Реакции Ca^{2+} -ионов.

1. **Реакция с оксалатом аммония.** Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с ионами кальция белый осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте:



В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли кальция (хлорид или нитрат) и добавляют столько же раствора оксалата аммония. Реакции мешает присутствие ионов бария и стронция, дающих аналогичные осадки.

2. **Микрокристаллоскопическая реакция.** На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли кальция, добавляют 1 каплю 2 н раствора H_2SO_4 и осторожно нагревают на плитке до появления белой каемки на

границе капли. Затем наблюдают под микроскопом образовавшиеся крупные кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ игольчатой формы. Реакции мешают присутствие ионов бария и стронция, поэтому их следует предварительно удалить из раствора.

2.3 Ход анализа катионов I и II аналитических групп

В описываемой процедуре анализа возможно присутствие всех катионов I и II аналитических групп. Исследуемый раствор может также содержать осадки растворимых в кислотах малорастворимых соединений, например, карбонатов, оксалатов, фосфатов, гидроксидов и др. Задача не содержит нерастворимых в кислотах сульфатов II группы.

Анализ начинают с предварительных испытаний: а) устанавливают с помощью универсальной индикаторной бумаги характер среды – кислая среда может указать на присутствие ионов аммония; б) наличие в задаче осадка указывает на возможное присутствие иона Mg^{2+} и катионов второй группы; в) осадок следует растворить, добавляя по каплям 2 М раствор CH_3COOH . Схема систематического хода анализа катионов I и II групп приведена на рис.1 и показывает последовательность проведения отдельных операций. Здесь и далее квадратными стрелками ($\square \rightarrow$) на схеме показаны реакции обнаружения катионов из отдельных порций раствора, цифра обозначает соответствующий номер реакции в пояснении к схеме.

Из отдельных порций анализируемого раствора дробно обнаруживают присутствие ионов аммония, калия и натрия (до добавления группового реагента II аналитической группы).

1. NH_4^+ -ион обнаруживают по реакциям со щелочью и реактивом Несслера – (2.1) и (2.2). Результатом реакции является посинение индикаторной бумаги (выделение NH_3) или образование красно-бурого осадка, что свидетельствует о присутствии иона аммония.

2. Обнаружение ионов K^+ целесообразно проводить по реакции с кобальтинитритом натрия (2.4), результатом которой является образование желтого осадка. В случае присутствия в смеси NH_4^+ -иона, который мешает определению ионов калия, реакцию следует проводить как описано в разделе

2.2.3, п.2.

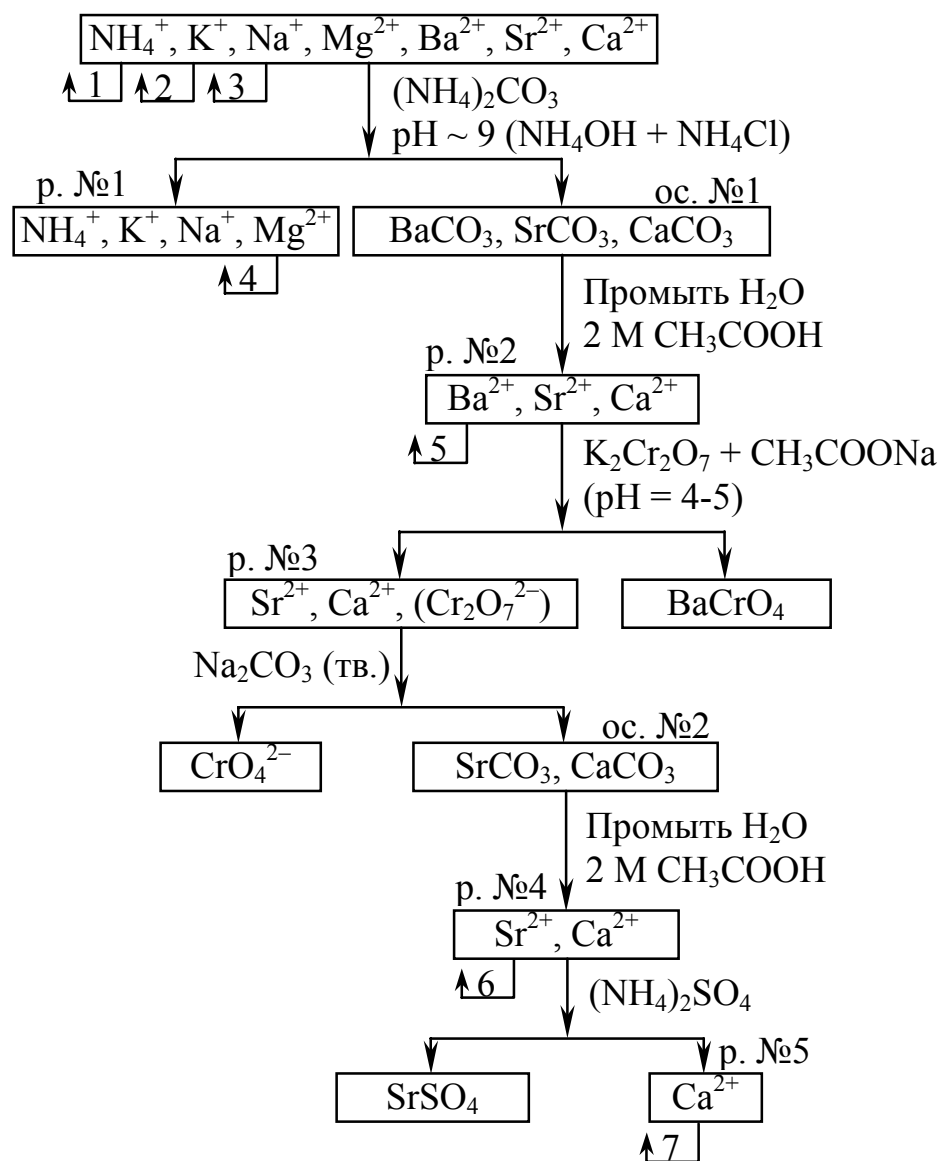


Рис.1. Схема систематического анализа катионов I и II аналитических групп

3. Реакция открытия иона Na^+ с цинкуранилацетатом (2.3) специфична и его обнаружению не мешает присутствие всех катионов I и II групп. Наличие октаэдрических и тетраэдрических кристаллов свидетельствует о присутствии ионов натрия.

Определение ионов Mg^{2+} невозможно в присутствии катионов II аналитической группы, поэтому их следует отделить действием группового реагента – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Для этого в пробирку помещают 15-20 капель задачи

и доводят реакцию среды до $\text{pH} \sim 9$, для чего прибавляют по 10 капель 2 М растворов NH_4OH и NH_4Cl . Затем к раствору прибавляют 10 капель раствора карбоната аммония, хорошо перемешивают и нагревают на водяной бане 1-2 минуты. Образовавшийся осадок центрифугируют (ос. №1) и, не отделяя его от раствора, проверяют полноту осаждения прибавлением одной капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Добившись полного осаждения катионов второй группы, раствор, содержащий катионы первой группы, сливают в чистую пробирку (р. №1) и определяют в нем по реакции (2.6) ион магния (п. 4).

4. К 2-3 каплям полученного раствора ($\text{pH} \sim 9$) прибавляют 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия и наблюдают образование белого осадка. Реакцию можно проводить микрокристаллоскопическим методом (см. раздел 2.2.4. п. 2).

Промытый водой осадок №1 карбонатов II группы растворяют при нагревании в 8-10 каплях 2 М раствора CH_3COOH (р. №2) и исследуют на присутствие ионов Ba^{2+} (п.5).

5. Для обнаружения Ba^{2+} к 1-2 каплям раствора №2 прибавляют по одной капле растворов ацетата натрия и дихромата калия. Образование желтого осадка указывает на присутствие ионов бария (реакция (2.7)). Если Ba^{2+} обнаружен, то прибавлением ко всему раствору №2 8-10 капель раствора CH_3COONa создают $\text{pH} = 4-5$, после чего добавляют по каплям раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до появления оранжево-желтой окраски раствора над осадком, свидетельствующей об избытке дихромат-иона и полноте осаждения бария. Затем реакционную смесь нагревают на водяной бане 1-2 минуты, осадок BaCrO_4 отделяют центрифугированием и отбрасывают. Удаление Ba^{2+} необходимо из-за его мешающего действия при обнаружении ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} .

Для удаления избытка дихромата калия к центрифугату (р. №3) добавляют твердый карбонат натрия до щелочной реакции. Содержимое пробирки 2-3 минуты нагревают на водяной бане, после чего выпавший осадок кар-

бонатов стронция и кальция (ос. №2) отделяют центрифугированием, промывают водой и растворяют в нескольких каплях 2 М раствора CH_3COOH (р. №4). Полученный раствор исследуют на присутствие ионов стронция (п.6).

6. К 1-2 каплям раствора №4 прибавляют 2-3 капли насыщенного раствора CaSO_4 (гипсовая вода) и нагревают на водяной бане. Появление через несколько минут белой мути указывает на присутствие ионов Sr^{2+} (реакция (2.8)). Если муть появляется сразу, то возможно неполное отделение ионов бария.

Если ион стронция присутствует, его осаждают из всего раствора прибавлением избытка (8-10 капель) раствора сульфата аммония. Полученную смесь нагревают на водяной бане – при этом образуется осадок SrSO_4 , тогда как Ca^{2+} , за счет образования комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ и большой величины ПР, остается в растворе. Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают, а в центрифугате (р. №5) открывают ион Ca^{2+} (п. 7).

7. Обнаружение ионов Ca^{2+} проводят по реакции (2.9): к 2-3 каплям раствора №5 прибавляют 4-5 капель раствора оксалата аммония и наблюдают образование белого осадка. Доказать присутствие ионов кальция можно также с помощью микрокристаллоскопической реакции.

3. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

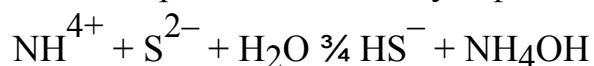
3.1. Общие реакции катионов III группы

Положение элементов, относящихся к III аналитической группе, в периодической системе Д. И. Менделеева (все они, за исключением алюминия, являются переходными металлами IV периода) предполагает и общность их свойств, отличающихся от свойств катионов I и II групп. Так, катионы третьей группы осаждаются из нейтрального и щелочного раствора сульфидом аммония в виде сульфидов и гидроксидов (ионы алюминия и хрома). Отличие катионов III аналитической группы от катионов IV и V аналитических групп состоит в том, что в отличие от последних они не осаждаются в виде сульфидов из сильноокислых растворов. Характернейшими

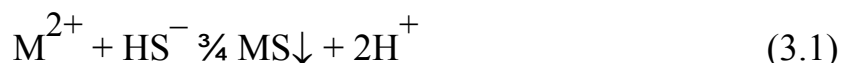
свойствами большинства катионов III группы является их способность образовывать комплексные соединения и склонность к реакциям окисления-восстановления.

3.1.1. Действие группового реагента III аналитической группы

Групповым реагентом на катионы III аналитической группы по сульфидной классификации является сульфид аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, осаждающий их в виде сульфидов и гидроксидов (Al^{3+} , Cr^{3+}) в слабощелочной среде ($\text{pH} \sim 9$, аммонийная буферная смесь). При этом значении pH достигается практически полное осаждение катионов третьей группы. Как и при действии карбоната аммония (групповой реагент II аналитической группы) значение $\text{pH} \sim 9$ устанавливается в растворе вследствие почти полного гидролиза избытка сульфида аммония:

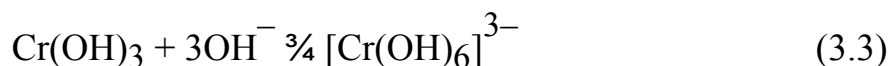
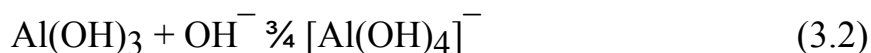


Поэтому раствор сульфида аммония является, в сущности, смесью приблизительно эквимольных количеств слабого основания NH_4OH и его соли NH_4HS , т. е. представляет собой аммонийную буферную смесь с $\text{pH} \sim 9$. Однако буферная емкость такого раствора мала и подкисление его за счет гидролиза катионов III группы и в результате реакции образования сульфидов приводит к резкому снижению величины pH раствора, что может явиться причиной неполного осаждения катионов:



Для увеличения буферной емкости и поддержания постоянного значения $\text{pH} \sim 9$ при анализе добавляют дополнительное количество аммонийной буферной смеси с эквимольным соотношением гидроксида и хлорида аммония.

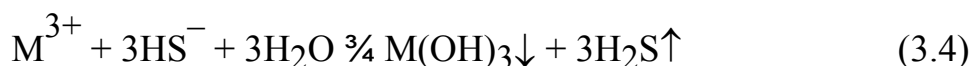
Следует отметить, что и сильнощелочная среда при осаждении катионов III аналитической группы недопустима, так как при этом может быть осажден ион магния (II группа), а амфотерные гидроксиды алюминия и хрома растворяются с образованием гидроксокомплексов:



Итак, при действии сульфида аммония в присутствии аммонийной буферной смеси (рН ~ 9) на катионы III аналитической группы образуются гидроксиды алюминия (белый) и хрома (зеленый), вследствие их малой растворимости, а также черные сульфиды железа (II, III), кобальта (II) и никеля (II), белый сульфид цинка и сульфид марганца (II) бледно-розового цвета. Катионы I и II аналитических групп при этих условиях не осаждаются и остаются в растворе.

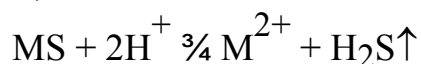
Для коагуляции коллоидных частиц сульфидов осаждение проводят при нагревании (80 – 90 °С); этому же способствует и присутствие хлорида аммония.

Образование сульфидов катионов III аналитической группы протекает по уравнению (3.1) а образование гидроксидов алюминия и хрома по реакции:

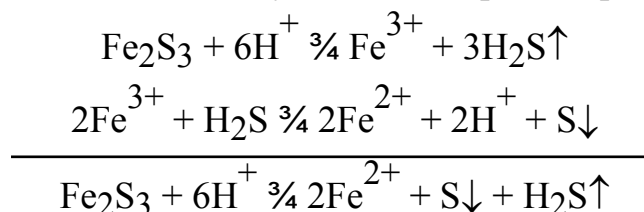


3.1.2. Растворение сульфидов катионов III группы в кислотах

Так как значения произведения растворимости (ПР) сульфидов катионов III группы сравнительно велики (от $2.5 \cdot 10^{-10}$ для MnS до $1.6 \cdot 10^{-24}$ для ZnS), они, в отличие от сульфидов катионов IV аналитической группы, легко растворяются в разбавленных минеральных кислотах (хлороводородной и серной):

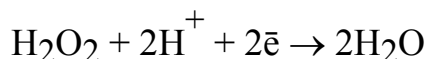
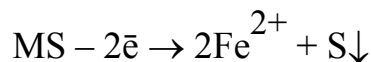
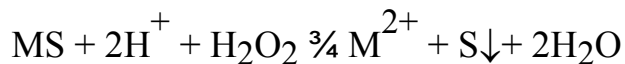


Растворение Fe_2S_3 осложняется окислительно-восстановительным процессом с образованием белой мути элементарной серы:

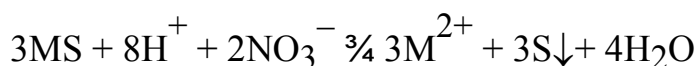


Сульфиды никеля и кобальта растворимы в кислотах только в свежесосажденном виде (α -NiS и α -CoS, для которых значения ПР равны $3.2 \cdot 10^{-19}$ и $4 \cdot 10^{-21}$ соответственно). Однако при стоянии в соприкосновении с маточным раствором они переходят в другие кристаллические формы –

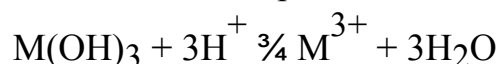
γ -NiS (PP = $2 \cdot 10^{-24}$) и γ -CoS (PP = $2 \cdot 10^{-25}$) нерастворимые в HCl и H₂SO₄. Их растворение достигается при совместном действии кислоты и какого-либо окислителя, например, пероксида водорода:



Так же действует и 6 M азотная кислота при нагревании (катализатор – кристаллик KNO₂);



Подобно сульфидам катионов III группы в разбавленных кислотах растворимы и гидроксиды алюминия и хрома:

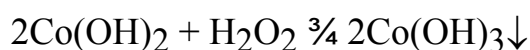
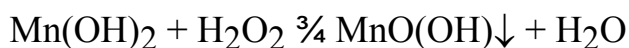
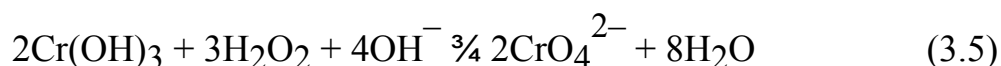


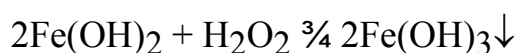
3.1.3. Действие щелочей на катионы III аналитической группы

1. При действии на катионы III аналитической группы стехиометрического количества KOH или NaOH образуются окрашенные в различные цвета осадки соответствующих гидроксидов: белые – Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Mn(OH)₂; зеленые – Cr(OH)₃, Fe(OH)₂, Ni(OH)₂; бурый – Fe(OH)₃; синий – Co(OH)Cl, переходящий при нагревании в розовый Co(OH)₂.

При действии избытка щелочей гидроксиды алюминия, хрома и цинка, обладающие амфотерными свойствами, растворяются с образованием соответствующих гидроксокомплексов см. реакции (3.2), (3.3); для цинка образуется $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

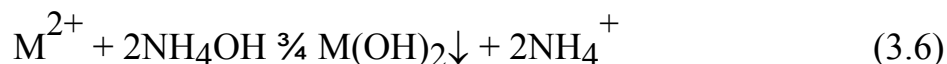
Гидроксиды хрома, марганца, кобальта и железа (II), обладающие восстановительными свойствами, в присутствии окислителей легко окисляются:





2. По отношению к действию гидроксида аммония (водный раствор аммиака) катионы III группы могут быть разделены на три подгруппы:

а) гидроксиды железа (II) и марганца (II) при действии гидроксида аммония осаждаются не полностью:



В присутствии солей аммония равновесие реакции (3.6) сдвинуто влево, что приводит, как и в случае гидроксида магния, к их полному растворению;

б) при действии гидроксида аммония на ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} образующиеся на первой стадии гидроксиды легко растворяются в избытке реагента с образованием комплексных ионов – аммиакатов:



Раствор аммиаката цинка бесцветен, кобальта имеет желтую окраску, никеля – голубую;

в) гидроксиды железа (III), алюминия и хрома (III) раствором аммиака осаждаются полностью и не растворяются в избытке реагента.

3.2. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы

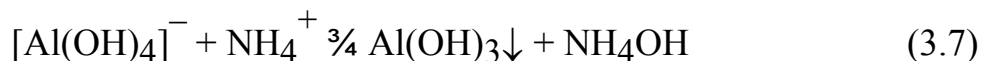
Напомним, что под реакциями обнаружения понимают такие химические реакции, которые сопровождаются различными внешними эффектами (образование и растворение осадков, возникновение и исчезновение окраски, выделение газообразных продуктов), позволяющими доказать наличие в исследуемом растворе тех или иных ионов.

3.2.1. Реакции Al^{3+} -ионов

Водные растворы солей алюминия бесцветны.

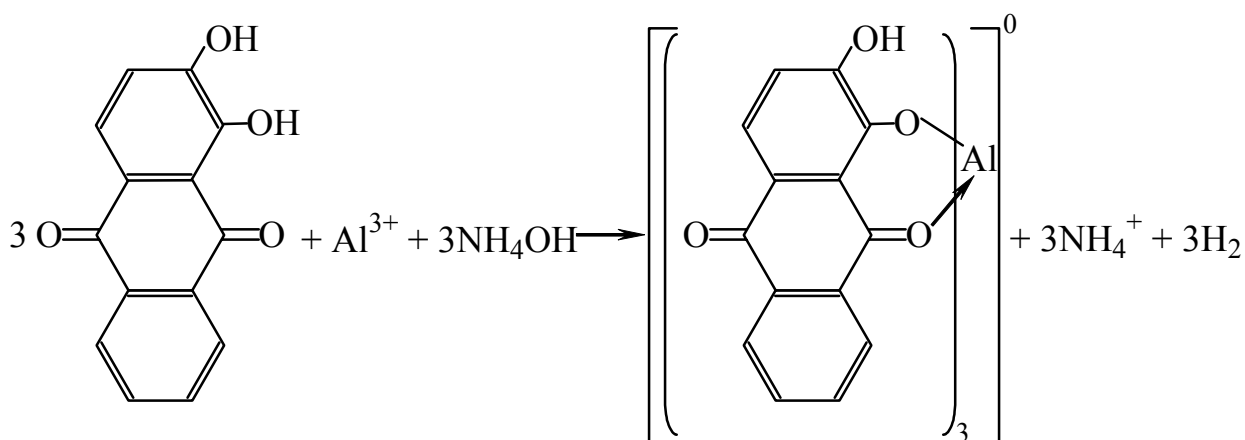
1. **Реакция образования гидроксида алюминия.** К 4-5 каплям раствора соли алюминия при перемешивании добавляют несколько капель 2 М раствора NaOH до полного растворения осадка гидроксида алюминия с образованием гидроксокомплекса по реакции (3.2). К полученному раствору прибавляют насыщенный раствор NH_4Cl до pH ~ 9 (по индикаторной бумаге) и нагревают на водяной бане. Выделяется осадок гидроксида алюминия в

виде белых студенистых хлопьев:



Течение реакции (3.7) может быть объяснено связыванием ионами аммония избыточных гидроксильных ионов в малодиссоциированные молекулы NH_4OH , которые с избытком хлорида аммония представляют аммонийную буферную смесь ($\text{pH} \sim 9$). При этом значении pH реакция останавливается на стадии образования осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ который устойчив в интервале $\text{pH} = 5-10$.

2. Капельная реакция с ализарином. На фильтровальную бумагу наносят одну каплю раствора соли алюминия. В центр пятна помещают 1-2 капли воды. На наружную границу полученного влажного пятна по окружности наносят несколько капель раствора ализарина, выдерживают над склянкой с концентрированным раствором аммиака и высушивают. При этом на фиолетовом фоне пятна по краям наблюдается красное окрашивание, связанное с образованием комплекса алюминия с ализарином:

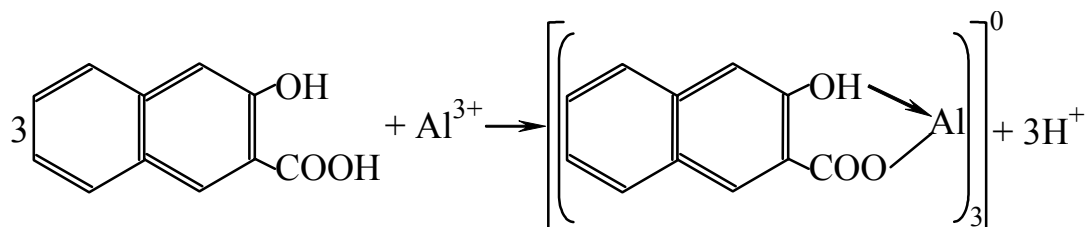


Фиолетовая окраска фона связана с окраской свободного ализарина в присутствии аммиака.

До нанесения капли раствора, содержащего алюминий, на фильтровальную бумагу наносят 1-2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для устранения мешающего действия Fe^{3+} и Cr^{3+} .

3. Люминесцентная реакция с 2,3-оксинафтойной кислотой. На фильтровальную бумагу, пропитанную 2,3-оксинафтойной кислотой и гексаметилентетрамином (уротропин), наносят каплю раствора соли аммония и помещают под ультрафиолетовое излучение ($\lambda = 254 \text{ нм}$). При этом

наблюдается голубое свечение пятна на зеленом фоне, которое связано с люминесценцией хелатного комплекса алюминия с 2,3-оксинафтойной кислотой:

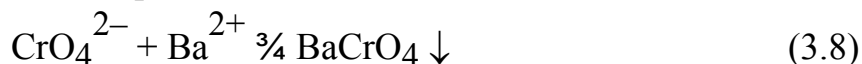


Аналогичное свечение дает борная кислота и ее соли. Мешающее действие оказывают ионы Fe^{3+} и Cr^{3+} , гасящие люминесценцию. В их присутствии целесообразно промывать пятно, поместив 1-2 капли воды в его центр. Вследствие радиального перемещения ионов алюминия к периферии образуется голубое светящееся кольцо по краю пятна.

3.2.2. Реакции Cr^{3+} -ионов.

Водные растворы солей хрома имеют зеленую или фиолетовую окраску.

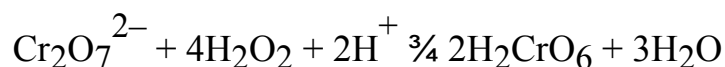
1. **Реакция образования хромат-иона.** Определение проводят в соответствии с реакциями (3.1) и (3.5). К 2-3 каплям раствора соли хрома (III) прибавляют 4-5 капель 2 М раствора NaOH , 5-6 капель 3% раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до образования желтой окраски реакционной смеси, что свидетельствует о наличии в растворе иона $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$. Для доказательства образования хромат-иона к полученному раствору добавляют несколько капель 6 М раствора уксусной кислоты до $\text{pH} = 4-5$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге), после чего осаждают раствором соли бария желтый осадок хромата бария:



Реакцию (3.8) применяют также для удаления хромат-ионов из реакционной смеси в систематическом анализе катионов III аналитической группы.

2. **Образование надхромовой кислоты.** Реакция используется для дробного обнаружения ионов Cr^{3+} в присутствии всех остальных катионов III группы. Для этого 2-3 капли раствора, содержащие ионы хрома (III),

подкисляют несколькими каплями 6 М азотной кислоты, прибавляют избыток (5-6 капель) раствора KMnO_4 и нагревают на водяной бане в течение 1-2 минут. Фиолетовая окраска раствора указывает на то, что взятого количества перманганата хватило для окисления всех имеющихся в растворе восстановителей (в том числе и Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). В противном случае следует добавить еще 1-2 капли раствора перманганата и повторить операцию. Добившись фиолетовой окраски, осадок образовавшегося диоксида марганца центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат охлаждают под водопроводной водой, прибавляют к нему 8-10 капель изоамилового спирта и несколько капель раствора пероксида водорода. При этом избыток перманганата восстанавливается до бесцветного иона Mn^{2+} , а ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ образуют надхромовую кислоту (H_2CrO_6), которая экстрагируется в органическую фазу, окрашивая слой спирта в синий цвет. В водном растворе надхромовая кислота неустойчива и быстро разлагается. Образование H_2CrO_6 протекает по реакции:



3.2.3. Реакции Fe^{3+} -ионов.

Водные растворы солей железа (III) имеют желтую окраску.

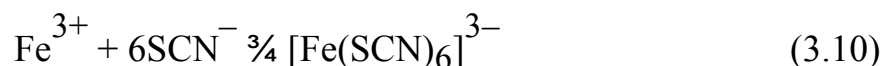
1. **Реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.** Гексацианоферрат железа (II) образует с ионами Fe^{3+} темно-синий осадок "берлинской лазури":



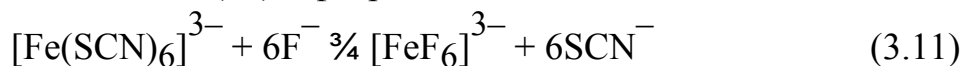
Реакция проводится в слабокислых или нейтральных растворах ($\text{pH} = 3-7$), строго специфична и позволяет детально обнаруживать ион Fe^{3+} в присутствии других катионов. Для ее осуществления смешивают несколько капель исследуемого раствора, одну каплю 2 М HCl и 1-2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2. **Реакция с SCN -ионами.** Роданид аммония (NH_4SCN) или калия (KSCN) дают с ионами Fe^{3+} комплексные соединения, окрашивающие раствор в

крово-красный цвет. В зависимости от соотношения $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{SCN}]$ могут образовываться комплексы различного состава, содержащие 1-6 роданид-ионов в качестве лигандов. При избытке реагентов образуется координационно насыщенный комплекс:



К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавляют 1-2 капли раствора роданида аммония или калия и наблюдают красное окрашивание. Если затем на полученный окрашенный раствор подействовать фторидом аммония (или натрия), окраска исчезает вследствие образования более прочного бесцветного комплекса железа (III) с фторид-ионами:



3.2.4. Реакции Fe^{2+} -ионов.

Водные растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет.

1. **Реакция с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.** Гексацианоферрат железа (III) образует с ионами Fe^{2+} синий осадок "турнбулевой сини":

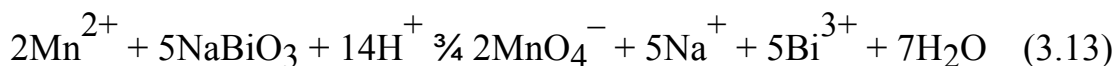


Реакция проводится аналогично реакции (3.9), строго специфична и позволяет подробно определить ион Fe^{2+} в присутствии других катионов. Растворы солей железа (II) легко окисляются на воздухе, поэтому раствор для испытаний готовят непосредственно перед опытом, растворяя несколько кристаллов сухого FeSO_4 в небольшом количестве воды.

3.2.5. Реакции Mn^{2+} -ионов

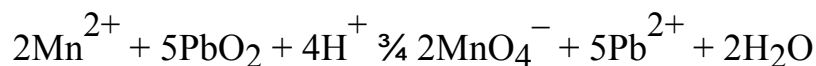
Водные растворы солей марганца (II) бесцветны.

1. **Реакция с висмутатом натрия.** К 1-2 каплям раствора соли марганца прибавляют 3-4 капли 6 М раствора азотной кислоты и 5-6 капель воды, после чего вносят в раствор с помощью стеклянной лопатки немного порошка NaBiO_3 . После перемешивания центрифугируют избыток висмутата натрия и наблюдают малиновую окраску центрифугата, возникающую в результате образования перманганат-иона:



Реакция протекает без нагревания.

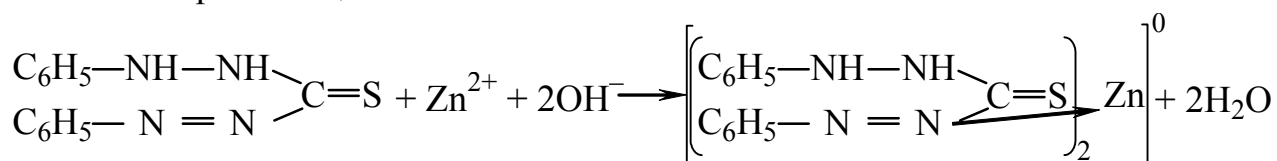
2. Реакция с диоксидом свинца. Реакцию окисления Mn^{2+} до MnO_4^- с помощью диоксида свинца (PbO_2) проводят аналогично реакции с висмутатом натрия (3.13), но при нагревании на водяной бане в течение 1-2 минут:



3.2.6. Реакции Zn^{2+} -ионов.

Водные растворы солей цинка бесцветны.

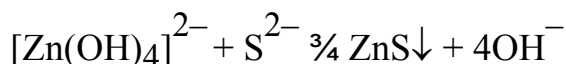
1. Реакция с дитизоном. Дитизон (дифенилтиокарбазон) в щелочной среде образует с ионами Zn^{2+} внутрикомплексное соединение, окрашенное в малиново-красный цвет:



Реакция может быть применена для дробного обнаружения ионов в присутствии других катионов III аналитической группы.

К 15-20 каплям раствора, содержащего ионы цинка, добавляют один мл 6 М раствора NaOH и 10 капель 3% раствора пероксида водорода. Раствор перемешивают и нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. Пипеткой помещают 1-2 капли полученного раствора (в случае присутствия других катионов III группы суспензии с осадком малорастворимых гидроксидов) на фильтровальную бумагу и по периферии влажного пятна наносят раствор дитизона в хлороформе. В присутствии цинка наблюдается малиново-красное окрашивание. В отсутствие ионов цинка имеет место оранжевое окрашивание, свойственное свободному дитизону в щелочной среде. Для наглядности следует сделать "холостой опыт", для чего наносят на бумагу 2-3 капли 2 М раствора NaOH и раствор дитизона.

2. Реакция с сульфидом натрия. При действии на сильнощелочной раствор соли цинка раствора сульфида натрия образуется белый осадок ZnS :

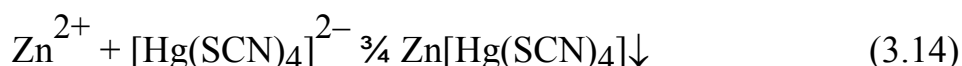


Реакцию можно проводить в присутствии катионов III группы.

К 15-20 каплям раствора, содержащего ионы цинка, добавляют 1 мл 6 М раствора NaOH и 10 капель 3% раствора пероксида водорода. Раствор перемешивают и нагревают на водяной бане до прекращения пузырьков газа. К полученному раствору добавляют несколько капель раствора Na₂S и наблюдают образование белого осадка.

В случае присутствия других катионов III аналитической группы осадок, образующийся при действии щелочи и пероксида, перед добавлением сульфида аммония центрифугируют и отбрасывают.

3. Микрорекристаллокопическая реакция с тетрароданомеркуратом аммония. Одну каплю раствора соли цинка помещают на предметное стекло, добавляют одну каплю 2 М раствора уксусной кислоты и одну каплю раствора тетрароданомеркурата аммония – (NH₄)₂[Hg(SCN)₄]:



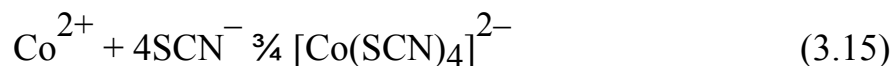
Затем рассматривают образовавшиеся в результате реакции (3.14) характерные кристаллы в виде крестов и дендритов под микроскопом.

Обнаружению ионов цинка по этой реакции мешает присутствие ионов Co²⁺, дающих нехарактерные кристаллы Co[Hg(SCN)₄] синего цвета.

3.2.7. Реакции Co²⁺-ионов.

Водные растворы солей кобальта (II) имеют розовую окраску.

1. Реакция с SCN⁻-ионами. Роданид аммония (NH₄SCN), взятый в избытке, образует с ионом Co²⁺ окрашенное в синий, цвет комплексное соединение по реакции:



К 2-3 каплям раствора соли кобальта (II) добавляют 8-10 капель насыщенного раствора NH₄SCN, 5-6 капель изоамилового спирта и взбалтывают. Образующийся в результате реакции (3.15) неустойчивый в воде (lgK(3.15)= 3.7) роданидный комплекс кобальта экстрагируется в спиртовой слой, окрашивая его в синий цвет.

Обнаружению ионов никеля по этой реакции мешает ион Fe^{2+} который с диметилглиоксимом образует растворимый комплекс красного цвета. Для устранения мешающего действия ионов железа (II) их окисляют пероксидом водорода до Fe^{3+} и связывают во фторидный комплекс действием фторида аммония.

3.3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы

В данном разделе приводятся методики анализа растворов, содержащих только катионы III аналитической группы.

Во всех случаях при анализе растворов на содержание в них определенных ионов информативным является наблюдение окраски исследуемого раствора, которое позволяет сделать предварительные заключения о присутствии в нем отдельных окрашенных ионов. Однако необходимо понимать, что эти выводы в обязательном порядке должны быть подтверждены с помощью реакций обнаружения, характерных для этих ионов.

3.3.1. Систематический ход анализа катионов III аналитической группы

В приведенном здесь методе для разделения катионов III группы на отдельные подгруппы используется действие избытка щелочи в присутствии пероксида водорода H_2O_2 . Схема систематического анализа катионов III группы приведена на рис. 2 и показывает последовательность проведения отдельных операций. Квадратными стрелками (\sqsubset) как ранее на схеме показаны реакции обнаружения катионов из отдельных порций раствора, цифра над стрелкой обозначает соответствующий номер реакции в пояснении к схеме.

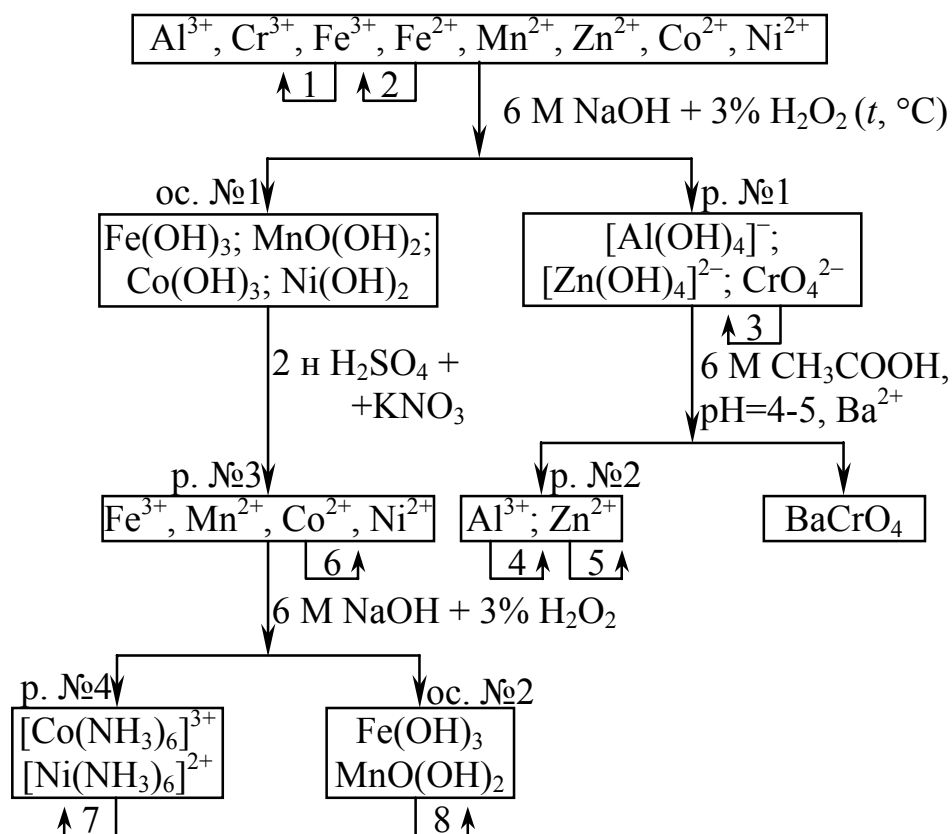


Рис.2. Схема систематического анализа катионов
III аналитической группы

Обнаружение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} должно быть проведено до разделения катионов III группы на подгруппы, так как при действии пероксида водорода ионы двухвалентного железа окислятся до степени окисления +3.

1. Обнаружение ионов проводят с помощью гексацианоферрата (II) калия по реакции (3.9). Наличие синего осадка "берлинской лазури" подтверждает присутствие ионов железа (III) в исследуемом растворе.

2. Ион Fe^{2+} обнаруживают действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в отдельной пробе по реакции (3.12). Синий осадок указывает на присутствие ионов железа (II) в исследуемом растворе.

Разделение катионов III группы на две подгруппы осуществляют следующим образом: к 25-30 каплям исследуемого раствора добавляют несколько капель 6 M раствора NaOH до сильнощелочной реакции ($\text{pH} > 11$), 10-15 капель 3% раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. При этом образуется бурый осадок

(ос. №1), в состав которого входят $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В растворе (р. №1) остаются гидроксокомплексы алюминия и цинка, а также хромат-ион, окрашивающий раствор в желтый цвет (реакция (3.5)). Осадок центрифугируют и оставляют для дальнейших исследований, а из отдельной порции центрифугата (р. №1) определяют хромат-ион (п. 3)

3. Желтая окраска центрифугата (р. №1) свидетельствует о присутствии в нем иона CrO_4^{2-} , а значит и о наличии иона Cr^{3+} в первоначальном растворе. Проверяют это заключение в отдельных порциях раствора с помощью реакции (3.8), подкислив раствор 6 М раствором CH_3COOH до $\text{pH} = 4-5$, либо по реакции образования надхромовой кислоты (см. раздел 3.2.2, п. 2), подкислив раствор №1 2 н раствором H_2SO_4 до обесцвечивания фенолфталеина. Образование желтого осадка BaCrO_4 в первом случае и окрашивание слоя изоамилового спирта в синий цвет во втором подтверждает сделанный ранее вывод о присутствии ионов Cr^{3+} в анализируемом растворе.

Далее хромат-ион осаждают из всего объема раствора №1 в виде BaCrO_4 (реакция (3.8)), осадок центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат (р. №2) исследуют на присутствие ионов алюминия (п.4) и цинка (п.5).

4. К 4-5 каплям уксуснокислого раствора (р. №2) добавляют 4-5 капель насыщенного раствора NH_4Cl , несколько капель 6 М раствора NH_4OH до $\text{pH} \sim 9$ и нагревают на водяной бане. Образование белого хлопьевидного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ указывает на присутствие ионов Al^{3+} .

В случае отсутствия ионов хрома ионы алюминия можно обнаружить непосредственно из сильнощелочного раствора (р. №1), добавив к нескольким его каплям насыщенный раствор хлорида аммония до образования белого осадка гидроксида алюминия.

Подтверждают наличие ионов Al^{3+} реакцией с ализарином, либо люминесцентной реакцией с 2,3-оксинафтойной кислотой (см. раздел 3.2.1).

5. В другой порции раствора №2 микрокристаллоскопической реакцией с тетрароданомеркуратом аммония (3.14) подтверждают присутствие ионов

Zn^{2+} в исследуемом растворе.

Обнаружить ионы цинка можно и из щелочного раствора (р. №1) с помощью реакций с дитизоном и сульфидом натрия (см. раздел 3.2.6.).

Полученный, после разделения на подгруппы осадок (ос. №1) промывают дистиллированной водой, для чего к осадку добавляют один мл воды, перемешивают и центрифугируют. Центрифугат отбрасывают, а осадок исследуют на присутствие катионов кобальта, никеля и марганца.

Промытый осадок №1 растворяют при нагревании на водяной бане в 8-10 каплях 2 н H_2SO_4 , добавив 2-3 капли раствора KNO_2 ($NaNO_2$), для восстановления Co^{3+} и Mn^{4+} до степени окисления +2, и полученный раствор (р. №3) исследуют на присутствие ионов Co^{2+} (п.6).

6. В отдельной порции раствора №3 обнаруживают ион кобальта по реакции (3.15). В случае присутствия ионов Fe^{3+} их связывают фторидом аммония в прочный бесцветный комплекс $[FeF_6]^{3-}$ реакция (3.11). Синяя окраска спиртового слоя указывает на присутствие в исследуемом растворе ионов Co^{2+} .

К оставшемуся раствору №3 добавляют 6 М раствор NH_4OH до pH ~ 9, вносят 4-5 капель 3% раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. Образовавшийся осадок гидроксидов железа (III) и марганца (II) (ос. №2) центрифугируют, а в отдельной порции центрифугата (р. №4) обнаруживают ионы Ni^{2+} по реакции (3.17) (п. 7).

7. К 1-2 каплям раствора №4, содержащего аммиакаты никеля и кобальта, добавляют 2-3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Ярко-красный осадок указывает на присутствие ионов Ni^{2+} .

Осадок гидроксидов железа (III) и марганца (IV) (ос. №2) промывают водой и исследуют.

8. К 2-3 каплям суспензии осадка №2 в 15-20 каплях воды добавляют 5 капель 6 М раствора HNO_3 , 10 капель воды и немного порошка висмутата натрия (реакция (3.13)). Смесь перемешивают и отделяют избыток

центрифугированием. Малиновая окраска центрифугата указывает на присутствие ионов марганца в исследуемом растворе. Для обнаружения ионов Mn^{2+} можно также применить реакцию с диоксидом свинца (см. раздел 3.2.5), но проводить ее следует при нагревании.

3.3.2. Дробный метод анализа катионов III аналитической группы

При проведении дробного анализа из отдельных порций анализируемого раствора без предварительного разделения обнаруживают катионы III аналитической группы с помощью реакций, описанных в разделах: Al^{3+} – 3.2.1, Cr^{3+} – 3.2.2, Fe^{3+} – 3.2.3, Fe^{2+} – 3.2.4, Mn^{2+} – 3.2.5, Zn^{2+} – 3.2.6, Co^{2+} – 3.2.7, Ni^{2+} – 3.2.8.

Присутствие ионов Al^{3+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} можно подтвердить реакциями (3.7), (3.8), (3.14), используя для этого р. №1, полученный в ходе систематического анализа (разд. 3.3.1).

4. АНАЛИЗ КАТИОНОВ IV И V АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Аналитическая классификация катионов основана на различной растворимости их солей и гидроксидов, которая функционально связана с положением элементов в периодической системе Д.И.Менделеева.

В IV и V аналитические группы входят катионы *p*- и *d*-элементов, расположенных, как правило, во второй половине больших периодов. Эти элементы, обладающие многоэлектронным внешним слоем (18 или 18+2 электронов на внешнем уровне), являются сильными поляризаторами, имеют переменную степень окисления, способны к комплексообразованию. Поэтому в качественном анализе катионов IV и V групп основное значение имеют их окислительно-восстановительные свойства и склонность к образованию комплексных и малорастворимых соединений.

4.1. Общие реакции катионов IV и V аналитических групп

В отличие от катионов I, II и III аналитических групп все остальные катионы осаждаются сероводородом в хлористоводородной среде при $pH = 0.5$ ($[H^+] = 0.3$ моль/л) в виде сульфидов.

По растворимости сульфидов и хлоридов эти катионы делятся на три подгруппы:

1. **Подгруппа меди:** Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{2+} . Сульфиды катионов этой подгруппы нерастворимы в сульфиде и полусульфиде аммония и в щелочах.

2. **Подгруппа мышьяка:** As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} . Сульфиды катионов подгруппы мышьяка растворяются в растворе полусульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ с образованием тиосолей.

3. **Подгруппа серебра:** Ag^{2+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Катионы этой подгруппы осаждаются не только сероводородом, но и хлористоводородной кислотой с образованием нерастворимых хлоридов. Это отличает катионы подгруппы серебра от катионов 1-ой и 2-ой подгрупп, хлориды которых растворимы в воде.

Поэтому катионы 3-ей подгруппы выделяют в самостоятельную аналитическую группу под номером V и называют группой хлористоводородной кислоты, или группой серебра. Большинство солей катионов V группы не растворимо в воде. Растворимы только нитраты и ацетаты.

Катионы 1-ой и 2-ой подгрупп объединяют в одну общую группу под номером IV.

В сероводородном методе анализа смеси катионов начинают с осаждения катионов V группы (Ag^{2+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) действием первого группового реактива – хлористоводородной кислотой (HCl). При этом катионы группы серебра выпадают в осадок и могут быть отделены от катионов всех других групп. При последующем действии сероводорода в хлористоводородной среде ($\text{pH} = 0.5$) осаждаются сульфиды соединения катионов IV группы: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} . Дальнейшее их деление основано на растворимости сернистых соединений в полусульфиде аммония.

Классический сероводородный метод применяется уже более века и его теоретические основы хорошо разработаны. Одним из существенных недостатков является токсичность сероводорода. Поэтому разрабатываются и используются методы качественного анализа, ограничивающие или исключающие применение сероводорода (бессероводородные методы).

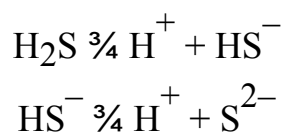
4.1.1. Условия осаждения катионов IV аналитической группы

сероводородом

Основными факторами, влияющими, на полноту осаждения сульфидов сероводородом являются величины ПР сульфида и рН раствора. Концентрация осаждаемого иона не имеет существенного значения, так как малорастворимые сульфиды IV группы ($ПР = 10^{-27} - 10^{-52}$) выпадают из сильно-разбавленных растворов.

Растворимость сероводорода в хлористоводородной кислоте мало отличается от его растворимости в воде и составляет 0.1 моль/л.

Сероводород является очень слабой двухосновной кислотой:



Из произведения констант первой и второй ступеней диссоциации

$$K_{\text{общ}}(\text{H}_2\text{S}) = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.2 \cdot 10^{-20} \quad (4.1)$$

находим:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.2 \cdot 10^{-20} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Таким образом, концентрация сульфид-ионов обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода в растворе, т. е. при понижении рН на единицу (увеличении $[\text{H}^+]$ в 10 раз) $[\text{S}^{2-}]$ уменьшается в 100 раз.

Рассчитаем, при каком значении рН возможно полное осаждение сульфидов катионов IV группы. Для этого достаточно найти значение рН, необходимое для полного осаждения CdS – наиболее растворимого сульфида катионов IV группы ($ПР = 7.9 \cdot 10^{-27}$).

Решая уравнения (4.1) относительно $[\text{H}^+]$, получим:

$$[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 1.2 \cdot 10^{-20} \cdot 0.1 = 1.2 \cdot 10^{-21}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.2 \cdot 10^{-21}}{[S^{2-}]}} \quad (4.2)$$

Концентрацию ионов S^{2-} можно рассчитать из величины ПР (CdS) = $[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}]$.

$$[S^{2-}] = \frac{ПР(CdS)}{[Cd^{2+}]}$$

При полном осаждении $[Cd^{2+}] = 10^{-6}$ моль/л.

Тогда:

$$[S^{2-}] = \frac{ПР(CdS)}{[Cd^{2+}]} = \frac{7.9 \cdot 10^{-27}}{10^{-6}} = 7.9 \cdot 10^{-21}$$

Подставляя полученную величину $[S^{2-}]$ в уравнение (4.2) получим:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.2 \cdot 10^{-21}}{7.9 \cdot 10^{-21}}} = 0.39 \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg 0.39 = 0.41$$

Так как при реакции с H_2S выделяется H^+ -ионы, постепенно понижающие pH раствора, осаждение начинают при несколько большем значении pH ~ 0.5 , что соответствует $[H^+] \sim 0.3$ моль/л.

В менее кислых растворах, т. е. при большей концентрации S^{2-} -ионов, вместе с сульфидами катионов IV группы частично выпадают сульфиды некоторых катионов III группы, например ZnS .

Для подкисления исследуемого раствора применяется только HCl , так как HNO_3 окисляет H_2S до свободной серы, H_2SO_4 осаждает ионы Pb^{2+} , а CH_3COOH как слабая кислота, не обеспечивает необходимой концентрации ионов водорода (0.3 M).

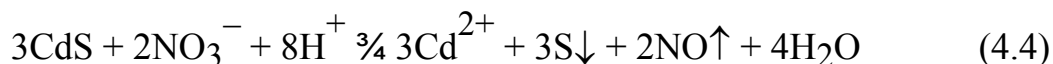
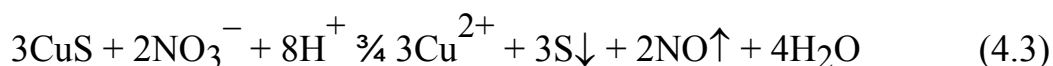
4.1.2. Растворение сульфидов катионов IV группы

В отличие от сульфидов катионов III группы сульфиды ионов IV группы нерастворимы в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4), так как

произведения растворимости их очень малы. Часто нерастворимые в кислоте сульфиды растворяются при добавлении окислителей (HNO_3 , H_2O_2) или комплексообразующих веществ (KCN , NH_3).

Свойства сульфидов катионов IV группы связаны с положением образующих их элементов в периодической системе Д.И. Менделеева.

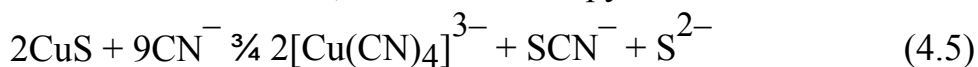
Сульфиды подгруппы меди CuS , CdS , Bi_2S_3 имеют преобладающий основной характер и не растворяются в щелочах, сульфиде и полусульфиде аммония. Однако они растворимы в разбавленной HNO_3 , обладающей сильными окисляющими свойствами:



Для ускорения растворения сульфидов прибавляют немного KNO_2 или NaNO_2 . При этом образуются оксиды азота, каталитически ускоряющие реакцию.

Сульфид кадмия (CdS) наиболее растворимый из всех сульфидов IV группы ($\text{ПР} = 7.9 \cdot 10^{-27}$) растворяется не только в HNO_3 , но и в достаточно концентрированных растворах HCl . Это связано с образованием комплекса $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

Для большинства катионов IV группы характерна способность образовывать комплексы с аммиаком, цианидами и другими лигандами.



Элементы, образующие катионы подгруппы мышьяка, расположены во второй половине периодов периодической системы и проявляют более выраженные металлоидные свойства.

Сульфиды ионов этой подгруппы проявляют кислотные свойства и растворяются в щелочах, сульфиде щелочных металлов (Na_2S , K_2S), в сульфиде и полусульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ с образованием тиосолей – солей тиокислот.

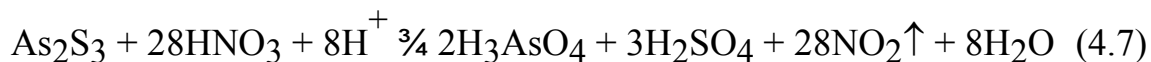


Тиокислоты подобны кислородосодержащим кислотам, в молекулах которых атомы кислорода замещены атомами серы. Например, мышьяковой кислоте H_3AsO_4 соответствует тиомышьяковая кислота H_3AsS_4 , оловянной кислоте – тиоловянная кислота H_2SnS_3 .

Тиокислоты неустойчивы, разлагаются с выделением сероводорода и соответствующего сульфида. Но соли тиокислот устойчивы.

Кислотные свойства сильнее всего выражены у As(V) и Sb(V) , слабее у Sn(IV) . Сульфид олова (II) SnS обладает основными свойствами и не растворяется в сульфидах натрия и аммония, т. е. не образует тиосоль.

Сернистые соединения мышьяка и сурьмы практически нерастворимы в разбавленных минеральных кислотах, но окисляются концентрированной HNO_3 .

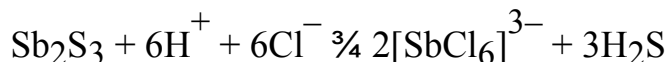


Важным свойством As_2S_3 и As_2S_5 является растворимость в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4OH в отличие от других сульфидов подгруппы мышьяка.

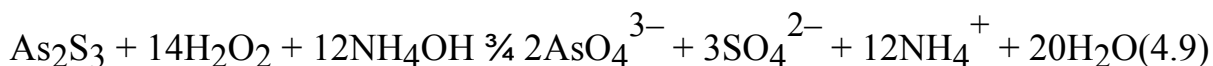
Это может быть использовано для отделения мышьяка в ходе анализа.



Сернистые соединения сурьмы и олова в отличие от As_2S_3 и As_2S_5 растворимы в концентрированной HCl с образованием комплексных ионов:



Сильные окислители ("царская водка", концентрированная азотная кислота, хлорат калия в кислой среде, гипохлорит, пероксид водорода в щелочной среде и др.) окисляют сернистые соединения ионов подгруппы мышьяка:



Сульфид ртути HgS по своим свойствам занимает промежуточное

положение между сульфидами подгруппы меди и подгруппы мышьяка. Как и сульфиды подгруппы меди, HgS нерастворим в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Но он нерастворим и в кислотах, причем не только в HCl, но и в HNO_3 , вследствие очень малого произведения растворимости – $\text{ПР}(\text{HgS}) = 1.6 \cdot 10^{-52}$. Полностью сульфид ртути растворяется в "царской водке" (смесь концентрированных HCl и HNO_3), которая обладает сильными окислительными и комплексообразующими свойствами:



Или в смеси концентрированных HCl и HI при нагревании:



Сульфид ртути в отличие от сульфидов подгруппы мышьяка растворяется в перексиде водорода в кислой среде:



Различие в свойствах сульфидов используется в ходе систематического анализа при отделении катионов IV группы от катионов III, II и I групп.

4.1.3. Действие гидроксида аммония на катионы IV группы

Реакции катионов IV группы NH_4OH широко используются в систематическом ходе анализа смеси катионов.

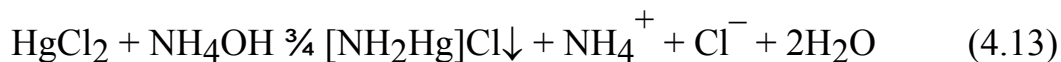
При взаимодействии NH_4OH с солями кадмия, сурьмы, олова выпадают белые аморфные осадки соответствующих гидроксидов: $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$. С солями висмута и меди NH_4OH образует осадки основных солей: белый хлорид висмута BiOCl и сине-зеленый $(\text{CuOH})_2\text{Cl}_2$.

Гидроксиды меди и кадмия растворяются в избытке раствора аммиака с образованием комплексных ионов: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – интенсивно-синего цвета и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – бесцветного.

Следовательно, в избытке NH_4OH можно обнаружить ионы висмута по образованию белого осадка BiOCl в присутствии меди и кадмия, которые образуют растворимые аммиакаты. Синяя окраска раствора покажет наличие

ионов меди.

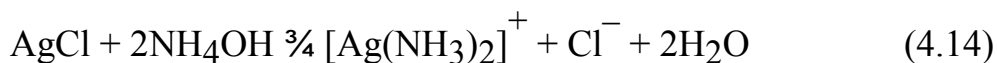
Соли окисной ртути (II) образуют белые амидосоединения:



4.1.4. Свойства хлоридов катионов V группы

При действии группового реагента – разбавленной HCl на катионы V группы образуются белые осадки AgCl, Ag₂Cl₂, PbCl₂. Они нерастворимы в воде и разбавленных кислотах (HNO₃, H₂SO₄). Свойства хлоридов относительно избытка HCl, NH₄OH и других реагентов используются в систематическом ходе анализа.

Хлорид серебра, белые творожистые хлопья, на свету чернеет (разложение). Легко растворим в водных растворах NH₃, (NH₄)CO₃ и KCN с образованием комплексных ионов [Ag(NH₃)₂]⁺ и [Ag(CN)]⁻, а также в растворе Na₂S₂O₃ с образованием [Ag(S₂O₃)₂]³⁻:

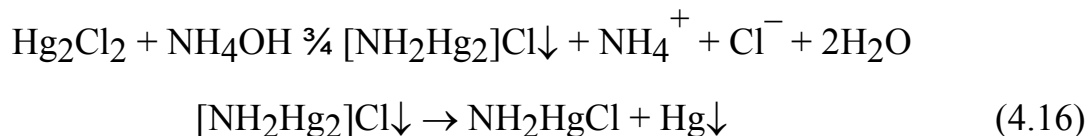


При введении в раствор аммиачного комплекса кислоты, например, HNO₃ образуется более прочный комплекс NH₄⁺:



Действие NH₄OH используется в ходе анализа для отделения AgCl от Hg₂Cl₂, а действие HNO₃ на полученный раствор комплекса – для обнаружения ионов серебра.

Осадок Hg₂Cl₂ также несколько растворим в избытке HCl с образованием комплекса. При действии NH₄OH белый осадок Hg₂Cl₂ чернеет, так как образующееся комплексное соединение ртути (I) быстро распадается по реакции:



Как видно из уравнения (4.16), здесь происходит реакция диспропорционирования:



Оба амидосоединения – $[\text{NH}_2\text{Hg}_2]\text{Cl}\downarrow$ и NH_2HgCl белого цвета. Почернение происходит вследствие образования металлической ртути. Эту реакцию обычно используют для обнаружения ртути (I).

Осадок PbCl_2 хорошо растворим в горячей воде, что используется для отделения PbCl_2 от хлоридов серебра и ртути в систематическом анализе.

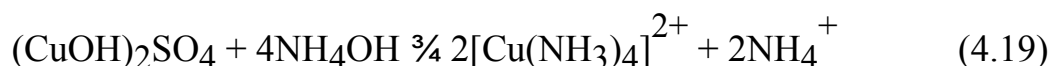
Хлориды серебра и свинца частично растворяются в избытке HCl и хлоридах щелочных металлов с образованием комплексных ионов: $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{PbCl}_3]^-$, $[\text{PbCl}_4]^{2-}$. Следовательно, при осаждении катионов V группы нельзя сильно повышать концентрацию HCl .

4.2. Реакции обнаружения катионов IV и V групп

4.2.1. Реакции Cu^{2+} -ионов.

Растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет.

1. **Реакция с гидроксидом аммония.** Раствор NH_4OH , прибавленный в небольшом количестве к раствору соли меди (II), образует основную соль, например, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ зеленоватого цвета. В избытке аммиака ($\text{pH} \sim 9$) образуется аммиачный комплекс меди интенсивно-синего цвета:



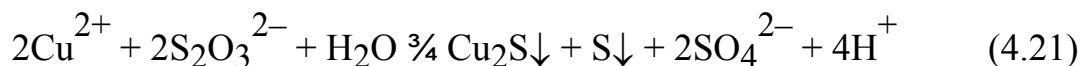
Аммиачный комплекс меди при подкислении разрушается вследствие связывания NH_3 ионами H^+ с образованием более устойчивого комплекса NH_4^+ . При этом синяя окраска раствора переходит в голубую (цвет Cu^{2+} -иона).

2. **Реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.** Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $\text{pH} \leq 7$ образует с ионами меди (II) красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди:



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке с образованием комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3. Реакция с тиосульфатом натрия. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прибавленный к подкисленному раствору соли меди, образует бесцветное комплексное соединение. Если полученный раствор нагреть, образуется темно-бурый осадок смеси Cu_2S с серой:

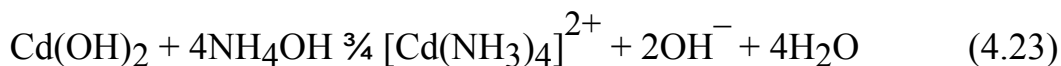
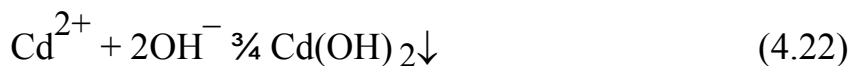


Эта реакция может быть использована для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} при действии тиосульфата натрия в кислой среде.

4.2.2. Реакция Cd^{2+} -ионов

Водные растворы солей кадмия бесцветны.

1. Реакция с гидроксидом аммония. Раствор NH_4OH образует с Cd^{2+} белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$ растворимый в избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса:

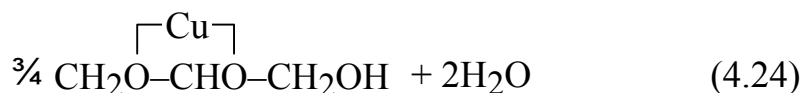


Комплекс $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ бесцветен в отличие от аммиаката меди.

Образование аммиакатов меди и кадмия используют для отделения Cu^{2+} и Cd^{2+} от Bi^{3+} , который при действии NH_4OH образует осадок основной соли.

2. Реакция с глицерином. Отделение Cd^{2+} от Cu^{2+} , Pb^{2+} и Bi^{3+} осуществляется при помощи глицерина $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, так как глицерин препятствует осаждению Cu^{2+} , Pb^{2+} и Bi^{3+} едкими щелочами вследствие образования соответствующих глицериновых комплексов – глицератов. Если к раствору соли меди (II) прибавить глицерин и подействовать NaOH , то осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не выпадает, а образуется темно-синий раствор глицерата меди:





Такие же соединения, но бесцветные, образуют Pb^{2+} и Bi^{2+} . Ионы Cd^{2+} глицерата не образуют, но осаждаются щелочью в виде гидроксида белого цвета – $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

4.2.3. Реакции Hg^{2+} -ионов.

Водные растворы солей ртути (II) бесцветны.

1. **Реакция с иодидом калия.** Иодид калия KI образует с Hg^{2+} оранжево-красный осадок HgI_2 :



Каплю 0.1 М раствора KI наносят на фильтровальную бумагу. Затем в центр капли помещают 1-2 капли раствора, содержащего соль ртути (II). На бумаге образуется оранжево-красное пятно HgI_2 . Осадок HgI_2 растворяется в избытке KI с образованием комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ светло-желтого цвета.

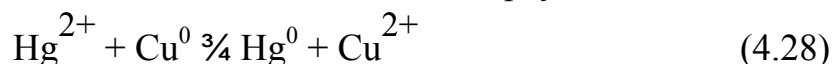


Реакцию можно проводить в пробирке. Для этого к 2-3 каплям раствора соли ртути (II) добавляют по каплям раствор KI до образования оранжевого осадка HgI_2 и его последующего растворения по реакции (4.26).

Если к полученному раствору комплекса прибавить одну каплю NH_4Cl и несколько капель концентрированного раствора NaOH , то образуется красно-бурый осадок (реакция Несслера):



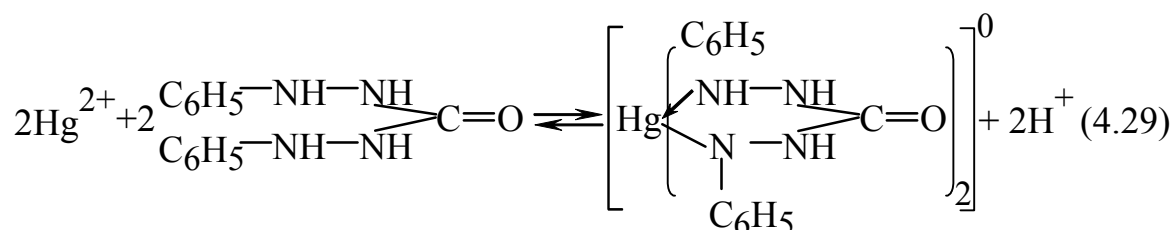
2. **Реакция с медью.** Металлическая медь вытесняет ионы ртути из растворов ее солей. При этом выделяется металлическая ртуть.



Медную проволоку (или пластинку) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2-3 капли 6 М HNO_3 и 1-2 капли раствора соли ртути (II).

Образуется "серебряная" амальгама ($\text{Hg}^0 - \text{Cu}^0$).

3. Реакция с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид $\text{OC}(\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ образует с растворами солей ртути осадок фиолетового или синего цвета. Чувствительность этой реакции понижается в сильноокислых растворах. В нейтральных или уксуснокислых растворах окрашенные соединения с дифенилкарбазидом образуют Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и др. К 8-10 каплям раствора, содержащего соль ртути (II), добавить 0.2 М раствор HNO_3 до $\text{pH} \sim 3$ и 3-4 капли раствора дифенилкарбазида. Образуется сине-фиолетовый осадок внутрикомплексного соединения ртути и дифенилкарбазида:

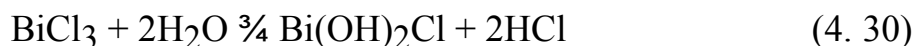


Реакции мешают ионы ртути (I) и хлориды.

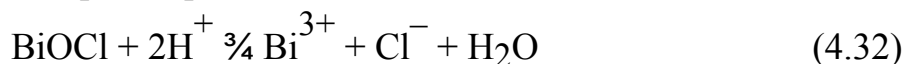
4.2.4. Реакции Bi^{3+} -ионов

Растворы солей висмута бесцветны.

1. Реакция гидролиза. Гидролиз – одна из характерных реакций катионов Bi^{3+} . При сильном разбавлении водой растворов солей висмута, например BiCl_3 , выпадает белый осадок основной соли (формула отражает формальный состав осадка). Реакция идет ступенчато:



Полученный осадок растворяется в сильных кислотах:

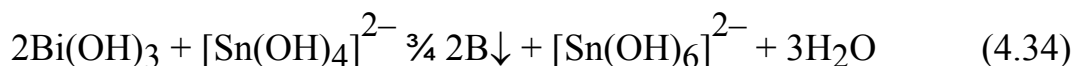


2. Реакция восстановления. Гидроксикомплексом олова (II) $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ восстанавливают Bi^{3+} до металлического висмута.

В отдельной пробирке готовят раствор гидроксикомплекса олова (II). Для этого к 2-3 каплям раствора SnCl_2 , добавляют избыток 2 М

раствора NaOH до растворения образующегося осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ к полученному щелочному раствору прибавляя 2 капли раствора, содержащего ионы Bi^{3+} .

При этом выпадает черный осадок металлического висмута:



3. Реакция с тиомочевинной. Тиомочевина $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ при действии на азотнокислые растворы солей висмута образует комплексные ионы $[\text{Bi}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]^{3+}$ желтого цвета.

К 8-10 каплям раствора, содержащего ионы Bi^{3+} , добавляют 2-3 капли 2 М раствора HNO_3 и 10 капель раствора тиомочевинной. Раствор окрашивается в желтый цвет:

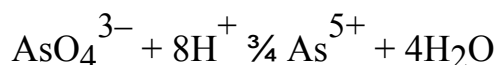
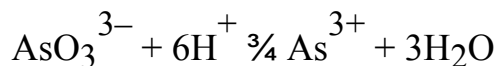


4.2.5. Реакции ионов мышьяка

Водные растворы солей мышьяка бесцветны.

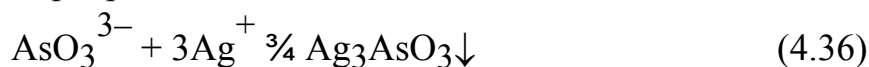
При работе с соединениями мышьяка необходимо соблюдать особую осторожность, так как все они очень ядовиты!

В водных растворах мышьяк (III) и мышьяк (IV) образуют анионы AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} , которые при подкислении соляной кислотой переходят в катионы:



Реакции арсенит-ионов AsO_3^{3-}

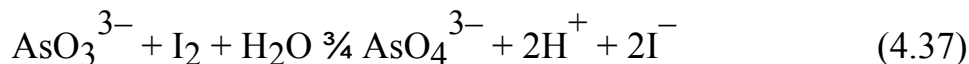
1. Реакция с AgNO_3 . Нитрат серебра образует с ионами AsO_3^{3-} желтый осадок арсенита серебра:



Осадок растворяется в HNO_3 и NH_4OH . При растворении осадка в

NH_4OH образуются комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^+$.

2. Реакция с йодной водой. Раствор йода окисляет арсенит-ионы AsO_3^{3-} в арсенат-ионы AsO_4^{3-} сам йод восстанавливается до иодид-ионов и раствор обесцвечивается:

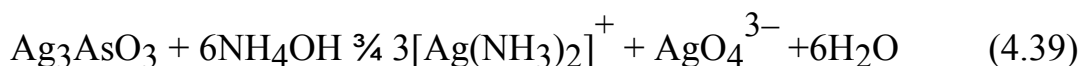


Реакции арсенат-ионов AsO_4^{3-} .

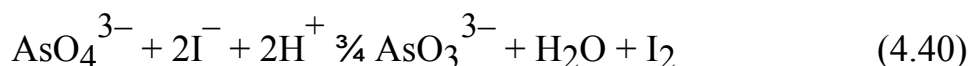
1. Реакция с AgNO_3 . Нитрат серебра образует с ионами AsO_4^{3-} осадок арсената серебра шоколадного цвета:



Осадок растворяется в HNO_3 и NH_4OH .



2. Реакция с KI . Арсенат-ионы при взаимодействии с иодидом калия окисляют иодид-ионы до свободного йода, и раствор окрашивается в желтый цвет:



К нескольким каплям раствора арсената натрия, подкисленного 6 М HCl , добавляют 3-5 капель раствора KI и наблюдают желтое окрашивание. Чувствительность реакции можно повысить добавлением крахмала (синее окрашивание) или путем экстрагирования выделившегося йода органическим растворителем – бензолом, хлороформом (фиолетовое окрашивание).

3. Реакция с магниальной смесью. Магниальная смесь ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) образует с арсенат-ионами белый кристаллический осадок арсената магния-аммония:



К 8-10 каплям раствора, содержащему арсенат-ионы, добавляют равный объем магниальной смеси и перемешивают. Магниальную смесь готовят в отдельной пробирке, смешивая равные объемы растворов соли магния, гидроксида и хлорида аммония.

Образующийся при стоянии осадок растворим в минеральных кислотах, но не растворим в растворе аммиака.

4. Реакция с молибденовой жидкостью. Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$ в азотной кислоте, содержащей нитрат аммония) образует с арсенат-ионами желтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, растворимый в щелочах и гидроксиде аммония. Осадок также растворим в избытке арсенат-ионов. Поэтому для реакции требуется избыток молибденовой жидкости.

К 8-10 каплям исследуемого раствора добавляют избыток молибденовой жидкости (~1.5 мл) несколько минут нагревают на водяной бане.

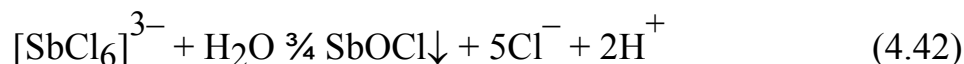
Реакции с молибденовой жидкостью и магниезальной смесью используют для обнаружения арсенат-ионов в ходе анализа. Аналогичный осадок образует ион PO_4^{3-} , но на холоду.

4.2.6. Реакции ионов сурьмы.

Растворы солей сурьмы бесцветны.

Сурьма, как и мышьяк, проявляет степени окисления +3 и +5. Водные растворы солей сурьмы при подкислении хлористоводородной кислотой образуют комплексные ионы $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{SbCl}_6]^-$.

1. Реакция гидролиза. Для солей сурьмы (III) и (V) характерна реакция гидролиза. При разбавлении водой образуются белые осадки основных солей SbOCl или SbO_2Cl .



В отличие от BiOCl осадок SbOCl растворяется в винной кислоте:



2. Реакция с тиосульфатом натрия. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в слабокислой среде образует с ионами сурьмы (III) краснокирпичный осадок сероокиси сурьмы SbOS_2 :



К 8-10 каплям раствора, содержащего сурьму, добавляют 2-3 капли 2 М раствора уксусной кислоты и 3-4 капли 0.1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Смесь нагревают на водяной бане.

3. Реакция с фосформолибденовой кислотой.

Фосфорномолибденовая кислота $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ содержит молибден (IV), который в присутствии сурьмы (III) может восстанавливаться с образованием гетерополисини (смесь различных соединений молибдена).

К 8-10 каплям раствора, содержащего сурьму, добавляют 2 капли 0.1 М раствора HCl, 0.5 мл 5 % раствора фосфорномолибденовой кислоты и несколько капель изоамилового спирта. Смесь встряхивают несколько раз. При наличии сурьмы слой изоамилового спирта окрашивается в сини цвет.

Реакцию можно выполнять капельным способом. На кусочке фильтровальной бумаги наносят 1-2 капли раствора фосфорномолибденовой кислоты, высушивают и добавляют одну каплю исследуемого раствора. Затем выдерживают бумагу в парах воды. В присутствии сурьмы (III) появляется синяя окраска.

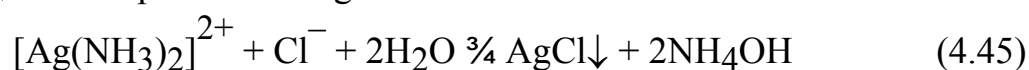
4.2.7. Реакции Ag^+ -ионов

Водные растворы солей серебра бесцветны.

1. **Реакции с галогенидами.** Растворы хлоридов, бромидов и иодидов (ионы Cl^- , Br^- , I^-) образуют с ионами серебра творожистые осадки: белый AgCl, бледно-желтый AgBr, желтый AgI. Осадки не растворяются HNO_3 .

Осадок AgCl растворяется в NH_4OH с образованием аминокомплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$ (см. п. 4.1.4.). Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg_2Cl_2 в ходе анализа. В отличие от хлорида серебра, бромид серебра незначительно растворим в растворе аммиака, а AgI не растворяется в NH_4OH .

Для обнаружения ионов серебра в ходе анализа раствор аминокомплекса серебра разделяют на две части. К одной части добавляют каплю фенолфталеина и по каплям 2 М раствор HNO_3 до кислой реакции (до исчезновения красной окраски) и еще 1-2 капли избытка. Раствор становится мутным вследствие образования AgCl:

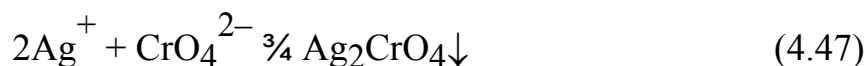


К другой, части раствора аммиачного комплекса серебра добавляют 2-3 капли разбавленного раствора KJ. Образуется желтый осадок AgI:

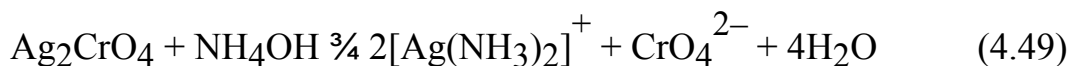
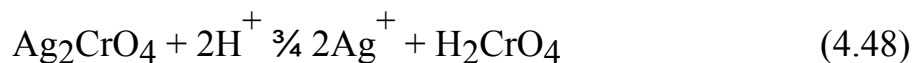


В большом избытке иодида калия, осадок иодида серебра может частично раствориться с образованием комплекса $[\text{AgI}_2]^-$.

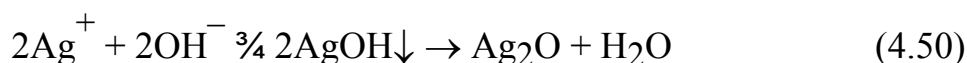
2. Реакция с хроматом калия. Хромат калия K_2CrO_4 образует с ионами серебра кирпично-красный (иногда темно-желтый) осадок хромата серебра:



Осадок растворяется в азотной кислоте и гидроксиде аммония, но не растворяется в уксусной кислоте.



3. Реакция со щелочами. Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают из растворов солей серебра бурый осадок Ag_2O , который образуется при разложении гидроксида серебра:



Осадок Ag_2O образуется и при действии NH_4OH на ионы серебра, но быстро растворяется в избытке аммиака.

4.2.8. Реакции Hg_2^{2+} -ионов.

Водные растворы солей ртути (I) бесцветны.

Растворы солей ртути (I) содержат группировку —Hg—Hg— , в которой ртуть двухвалентна. В этой группировке одна единица валентности затрачивается на связь между атомами ртути, поэтому формальная степень окисления ртути равна +1.

1. Реакция с гидроксидом аммония. Гидроксид аммония NH_4OH взаимодействует с солями ртути (I) с образованием белого осадка комплексного амидного соединения ртути (I), которое разлагается с выделением мелкодисперсной металлической ртути черного цвета:



2. Реакция с хлоридом олова (II). Хлорид олова SnCl_2 восстанавливает ионы одновалентной ртути в солянокислой среде:

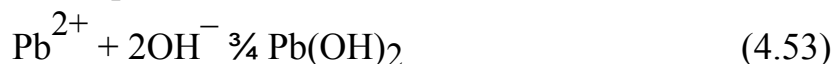


3. Реакции с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид $\text{O}=(\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ образует с ионами ртути (I) синий осадок или окрашивает растворы солей ртути (I) в интенсивно-синий цвет.

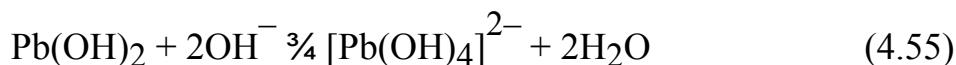
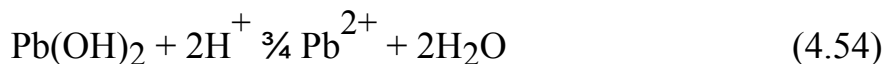
4.2.9. Реакции Pb^{2+} -ионов.

Водные растворы солей свинца бесцветны.

1. Реакция со щелочами. Растворы NaOH , KOH и NH_4OH образуют с ионами свинца белый осадок гидроксида свинца:



Осадок обладает амфотерными свойствами – растворяется в кислотах и в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса:



2. Реакция с иодидом калия. Иодид калия образует с ионами свинца желтый осадок иодида свинца, растворимый в горячей воде, уксусной кислоте и в избытке иодида калия:



Реакция является специфичной и используется для обнаружения ионов свинца.

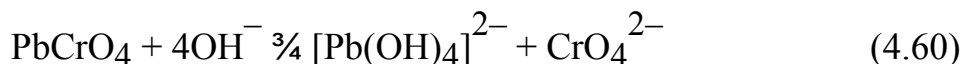
К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, прибавляют 1-2 капли раствора иодида калия. Затем прибавляют 8-10 капель воды и столько же 2 М раствора уксусной кислоты (до $\text{pH} = 3-5$) и нагревают на водяной бане до растворения осадка. После этого быстро охлаждают пробирку с раствором под струей холодной воды и наблюдают выпадение осадка иодида свинца в виде блестящих золотистых кристаллов (золотой дождь).

3. Реакция с хроматом калия. Хромат калия KCr_2O_4 или дихромат

калия $K_2Cr_2O_7$ с ионами свинца образуют желтый осадок хромата свинца:



Среда должна быть нейтральной или слабокислой (CH_3COOH). Осадок $PbCrO_4$ нерастворим в CH_3COOH , но легко растворяется в щелочах:



4.3. Систематический ход анализа смеси катионов IV и V аналитических групп (бессероводородный метод)

В рассматриваемом методе систематического анализа смеси катионов IV и V групп основными реагентами являются хлористоводородная, серная и винная кислоты, гидроксиды натрия и аммиака.

Схема анализа (рис. 3) показывает последовательность выполнения реакций разделения и обнаружения. Анализируемая смесь может быть в виде раствора с осадком основных солей сурьмы и висмута, а также малорастворимых солей серебра, ртути и свинца. Отметим, что в анализируемых смесях катионов IV и V групп не предусматривается наличие ионов олова.

Прежде чем приступить к выполнению анализа, определяют величину рН раствора и делают предварительные заключения. При низких значениях рН < 4 в растворе могут быть соли сурьмы, висмута и ртути. Если раствор имеет щелочную реакцию, то в нем могут присутствовать $[Pb(OH)_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ и др. Мышьяк и сурьма в этом случае могут быть в виде анионов соответствующих оксикислот.

Затем отделяют катионы V группы осаждением групповым реагентом – HCl . Для этого в центрифужную пробирку отбирают 1 мл (25 капель) раствора вместе с имеющимся осадком и прибавляют 2-3 капли концентрированной HCl . Перемешивают, центрифугируют и проверяют полноту осаждения хлоридов. Отделяют осадок №1 от раствора №1 и промывают осадок №1 подкисленной дистиллированной водой (2 мл воды и 5 капель 2 М HCl) для понижения растворимости хлорида свинца. Перемешивают и центрифугируют. Центрифугат добавляют к раствору №1.

1. Обнаружение Pb^{2+} и удаление PbCl_2 . К осадку, содержащему AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 (ос. №1) добавляют 1-1.5 мл воды, перемешивают и нагревают на водяной бане. Горячий раствор быстро отделяют от осадка и открывают в нем ионы Pb^{2+} реакциями с KI или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ [(4.56) и (4.58)]. Выпадение желтого осадка PbCrO_4 или золотистых кристаллов PbI_2 указывает на присутствие ионов свинца. Если ионы свинца обнаружены, то PbCl_2 удаляют из осадка хлоридов. Для этого осадок хлоридов промывают несколько раз горячей водой до отрицательной реакции на катион Pb^{2+} в центрифугате.

2. Обнаружение ионов Hg^{2+} и отделение ионов Ag^+ . К отмытому от PbCl_2 осадку №2 добавляют 6-8 капель 6 М раствора NH_4OH и хорошо перемешивают. Почернение осадка реакция (4.51) указывает на присутствие ионов ртути (I). Осадок №3 отделяют от раствора, содержащего ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (р. №2).

3. Обнаружение Ag^+ . Раствор №2 разделяют на две части и открывают ионы серебра по реакциям (4.45) и (4.46).

Затем приступают к анализу раствора №1, предварительно удалив ионы Pb^{2+} , которые могут быть внесены с центрифугатом после промывки осадка №1. Для этого к раствору №1 добавляют 5 капель 6 н раствора H_2SO_4 и отделяют осадок PbSO_4 , если он образуется. Далее к центрифугату, содержащему катионы IV группы, добавляют 6 М раствор NH_4OH и 2 М раствор NH_4Cl до $\text{pH} \sim 9$. Отделяют раствор №3 от осадка №4 центрифугированием. В растворе №3 открывают ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , AsO_4^{3-} .

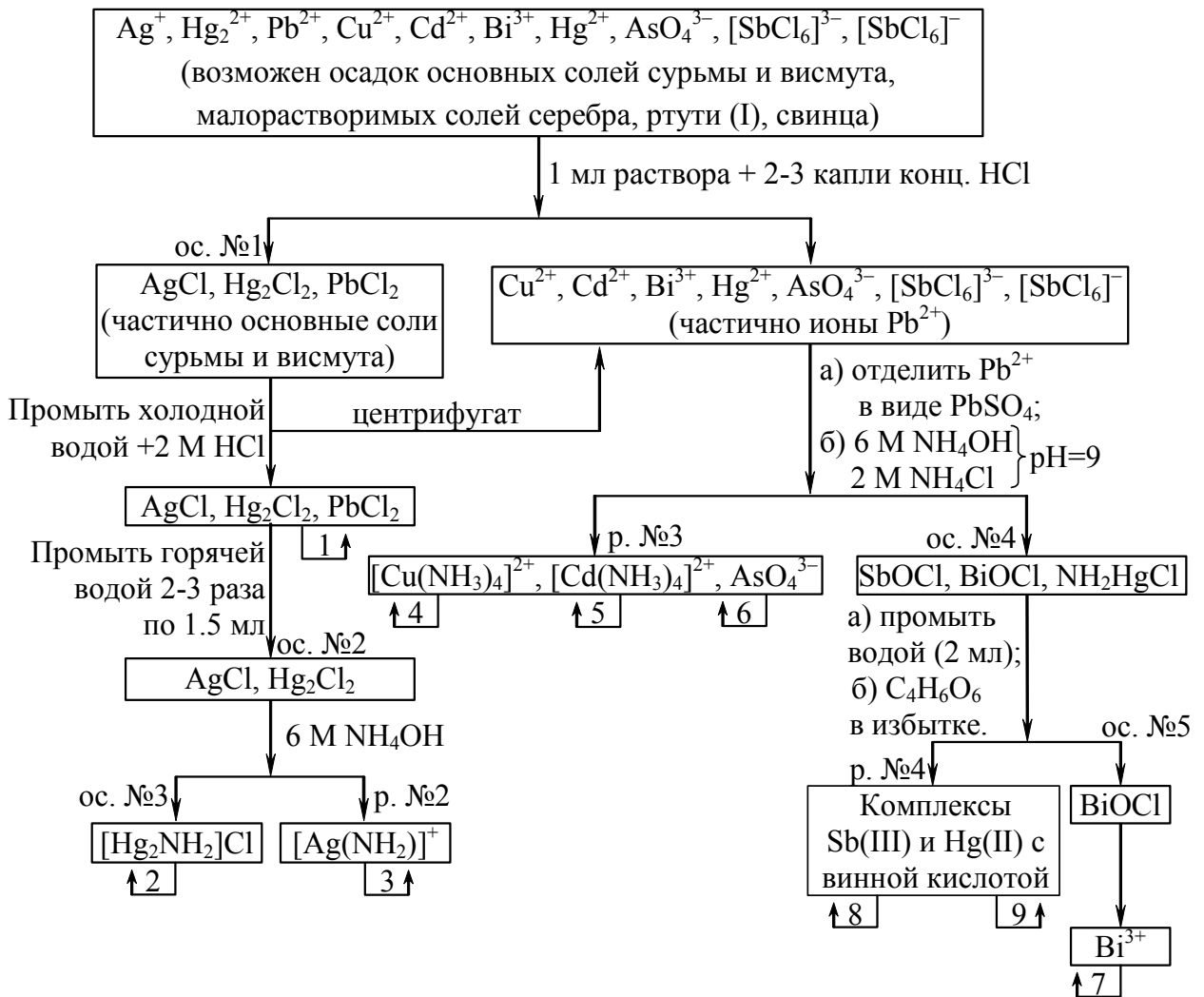


Рис. 3. Схема систематического анализа катионов IV и V аналитических групп

4, 5. Обнаружение Cu^{2+} и Cd^{2+} из раствора аммиаков (р. №3) ведут глицериново-щелочным методом (см. разд. 4.2, п.4.2.2., реакции (4.24) и (4.22)). К 0.5 мл раствора, содержащего аммиачные комплексы меди, кадмия и арсенат-ионы, подкисленного азотной кислотой до рН = 3-4, добавляют 5-6 капель разбавленного водой глицерина. Затем прибавляют по каплям 6 М раствор NaOH до сильнощелочной реакции (рН > 10). При добавлении NaOH содержимое пробирки необходимо тщательно перемешивать. Ионы Cu^{2+} обнаруживают по темно-синей окраске раствора глицерата меди, ионы Cd^{2+} – по выпавшему осадку $\text{Cd}(\text{OH})_2$ белого цвета.

6. Обнаружение ионов AsO_4^{3-} проводят с помощью магниезиальной смеси или молибденовой жидкости (см. разд. 4.2.5, п. 3 и п. 4).

Далее анализируют осадок №4, который сначала промывают 2 мл воды. Затем добавляют избыточное количество раствора винной кислоты для отделения Bi^{3+} (ос. №5) от Sb(III) и Hg^{2+} (р. №4).

7. Обнаружение Bi^{3+} . К осадку №5 добавляют 2 М раствор HCl и в растворе №5 открывают ионы висмута с помощью тиомочевины или станнита натрия по реакциям, описанным в разделе 4.2.4, п. 2 и п. 3. Образование желтого раствора комплексных ионов висмута с тиомочевинной или черного осадка металлического висмута показывает наличие ионов висмута в анализируемой смеси.

8. Обнаружение Sb(III) . Ведут из раствора №4, содержащего комплекс Sb(III) и Hg(II) с винной кислотой по реакциям с тиосульфатом натрия или фосфорномолибденовой кислотой, (разд. 4.2.6, п. 2 и п. 3).

9. Обнаружение Hg^{2+} . Проводят в другой части раствора №4 с помощью KI по реакции (4.25) или по реакции (4.28) с металлической медью.

5. ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Принципиальной разницы между качественным и количественным анализом не существует. Если в результате качественного анализа вещества можно получить ответ типа: данное химическое соединение (элемент) в пробе есть или нет, то количественный анализ позволит узнать сколько анализируемого вещества содержится в пробе.

Существуют различные методы анализа – химические и инструментальные (физические и физико-химические). В зависимости от выбора метода анализа требуется различное исходное состояние анализируемой пробы вещества – газообразное, твердое или в виде раствора. Вместе с тем анализируемая проба должна удовлетворять некоторым общим требованиям. Прежде всего, проба должна быть **представительной** по отношению к анализируемому материалу. В связи с этим при отборе пробы необходимо стремиться к максимальной гомогенизации вещества. Для твердых веществ это обычно достигается путем механического дробления, измельчения, растирания (диспергирования). Газообразные и жидкие вещества являются достаточно гомогенными по своей природе, если только в жидкости не наблюдается явление фазового расслоения (ликвации).

Применительно к пробоотбору введены следующие количественные характеристики. **Рабочий диапазон** – $A = m_i$, т. е. диапазон количеств определяемого компонента i , к которым применима данная методика. **Диапазон количеств пробы** $P = m_i + m_o$ – диапазон общих количеств пробы, состоящей из суммы количества определяемого компонента (m_i) и количества остальных компонентов (m_o). В зависимости от требуемого для анализа количества пробы (P) все методики подразделяются на:

- макроанализ ($P > 100$ мг);
- полумикроанализ (100 мг $> P > 10$ мг);
- микроанализ ($P < 10$ мг).

Диапазон содержаний компонента:

$$G = \frac{m_i}{m_i + m_o} \cdot 100\% .$$

В зависимости от величины G компоненты пробы обычно называются:

- главным компонентом ($G > 10 \%$);
- сопутствующим компонентом ($10 \% > G > 1 \%$);
- следовым компонентом ($G < 1 \%$).

Между величинами A , P и G существует соотношение

$$P = \frac{A}{G} \cdot 100\% .$$

На основании данного соотношения можно оценить минимальное и максимальное количество пробы, требуемое для проведения анализа по определенной методике.

Как правило, пробу перед анализом необходимо перевести в подходящую для анализа форму. Так как все вещества способны в той или иной мере сорбировать воду, для обеспечения воспроизводимости результатов пробу прежде всего необходимо высушить. Сушат пробу обычно в сушильном шкафу (1-2 ч. при 110-120 °С) или в эксикаторе (1-2 сут.). Многие методики позволяют производить анализ только жидких веществ. В связи с этим твердую пробу, как правило, растворяют или разлагают (вскрывают). Обычно используют:

- **мокрое разложение** (растворение в кислотах, растворах щелочей и комплексообразователей);
- **сплавление** (окислительное плавление или плавление с содой);
- **разложение с помощью газов** (выпаривание с минеральными кислотами, сжигание в токе воздуха и т. п.).

Для получения надежных результатов при количественном анализе проводят несколько измерений, как правило, 3-4. После измерений осуществляют статистическую обработку результатов. С помощью проведения градуировочных испытаний уменьшают **систематическую погрешность**. Избежать **случайные погрешности**, являющиеся результатом субъективных или аппаратных помех, полностью невозможно. Уменьшить влияние случайных погрешностей на точность результата можно увеличением числа испытаний.

Большое влияние на точность анализа оказывает **чувствительность** аналитической методики, определяемая как первая производная от измеряемой величины (градуировочной функции) по количеству определяемого вещества в пробе. Повышение чувствительности приводит к повышению точности аналитической методики.

5.1. Титриметрические методы

5.1.1. Основные принципы

Титрование является быстрым, точным и широко используемым методом определения количества вещества в растворе. Титрование осуществляется путем проведения реакций между определенным объемом **стандартного раствора** (раствора точно известной концентрации), с раствором содержащим неизвестное количество определяемого вещества. Стандартный раствор называется **титрантом**. Объем титранта, затрачиваемый на титрование, тщательно измеряют с помощью бюретки или другого мерного сосуда. Если объем и концентрация титранта известны, можно рассчитать количество определяемого (титруемого) вещества.

В основе титрования, как правило, лежит химическая реакция, протекающая по уравнению



где А – титрант, В – титруемое вещество, а и в – число молей каждого вещества.

Реакции, применяемые в титриметрическом анализе, должны: а) быть практически необратимыми; б) быть стехиометрическими; в) проходить быстро; г) образовывать продукты определенного состава; д) позволять надежно фиксировать точку эквивалентности; д) не давать побочных реакций. В количественном анализе используют реакции с константой равновесия $K_p \approx 1 \cdot 10^8$.

Точка, в которой добавлено теоретически необходимое для завершения реакции количество титранта, называется **точкой эквивалентности** титрования. В идеальном случае конечная точка титрования и точка эквивалентности должны совпадать, но по разным причинам (например, вследствие несвоевременного изменения окраски индикатора) они часто несколько различаются.

Раствор титранта (стандартный раствор) должен удовлетворять ряду требований. В связи с этим важной операцией является приготовление стандартного раствора.

Один из способов приготовления стандартного раствора заключается в следующем: точно взвешивают навеску соответствующего химически чистого вещества (первичный стандарт), растворяют ее в мерной колбе и

разбавляют раствор водой до требуемого объема.

Соединения, используемые в качестве стандартного раствора, должны удовлетворять следующим требованиям:

- состав соединения должен строго соответствовать химической формуле, вещество должно быть предельно чистым;
- реакция между стандартным раствором и титруемым веществом должна протекать быстро и стехиометрически;
- вещество должно быть устойчивым на воздухе при комнатной температуре и воздействии света, и не должно претерпевать изменений при высушивании, абсорбировать воду или диоксид углерода из воздуха;
- вещество должно обладать возможно более высокой эквивалентной массой, так как с увеличением массы вещества уменьшается относительная ошибка взвешивания.

Титрование можно осуществлять различными способами. Обычно используют следующие процедуры титрования:

- **прямое титрование** (пробу титруют раствором титранта);
- **инверсное титрование** (определенное количество титранта титруют раствором пробы);
- **обратное титрование** (титрант добавляют к пробе в избытке, а затем оттитровывают непрореагировавший титрант);
- **заместительное титрование** (к пробе добавляют вспомогательный реагент, взаимодействующий с определяемым веществом и дающий эквивалентное количество продукта реакции, а затем оттитровывают указанный продукт);
- **косвенное титрование** (анализируемое вещество переводят в другое соединение, которое оттитровывают).

Рассмотрим кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрование как наиболее распространенные титриметрические методы.

5.1.2. Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование – быстрый и точный метод определения веществ, обладающих кислотными или основными свойствами.

Для определения кислот используют сильные основания, например гидроксид натрия; для определения оснований применяют сильные кислоты, такие как соляная кислота. Методика анализа состоит в следующем. Сначала готовят рабочий раствор титранта, затем устанавливают его концентрацию путем титрования точно известного количества раствора первичного стан-

дарта. Для фиксации конечной точки титрования добавляют индикатор, за изменением окраски которого наблюдают визуально. В качестве первичного стандарта при определении концентрации гидроксида натрия наиболее часто применяют бифталат калия. Концентрацию соляной кислоты определяют обычно с помощью первичного стандарта трис-(оксиметил)аминометана или титрованием предварительно стандартизованным раствором гидроксида натрия. В таком случае раствор гидроксида натрия называют вторичным стандартом. Процентное содержание кислоты или основания в образце определяют титрованием стандартным раствором гидроксида натрия или соляной кислоты. Конечную точку титрования фиксируют визуально по изменению окраски индикатора или рН-метром.

Значение рН в точке эквивалентности равно 7 только при титровании сильной кислоты сильным основанием или наоборот. Величина рН в точке эквивалентности зависит от природы титруемого вещества и условий титрования. В кислотно-основном титровании важно правильно выбрать индикатор, так как различные индикаторы изменяют свою окраску при различных значениях рН.

Фактически окраска индикатора изменяется не при каком-то определенном значении рН, а в интервале, равном примерно двум единицам рН. Величина рН точки эквивалентности должна находиться в интервале рН перехода окраски выбранного индикатора.

Процесс кислотно-основного титрования лучше всего контролировать путем измерения рН в различные моменты титрования и построения кривой титрования, т. е. графика зависимости рН от количества добавленного титранта. По мере добавления титранта рН постепенно изменяется. Однако вблизи точки эквивалентности происходит резкий скачок рН. В точке эквивалентности скорость изменения рН наибольшая (рис.4). Данные для построения кривой можно получить экспериментально с помощью рН-метра. Этот прибор измеряет рН раствора по разности потенциалов двух электродов, опущенных в раствор. В качестве индикаторного применяют стеклянный электрод, потенциал которого зависит от рН. В качестве электрода сравнения используют каломельный электрод, так как его потенциал не изменяется даже при значительных колебаниях рН. Разность потенциалов этих электродов, измеренная в вольтах или милливольтвах, является линейной функцией рН среды. Шкала рН-метра отградуирована так,

что величину напряжения можно считать непосредственно в единицах рН.

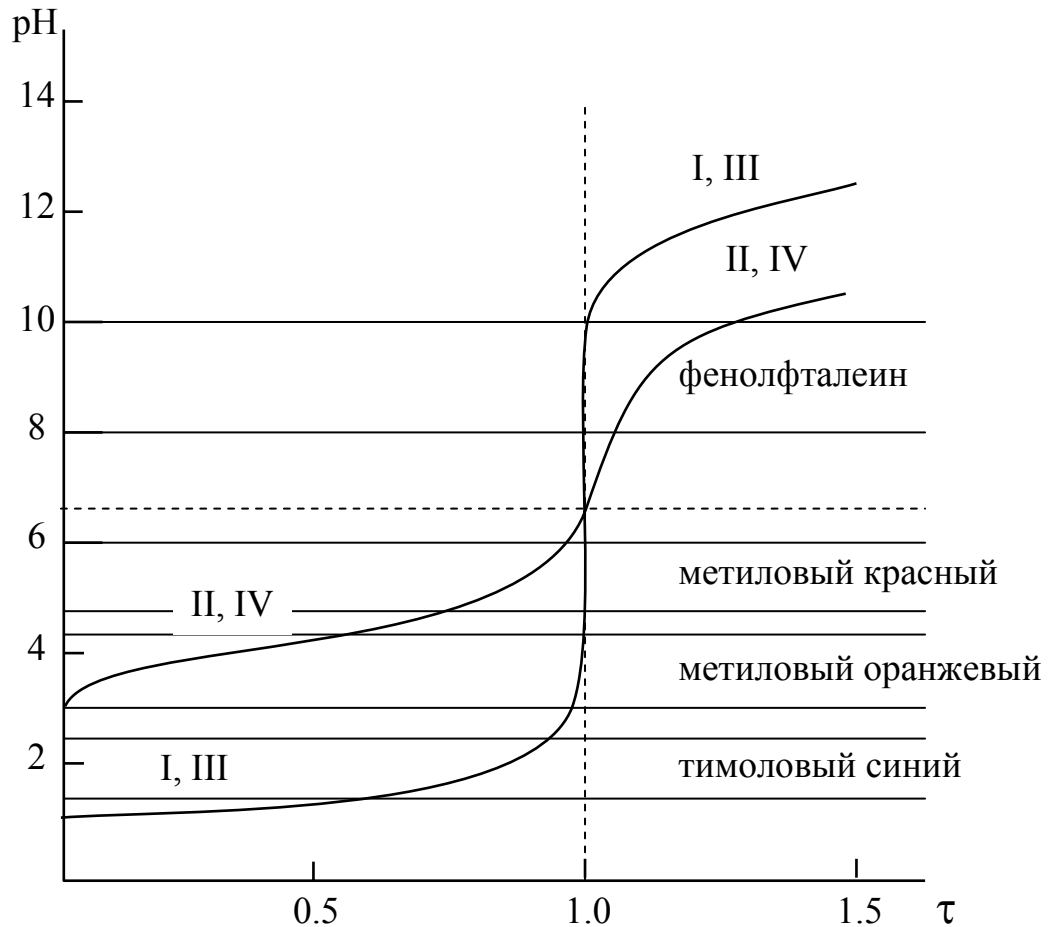


Рис. 4. Примеры кривых титрования растворов: I – сильной кислоты сильным основанием; II – слабой кислоты сильным основанием; III – сильной кислоты слабым основанием; IV – слабой кислоты слабым основанием. τ – степень оттитрованности ($\tau = 1$ – точка эквивалентности)

Титрование сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой. При титровании сильной кислоты и сильного основания в точке эквивалентности величина рН резко меняется. При добавлении не большого, количества титранта в точке эквивалентности рН раствора меняется на несколько единиц. Для титрования этого типа подходит любой индикатор, интервал перехода окраски которого находится в области значения рН, соответствующих почти вертикальному участку кривой титрования, например метиловый красных, фенолфталеин и некоторые другие индикаторы (рис.4).

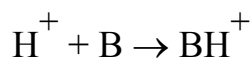
В кислотно-основном титровании концентрации титрантов обычно

составляют примерно 0.1-0.5 М, а раствор титруемой кислоты или основания часто разбавляют до концентрации порядка 0.01 М, разбавление приводит к уменьшению скачка рН в точке эквивалентности.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. В этом случае точка эквивалентности находится в щелочной области рН, поэтому применяют индикатор, изменяющий окраску в соответствующем интервале щелочных значений рН, например фенолфталеин (рис.4). Окраска индикатора с интервалом перехода в кислой области рН (например, метилового оранжевого) значительно изменяется задолго до точки эквивалентности, поэтому такой индикатор применять нельзя. Щелочную реакцию в точке эквивалентности вызывает слабое основание, образовавшееся в процессе титрования.

Форма кривой титрования зависит от величины константы ионизации титруемой кислоты и концентрации применяемых растворов. Величина скачка рН в точке эквивалентности уменьшается с понижением константы ионизации кислоты. При титровании более слабых кислот визуальное определение конечной точки титрования с помощью индикаторов затруднено, однако конечную точку можно достаточно точно установить по кривой титрования, экспериментально полученной с использованием рН-метра. Слабые кислоты с pK_a более 7 или 8 (в зависимости от концентрации) в водном растворе оттитровать нельзя.

Титрование слабого основания сильной кислотой. В этом случае точка эквивалентности находится в области кислых значений рН, поскольку продукт нейтрализации слабого основания "В" является слабой кислотой VH^+ :



Для титрования данного типа применяют индикаторы с интервалом перехода окраски в кислой области рН (рис.4), например метиловый оранжевый (рН 3.2-4.5) или метиловый красный (рН 4.2-6.4). Для титрования обычных концентраций основания с pK_b не более 6 применяют индикаторы, а основания, имеющие pK_b порядка 7 или 8, титруют потенциометрически рН-метром.

Титрование двух кислот или двух оснований различной силы. При

титровании смеси кислот, значительно различающихся по силе, сначала титруется более сильная кислота, дающая скачок рН в своей точке эквивалентности. Затем титруется более слабая кислота, и в ее точке эквивалентности наблюдается второй скачок рН. Титрование, в результате которого получают отдельные конечные точки титрования каждого из двух или большего числа компонентов смеси, называют **дифференцированным**.

Дифференцированное титрование двух кислот возможно только в том случае, когда отношение их констант ионизации составляет 10^4 или более, т. е. когда их pK_a различаются на 4 или более единиц.

Индикаторы для кислотно-основного титрования (табл. 1). Индикаторы для кислотно-основного титрования представляют собой ярко окрашенные слабые кислоты или основания. У большинства из них кислотная и основная формы значительно различаются по окраске (двухцветные индикаторы). Существует также несколько одноцветных индикаторов, например фенолфталеин, у которого кислотная форма бесцветна, а основная имеет розово-фиолетовую окраску.

Таблица 1.

Области перехода окраски некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Окраска в более кислой области	Интервал рН смены окраски	Окраска в более щелочной области
метилловый фиолетовый (первый переход)	желтый	0.1–0.5	синий
крезоловый красный (первый переход)	красный	0.2–1.8	желтый
тимоловый синий (первый переход)	красный	1.2–2.8	желтый
тропеолин 00	красный	1.3–3.2	желтый
метилловый фиолетовый (второй переход)	синий	1.5–3.2	фиолетовый
диметилловый желтый	красный	2.9–4.0	желтый
бромфеноловый синий	желтый	3.0–4.6	синий
метилловый оранжевый	красный	3.1–4.4	оранжево-фиолетовый
ализарин S	желтый	3.7–5.2	фиолетовый
бромкрезоловый зеленый	желтый	3.8–5.4	синий

метиловый красный	красный	4.4–6.2	желтый
n-нитрофенол	бесцветный	4.7–7.9	желтый
лакмус	красный	5.0–8.0	синий
бромтимоловый синий	желтый	6.0–7.6	синий
феноловый красный	желтый	6.4–8.2	красный
нейтральный красный	красный	6.8–8.0	желтый
крезоловый красный (второй переход)	желтый	7.2–8.8	красный
тропеолин 000	желто-коричневый	7.6–8.9	красный
тимоловый синий (второй переход)	желтый	8.0–9.8	синий
фенолфталеин	бесцветный	8.2–10.0	красный
тимолфталеин	бесцветный	9.4–10.6	синий
ализариновый желтый	желтый	10.0–12.0	красный
тропеолин 0	желтый	11.0–12.7	желто-коричневый
сим-тринитробензойная кислота	бесцветный	12.0–13.5	оранжевый

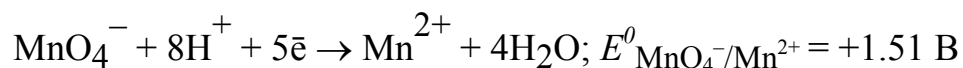
При титровании одной кислоты или основания индикатор действует как вторая кислота или основание. Так при титровании кислоты гидроокисью натрия вторая кислота (индикатор), будучи более слабой, чем главная, титруется после нее. Концентрация индикатора, кроме того, значительно ниже. Сначала титруют главную кислоту, затем оттитровывают слабую кислоту-индикатор. Различие свойств индикаторов позволяет выбирать вещество, изменяющее окраску в интервале рН, совпадающем с областью скачка рН на кривой кислотно-основного титрования. Сначала лучше проводить кислотно-основное титрование в присутствии индикатора с использованием рН-метра, а затем фиксировать окраску индикатора в точке эквивалентности. Тогда исследуемые образцы титруют точно до этой окраски. Иногда готовят окрашенный раствор сравнения (стандарт) и проводят титрование до тех пор, пока окраска индикатора не достигнет окраски раствора сравнения.

5.1.3. Окислительно-восстановительное титрование

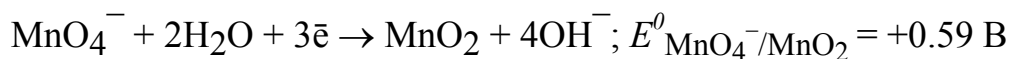
Окислительно-восстановительное титрование называется по типу применяемого титранта. Наиболее широкое применение получили следующие виды окислительно-восстановительного титрования:

перманганатометрия – титрант раствор KMnO_4 ; йодометрия – титранты растворы I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; броматометрия – титрант раствор Br_2 ($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$); бихроматометрия – титрант раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; цериметрия – титрант раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ или $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$; ванадатометрия – титрант раствор NaVO_3 ; йодхлорометрия – титрант ICl и др. В качестве примера рассмотрены методы **йодометрического, перманганатометрического, броматометрического** титрования.

1. Перманганатометрия. Перманганатометрическое титрование основано на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата, чаще всего в кислой среде в присутствии серной кислоты. Восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} протекает с присоединением пяти электронов по реакции:



В нейтральной или щелочной среде восстановление перманганат-ионов до MnO_2 протекает по уравнению:

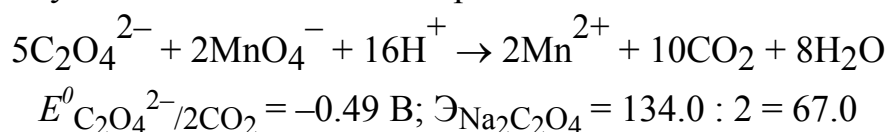


Индикатором в перманганатометрии может служить титрант, так как перманганат-ионы окрашивают бесцветные растворы в слабо-розовый цвет. В количественном анализе перманганатометрическое титрование применяется для определения железа ($2+$), нитритов, альдегидов и т. д. Методами перманганатометрии определяют количественное содержание пероксида магния, железо восстановленное.

Приготовление растворов перманганата калия. Для приготовления 500 мл. 0.1 н раствора перманганата калия на технических весах берут навеску 1.6 г KMnO_4 . Взятую навеску растворяют в 500 мл дистиллированной воды. Раствор оставляют на 7-10 дней, после чего путем фильтрования через стеклянный фильтр отделяют раствор от осадка диоксида марганца. Раствор сохраняют в емкости из темного стекла.

Стандартизация рабочего раствора перманганата калия по оксалату натрия. При работе с раствором перманганата калия должны использоваться бюретки со стеклянным краном. В качестве исходного

вещества для определения точной концентрации раствора перманганата калия используют щавелевокислый натрий:

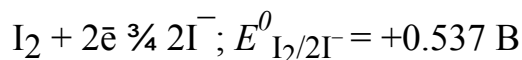


Определение проводят по методу отдельных навесок. Чтобы на титрование раствора расходовалось 20-25 мл 0.1 н раствора KMnO_4 , необходимо 0.13-0.16 г оксалата натрия.

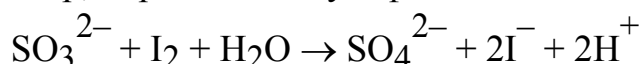
В сухую пробирку с пробкой помещают 0.5 г оксалата натрия, в три конические колбочки на 100 мл методом отсыпания взвешивают точные количества оксалата натрия в пределах 0.13-0.16 г. Каждую навеску оксалата натрия растворяют в 20 мл воды, добавляют 20 мл 2 н серной кислоты, нагревают раствор на водяной бане до 70-85 °С (т. е. до появления паров), и горячий раствор титруют перманганатом калия до появления розовой окраски (первые капли перманганата калия добавляют медленно). Титрование навесок проводят до получения воспроизводимости величин a/V , где a – навеска оксалата натрия в граммах, V – объем перманганата калия в миллилитрах.

Если относительное расхождение величин a/V не превышает 0.2%, то рассчитывают среднее значение a/V . В противном случае берут еще несколько навесок оксалата натрия. Исходя из среднего значения рассчитывают нормальность, титр раствора перманганата и титр раствора перманганата калия по сульфату железа.

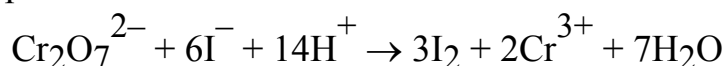
2. Йодометрия. В основе йодометрического метода лежит полуреакция:

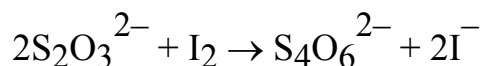


Метод применим для определения, как восстановителей, так и окислителей. Например, определение сульфит-иона идет по реакции:



Определение окислителей основано на реакции взаимодействия окислителя с йодид-ионом, но так как нет возможности фиксировать точку эквивалентности, выделившийся йод титруют рабочим раствором тиосульфата натрия:





$$\text{Э}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.2 : 6 = 49.03; \text{Э}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248.2; \text{Э}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 158.1$$

Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия. Для приготовления 200 мл 0.1 н раствора тиосульфата натрия взвешивают в бюксе 5 г тиосульфата натрия и 0.02 г Na_2CO_3 . Оба вещества растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 200 мл. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

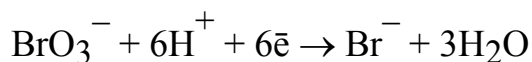
Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия (полумикрометод). Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия проводится по дихромату калия методом пипетирования. Используются мерная колба на 100 мл, пипетка на 10 мл (одна и та же и для определения количества сульфата меди). Точная навеска дихромата калия лежит в пределах 0.16-0.19. Пробирку с дихроматом калия взвешивают на аналитических весах, отсыпают дихромат через воронку в мерную колбу и вновь взвешивают пробирку с дихроматом. Дистиллированной водой из промывалки смывают дихромат с воронки в колбу, обмывают водой горло колбы, взбалтывают содержимое колбы до полного растворения дихромата калия и только после разбавляют раствор, доливая воду до метки. Раствор хорошо перемешивают.

Сухой или ополоснутой раствором пипеткой на 10 мл отбирают 1/10 часть раствора дихромата калия в коническую колбу на 250 мл. Перед титрованием в колбу добавляют 5 мл 10 % раствора KI и 5 мл 2 н раствора HCl , колбу закрывают часовым стеклом и оставляют на 5 минут в темном месте. Затем к раствору прибавляют 50 мл воды и титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя его по каплям и хорошо перемешивая раствор. Когда окраска раствора из бурой перейдет в бледно-желтую, добавляют 50 капель крахмала (2-3 мл) и продолжают титрование до перехода синей окраски раствора в бледно-зеленую (почти бесцветную). При втором и последующих титрованиях крахмал добавляется возможно ближе к концу титрования. Отсчет объема раствора тиосульфата ведется с точностью ± 0.005 мл. Далее по экспериментальным данным величины титра раствора тиосульфата натрия по дихромату или $\frac{a}{10 \cdot V}$ где a – навеска дихромата калия

в граммах, V – объем в миллилитрах. Если значение $\frac{a}{10 \cdot V}$ отличается не более чем на 0.5 %, то можно вычислять среднее значение титра тиосульфата натрия по дихромату калия. В противном случае нужно повторять определение еще по одной или двум навескам дихромата. Далее по $\left(\frac{a}{10 \cdot V}\right)_{\text{ср.}}$ вычисляется нормальность раствора тиосульфата натрия, титр

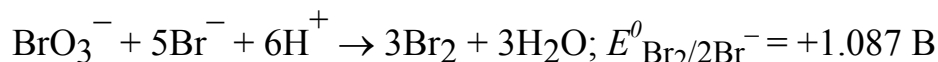
раствора тиосульфата натрия и титр раствора.

3. Броматометрия. В броматометрии используется реакция окисления бромат-ионом BrO_3^- :



$$E^0_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} = +1.44 \text{ В}; \quad \mathcal{E}_{\text{KBrO}_3} = M_{\text{KBrO}_3} : 6 = 167.0 : 6 = 27.83.$$

В кислых растворах бромат-ион реагирует с бромид-ионом, образуя бром:



При взаимодействии с кислыми растворами более сильных восстановителей бромат-ион количественно восстанавливается до бромид-иона. После того как реакция с определяемым веществом закончится, начинается окисление бромид-иона избытком бромат-иона до свободного брома.

Для определения эквивалентной точки применяются индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, хинолиновый желтый и др. Ряд веществ, таких, как Sb^{3+} , As^{3+} , дисульфиды, пероксид водорода, щавелевая кислота и др. можно определить прямым титрованием стандартным раствором бромата калия.

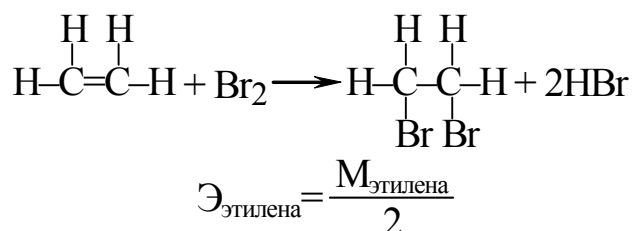
Стандартный раствор бромата калия может служить удобным и устойчивым источником брома в титриметрическом анализе. В этом случае к кислому раствору определяемого вещества прибавляют избыток бромид-ионов. Прибавляемый затем стандартный раствор бромата приводит к образованию эквивалентного количества брома.

Органические соединения реагируют с бромом, образуя продукты замещения, либо продукты присоединения. Например, в реакции

бромирования 8-оксихинолина замещаются бромом на два атома водорода:



Реакция присоединения имеет место при бромировании этилена.



Большинство органических соединений реагирует с бромом со скоростью, недостаточной для прямого титрования, пример определение фенола. Тогда к пробе прибавляется измерение избыток бромата калия (обратное титрование). После завершения реакции бромирования добавляется избыток иодида калия, выделенный йод титруется стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора крахмала.

Броматометрическое титрование применяется при определении тимола, салициловой кислоты, оксихинолина и др. органических соединений.

Приготовление стандартного раствора бромата калия. Для приготовления используют реактив марки "Х.Ч.", который предварительно перекристаллизовывают и высушивают при 150-180 °С. Точную навеску бромата калия 2.8 г взвешивают на аналитических весах с точностью ± 0.0001 , переносят в мерную колбу и доводят дистиллированной водой до метки. Рассчитывают точную нормальность раствора. Приготовленный раствор бромата калия является стандартным.

Броматометрическое определение фенола. К 20 мл анализируемого раствора фенола, взятых пипеткой из мерной колбы на 100 мл, прибавляют 20.00 мл стандартного раствора бромата калия (± 0.02 мл), 0.5 г бромида калия и 5-10 мл 4 н хлороводородной или серной кислоты. Закрывают колбу притертой пробкой. Через 5-10 минут открывают колбу, быстро прибавляют

1 г иодида калия, хорошо взбалтывают содержимое колбы и титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора крахмала.

5.2. Гравиметрический метод

Сущность метода заключается в получении труднорастворимого соединения, в которое входит определяемый компонент. Для этого навеску вещества растворяют в том или ином растворителе, к примеру, в воде, осаждают с помощью реагента, образующего с анализируемым соединением малорастворимое соединение (практически нерастворимое). Это означает, что после осаждения в исследуемом объеме раствора должно оставаться только такое количество данного соединения, которое нельзя уже обнаружить при взвешивании на аналитических весах. Чувствительность обычных аналитических весов составляет ± 0.0001 г. Поэтому практически нерастворимым соединением необходимо называть такое, растворимость которого не превышает ± 0.0001 г в суммарном объеме раствора (1 л), остающегося после осаждения, и в промывных водах.

После переведения определяемого вещества в осадок его отделяют фильтрованием и отмывают от посторонних веществ. Затем осадок высушивают, прокаливают и после охлаждения взвешивают. Многие осадки можно взвешивать после высушивания при определенной температуре. По массе вещества находят массу определяемого компонента и проводят расчет его массовой доли в анализируемой навеске.

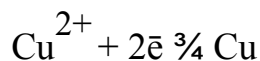
Имеются разновидности гравиметрического метода. В методе отгонки анализируемый компонент выделяют в виде газа, который взаимодействует с реактивом. По изменению массы реактива судят о содержании определяемого компонента в навеске. Например, содержание карбонатов в породе можно определить путем воздействия на анализируемый образец кислотой, в результате которого выделяется CO_2 :



Количество выделившегося CO_2 можно определить по изменению массы вещества, например CaO , с которым реагирует CO_2 .

Одним из основных недостатков гравиметрического метода является его трудоемкость и относительно большая продолжительность. Менее

трудоемким является электрогравиметрический метод, при котором определяемый металл, например медь, осаждают на катоде (платиновой сетке)



По разности массы катода до и после электролиза определяют массу металла в анализируемом растворе. Однако этот метод пригоден лишь для анализа металлов, на которых не выделяется водород (медь, серебро, ртуть).

Погрешности гравиметрического анализа зависят главным образом от полноты осаждения и от чистоты получаемого осадка.

Весовая форма и осажденная форма могут представлять собой одно и то же соединение, а могут и отличаться по своему химическому составу. Соответствующие примеры приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Некоторые гравиметрические методики

Ион	Осаждаемая форма	Весовая форма
Ag^+	AgCl	AgCl
Ca^{2+}	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3(\text{CaO})$
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3
Si (IV)	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SiO_2
Sn (IV)	$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SnO_2

Весовую форму получают из осажденной формы либо высушиванием, либо прокаливанием осадка до постоянной массы. При прокаливании может происходить изменение химического состава осадка:

К весовой форме предъявляются следующие требования:

- состав весовой формы должен точно соответствовать химической формуле;
- весовая форма должна обладать химической устойчивостью к компонентам воздуха (пары воды, CO_2 и др.) и продуктам сгорания фильтра, а также быть термически устойчивой в широком интервале температур;
- предпочтительно массовое содержание определяемого элемента в весовой форме, чтобы ошибки в определении ее массы в меньшей мере сказывались

на результатах анализа.

Вычисления в гравиметрическом анализе. При проведении гравиметрического анализа приходится сталкиваться с расчетами, основными видами которых являются: расчет навески или объема пробы, необходимой для анализа, а также объема (количества) реагента-осадителя, определение потерь при промывании осадка, вычисление результатов анализа. При этих вычислениях широко применяется постоянный аналитический (стехиометрический) множитель, называемый фактором пересчета (F), который может быть рассчитан либо взят из справочника. Этот множитель справедлив для пересчета содержания одного компонента, выраженного какой-либо массовой величиной, на стехиометрическое ему содержание другого компонента.

В общем случае для определяемого вещества A и его весовой формы B , которые связаны стехиометрическим соотношением $aA \rightarrow bB$ имеем:

$$b \cdot n(A) = a \cdot n(B),$$

тогда
$$\frac{b \cdot m(A)}{M(A)} = \frac{a \cdot m(B)}{M(B)}.$$

Отсюда
$$m(A) = m(B) \cdot \frac{a \cdot M(A)}{b \cdot M(B)} = m(B) \cdot F(A/B),$$

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_{\text{нав.}}} \cdot 100 = \frac{m(B) \cdot F(A/B)}{m_{\text{нав.}}} \cdot 100,$$

где $n(A)$ и $n(B)$ – количество определяемого вещества и его весовой формы, моль; $m(A)$ и $m(B)$ – масса определяемого вещества и его весовой формы, г; $M(A)$ и $M(B)$ – молярная масса определяемого вещества и его весовой формы, г/моль; $m_{\text{нав.}}$ – масса навески пробы для анализа, г; $\omega(A)$ – массовая доля определяемого вещества в образце, %; $F(A/B)$ – фактор пересчета.

5.3. Оптические методы анализа

Эти методы основаны на измерении оптических свойств веществ и изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами анализируемого вещества, вызывающего излучение, поглощение или отражение лучей. Они включают в себя **эмиссионные, люминесцентные и абсорбционные** спектральные методы.

Методы, основанные на изучении спектров поглощения лучей

анализируемыми веществами, получили название абсорбционно-спектральных. При прохождении света через раствор свет или его компоненты поглощаются или отражаются. По величине поглощения или отражения лучей судят о природе и концентрации вещества.

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера зависимость изменения интенсивности потока света, прошедшего через раствор, от концентрации окрашенного вещества в растворе, выражается уравнением

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

где C – концентрация окрашенного вещества в растворе; I_0 и I – интенсивность потока света, падающего на раствор и прошедшего через раствор; ε – коэффициент поглощения света, зависящий от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения); l – толщина слоя светопоглощающего раствора.

Измерив изменение интенсивности потока света, можно определить концентрацию анализируемого вещества. Определение ведут с помощью спектрофотометров и фотоколориметров.

В спектрофотометрах используют монохроматическое излучение, в фотоколориметрах – видимый свет. Сравнивают полученные при измерении данные с градуированными графиками, построенными на стандартных растворах. Эти методы обычно называют **спектрофотометрическими** и **колориметрическими** методами анализа.

Если измеряют поглощение лучей атомами определяемого компонента, которые получают распределением раствора анализируемого вещества в пламени горелки, то метод называют **атомно-абсорбционным** (атомно-абсорбционная спектроскопия). Этот метод позволяет анализировать вещества в очень малых количествах.

Оптический метод, основанный на отражении света твердыми частицами, взвешенными в растворе, называется **нефелометрическим**. Анализ проводится с помощью приборов нефелометров.

Методы, основанные на изучении спектров излучения, получили название **эмиссионных спектральных** методов анализа. В методе эмиссионной спектроскопии проба вещества нагревается до очень высоких температур (2000-15000°C). Вещество, испаряясь, диссоциирует на атомы или ионы, которые дают излучение. Проходя через спектрограф, излучение

разлагается на компоненты в виде спектра цветных линий. Сравнение этого спектра со справочными данными о спектрах элементов позволяет определить вид элемента, а по интенсивности спектральных линий – количество вещества. Метод дает возможность определить микро- и ультрамикроколичества вещества, анализировать несколько элементов, причем за короткое время.

Разновидностью эмиссионного анализа является **эмиссионная пламенная фотометрия**, в которой исследуемый раствор вводят в бесцветное пламя горелки. По изменению цвета пламени судят о виде вещества, а по интенсивности окрашивания пламени – о концентрации вещества. Анализ выполняют с помощью прибора – пламенного фотометра. Метод в основном используется для анализа щелочных, щелочноземельных металлов.

Методы, основанные на свечении анализируемого вещества под воздействием ультрафиолетовых (фотолюминесценция), рентгеновских (рентгенолюминесценция) и радиоактивных (радиолюминесценция) лучей называются **люминесцентными**. Некоторые вещества обладают люминесцентными свойствами, другие вещества могут люминесцировать после обработки специальными реактивами. Люминесцентный метод анализа характеризуется очень высокой чувствительностью (до 10^{-10} - 10^{-13} г люминесцирующих примесей).

Из оптических методов анализа в практике наиболее широко применяются колориметрические методы. Колориметрические методы основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

В колориметрическом методе используются химические реакции, сопровождающиеся изменением цвета анализируемого раствора. Измеряя светопоглощение такого окрашенного раствора, или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в испытуемом растворе.

Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии, т. е. светопоглощение таких растворов одинаковое.

Для окрашенного раствора, заключенного в стеклянную кювету с параллельными стенками, можно сказать, что по мере увеличения концентрации и толщины слоя раствора его окраска увеличивается, а интенсивность света I прошедшего через поглощающий раствор, уменьшается по сравнению с интенсивностью падающего света I_0 .

Величина $\lg(I_0/I)$ является очень важной характеристикой окрашенного раствора; ее называют оптической плотностью раствора и обозначают буквой D :

$$D = \lg(I_0/I) = e \cdot C \cdot l$$

Из этого уравнения вытекает, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине, слоя раствора. При одной и той же концентрации данного окрашенного вещества оптическая плотность раствора зависит только от толщины его слоя. Следовательно, если два раствора одного и того же окрашенного вещества имеют различную концентрацию, одинаковая интенсивность окраски этих растворов будет достигнута при толщинах этих слоев, обратно пропорциональных концентрациям растворов. Этот вывод очень важен, так как на нем основали некоторые методы колориметрического анализа.

Таким образом, чтобы определить концентрацию (C) окрашенного раствора, необходимо измерить его оптическую плотность (D). Чтобы измерить оптическую плотность, следует измерить интенсивность светового потока. Для измерения интенсивности окраски испытуемого раствора используют специальные приборы – фотоколориметры.

Колориметрическое титрование. Этот метод основан на сравнении окраски анализируемого раствора с окраской другого раствора – контрольного. Для приготовления контрольного раствора готовят раствор, содержащий все компоненты исследуемого раствора, за исключением определяемого вещества, и все употребляющиеся при подготовке пробы реактивы, и к нему добавляют из бюретки стандартный раствор определяемого вещества. Когда этого раствора будет добавлено столько, что интенсивности окраски контрольного и анализируемого раствора уравниваются, считают, что в анализируемом растворе содержится столько же определяемого вещества, сколько его было введено в контрольный раствор.

Метод уравнивания. Метод основан на уравнивании окрасок анализируемого раствора и раствора с известной концентрацией

определяемого вещества – стандартного раствора.

Существует два варианта выполнения колориметрического определения этим методом.

По первому варианту уравнивание окрасок двух растворов с разной концентрацией окрашенного вещества, проводят путем изменения толщины слоев этих растворов при одинаковой силе проходящего через растворы светового потока. При этом, несмотря на различие концентраций анализируемого и стандартного растворов, интенсивность светового потока, проходящего через оба слоя этих растворов, будет одинакова.

Соотношение между толщинами слоев и концентрациями окрашенного вещества в растворах в момент уравнивания окрасок будет выражаться уравнением:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{C_2}{C_1},$$

где l_1 – толщина слоя раствора с концентрацией окрашенного вещества C_1 ; l_2 – толщина слоя раствора с концентрацией окрашенного вещества C_2 . В момент равенства окрасок отношение толщин слоев двух сравниваемых растворов обратно пропорционально отношению их концентраций.

На основании приведенного уравнения, измерив толщину слоев двух одинаково окрашенных растворов и зная концентрацию одного из этих растворов, легко можно рассчитать неизвестную концентрацию окрашенного вещества в другом растворе. Для измерения толщины слоя, через который проходит световой поток, используют специальные приборы – колориметры.

По второму варианту, для уравнивания окрасок двух растворов с различной концентрацией окрашенного вещества, через слои растворов одинаковой толщины пропускают световые потоки различной интенсивности.

В этом случае оба раствора имеют одинаковую окраску, когда отношение логарифмов интенсивностей падающих световых потоков равно отношению концентраций.

В момент достижения одинаковой окраски двух сравниваемых растворов, при равной толщине слоев, концентрации растворов прямо пропорциональны логарифмам интенсивностей падающего на них света. Определения выполняют только с помощью колориметра.

Фотоколориметрические методы определения основаны на одном общем принципе. Световой поток проходит через кювету, наполненную испытуемым окрашенным раствором. Прошедший через раствор световой поток воспринимается фотоэлементом, в котором световая энергия превращается в электрическую. Возникающий при этом электрический ток измеряют при помощи чувствительного гальванометра. Сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотоэлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения.

Для определения этим методом концентрации исследуемого вещества измеряют оптическую плотность испытуемого раствора ($D_{\text{испыт.}}$) и эталонного раствора, концентрация которого известна ($D_{\text{этал.}}$). Расчет проводят по формуле:

$$C_{\text{испыт.}} = \frac{D_{\text{испыт.}}}{D_{\text{этал.}}} \cdot C_{\text{этал.}}$$

Основными преимуществами фотоколориметрических методов измерения интенсивности окраски являются быстрота и легкость определений при высокой точности.

Для проведения колориметрического анализа на фотоколориметре выбирают такой фильтр, через который проходит световой поток с областью длин волн, соответствующей максимуму поглощения определяемого вещества. Следовательно, цвет выбранного фильтра должен быть дополнительным к цвету раствора исследуемого вещества.

Определение количества анализируемого вещества в растворе осуществляют с помощью **калибровочного графика**. Для построения калибровочного графика пользуются серией эталонных растворов различной концентрации. Сначала готовят стандартный раствор, содержащий строго определенное количество исследуемого вещества. С помощью бюретки отбирают в мерные колбы емкостью 100 мл различные, точно измеренные объемы этого стандартного раствора и соответствующих реактивов, вызывающих окраску анализируемого раствора. Затем содержимое каждой мерной колбы разбавляют дистиллированной водой, доводя объем раствора до метки.

С помощью фотоколориметра измеряют оптические плотности приготовленных эталонных растворов и на основании полученных

результатов строят кривую зависимости оптической плотности раствора от его концентрации – калибровочную кривую.

5.4. Электрохимические методы анализа

К наиболее применимым методам электрохимического анализа относятся потенциометрический и полярографический.

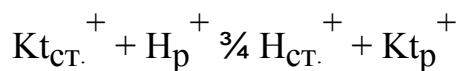
5.4.1. Потенциометрический метод

Потенциометрический метод базируется на измерении электродных потенциалов, которые зависят от активности ионов, а в разбавленных растворах – от концентрации ионов. Потенциалы металлических электродов определяются уравнением Нернста

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \approx E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}},$$

Где F – число Фарадея; $a_{M^{n+}}$ – активность иона M^{n+} ; $C_{M^{n+}}$ – концентрация иона M^{n+} в растворе; $E^0_{M^{n+}/M}$ – стандартный потенциал. По значению потенциала можно судить о концентрации ионов. Измерительная ячейка состоит из измерительного (индикаторного) электрода и электрода сравнения, который не чувствителен к определяемому веществу.

Все более широкое применение находят ионселективные электроды, на границах раздела фаз которых протекают ионообменные реакции. Потенциал ионселективного электрода зависит от активности, а в разбавленных растворах – от концентрации ионов в соответствии с уравнением Нернста. Наиболее широко известны ионселективные стеклянные электроды для измерения рН на поверхности стеклянного электрода происходит реакция ионного обмена.



$Kt_{ст.}$ – катионы стекла (K^+ , Na^+ , Li^+), индекс "р" означает раствор.

На границе стекла и раствора возникает скачок потенциала, величина которого зависит от активности ионов водорода

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H = E^0 - \frac{2.3RT}{F} \text{pH}.$$

Измерительная ячейка со стеклянным и вспомогательным электродами соединена с прибором рН-метром, предназначенным для измерения рН

растворов. Промышленностью также выпускаются ионселективные электроды для определения концентрации ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- (пределы определения 10^{-1} - 10^{-6} моль/л) и ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- (пределы определения 10^{-1} - 10^{-4} моль/л).

5.4.2. Полярографический метод

Полярографический метод предложен чешским ученым Я. Гомеровским в 1922 г. В этом методе строят кривые напряжение-ток для ячейки, у которой два, обычно ртутных, электрода. Один электрод капающий, второй электрод неподвижный с большой площадью поверхности. В ячейку заливается анализируемый раствор. При прохождении тока анализируемый ион осаждается на капле ртути и растворяется в этой капле:



Напряжение ячейки определяется, прежде всего, потенциалом капающего электрода, на котором возникает значительная концентрационная поляризация, так как он имеет небольшую площадь поверхности и соответственно высокую плотность тока. Восстановление его ионов протекает в режиме предельного тока, которое для капающего электрода имеет выражение:

$$I_{\text{пр}} = K_1 \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c = K_2 \cdot c$$

где K_1 и K_2 – константы; D – коэффициент диффузии; m – масса капли ртути; t – время образование капли; c – концентрация анализируемого металла в растворе.

Потенциал ртутного электрода определяется природой разряжающихся ионов и током, зависящим от концентрации ионов:

$$E = E_{1/2} + \frac{2.3RT}{nF} \ln \frac{I}{I_{\text{пр}} - I},$$

где $E_{1/2}$ – потенциал полуволны определяемый природой ионов; I – ток; $I_{\text{пр}}$ – предельный ток.

Если в растворе присутствует один разряжающийся ион, то полярографическая кривая (полярограмма) имеет одну волну, при наличии

нескольким ионов – несколько волн. По значению потенциала полуволны определяется вид ионов, а по величине предельного тока – их концентрация. Таким образом, полярографический метод позволяет определить концентрацию нескольких ионов в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М: Мир, 1978.
2. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: в 2 т. М: Химия, 1990.
3. Петрухин О.М. Аналитическая химия. М: Химия, 1993.
4. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии: в 2 т. М.: Высшая школа, 1996.
5. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. М.: Мир, 1997.

Оглавление

Введение.....	3
1. Общие положения и понятия качественного анализа	7
1.1. Задачи и методы качественного химического полумикроанализа	7
1.2. Разделение катионов на аналитические группы	9
2. Анализ катионов I и II аналитических групп	10
2.1. Общая характеристика катионов I и II аналитических групп	10
2.1.1. Действие группового реагента II аналитической группы.....	12
2.2. Реакции обнаружения катионов I и II аналитических групп	12
2.2.1. Реакции NH_4^+ ионов.....	13
2.2.2. Реакции Na^+ -ионов	13
2.2.3. Реакции K^+ -ионов	14
2.2.4. Реакции Mg^{2+} -ионов	15
2.2.5. Реакции Ba^{2+} -ионов.....	16
2.2.6. Реакции Sr^{2+} -ионов	17
2.2.7. Реакции Ca^{2+} -ионов.....	17
2.3. Ход анализа катионов I и II аналитических групп	18
3. Анализ катионов третьей аналитической группы	21
3.1. Общие реакции катионов III группы	21
3.1.1. Действие группового реагента III аналитической группы	22
3.1.2. Растворение сульфидов катионов III группы в кислотах	23
3.1.3. Действие щелочей на катионы III аналитической группы	24
3.2. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы	25
3.2.1. Реакции Al^{3+} -ионов	25
3.2.2. Реакции Cr^{3+} -ионов	27
3.2.3. Реакции Fe^{3+} -ионов	28
3.2.4. Реакции Fe^{2+} -ионов	29
3.2.5. Реакции Mn^{2+} -ионов	29
3.2.6. Реакции Zn^{2+} -ионов.....	30

3.2.7. Реакции Co^{2+} -ионов.	31
3.2.8. Реакции Ni^{2+} -ионов.	32
3.3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы.	33
3.3.1. Систематический ход анализа катионов III аналитической группы.	33
3.3.2. Дробный метод анализа катионов III аналитической группы.	37
4. Анализ катионов IV и V аналитических групп.	37
4.1. Общие реакции катионов IV и V аналитических групп.	37
4.1.1. Условия осаждения катионов IV аналитической группы сероводородом.	38
4.1.2. Растворение сульфидов катионов IV группы.	40
4.1.3. Действие гидроксида аммония на катионы IV группы.	43
4.1.4. Свойства хлоридов катионов V группы.	44
4.2. Реакции обнаружения катионов IV и V групп.	45
4.2.1. Реакции Cu^{2+} -ионов.	45
4.2.2. Реакция Cd^{2+} -ионов.	46
4.2.3. Реакции Hg^{2+} -ионов.	47
4.2.4. Реакции Bi^{3+} -ионов.	48
4.2.5. Реакции ионов мышьяка.	49
4.2.6. Реакции ионов сурьмы.	51
4.2.7. Реакции Ag^+ -ионов.	52
4.2.8. Реакции Hg_2^{2+} -ионов.	53
4.2.9. Реакции Pb^{2+} -ионов.	54
4.3. Систематический ход анализа смеси катионов IV и V аналитических групп (бессероводородный метод).	55
5. Основы количественного анализа.	59
5.1. Титриметрические методы.	61
5.1.1. Основные принципы.	61
5.1.2. Кислотно-основное титрование.	62
5.1.3. Окислительно-восстановительное титрование.	67
5.2. Гравиметрический метод.	73

5.3. Оптические методы анализа	75
5.4. Электрохимические методы анализа	81
5.4.2. Полярографический метод.....	82
Список литературы	83