

Н.Н.Ушакова, Е.Р. Николаева, С.А.Моросанова

пособие
по
аналитической
ХИМИИ

Н. Н. УШАКОВА, Е. Р. НИКОЛАЕВА, С. А. МОРОСАНОВА

ПОСОБИЕ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

(Методы обнаружения и разделения элементов)

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования
СССР в качестве учебного пособия
для студентов нехимических специ-
альностей университетов

Под редакцией
акад. И. П. АЛИМАРИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1981



36У3

Рецензенты:

кафедра аналитической химии
Казанского гос. ун-та;
канд. хим. наук Т. А. Чернова

Ушакова Н. Н., Николаева Е. Р., Моросанова С. А.
Пособие по аналитической химии. Качественный анализ. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 152 с. с ил.

В практическом пособии теоретическая часть посвящена краткому изложению основ химических, физических и физико-химических методов обнаружения, разделения и концентрирования элементов. Рассмотрены главные типы химических равновесий: протолитическое, окислительно-восстановительное, раствор — осадок, комплексообразования. Представлены основные сведения о спектральных (эмиссионном спектральном и люминесцентном) методах анализа, экстракции и хроматографии. В практической части дано описание аналитических реакций обнаружения элементов, в том числе люминесцентных и с применением эмиссионного спектрального метода. Приведены химические методы разделения элементов: дробный и систематические — карбонатный, кислотно-щелочной, сульфидно-щелочной, фосфатно-аммиачный. Представлены также схемы анализа с применением экстракционных и хроматографических методов.

Для студентов нехимических специальностей.

У $\frac{20506-158}{077(02)-81}$ 138-81 1804000000

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс аналитической химии, который изучают студенты нехимических специальностей, условно делится на два больших раздела:

I. Методы обнаружения и разделения элементов (качественный анализ).

II. Методы количественного определения элементов (количественный анализ).

В последнее десятилетие в преподавании аналитической химии произошли существенные изменения. В связи с возросшими требованиями к чувствительности, селективности, правильности и экспрессности анализа в общем курсе аналитической химии наряду с изучением химических методов значительное место отводится освоению физических и физико-химических методов анализа.

В течение 1970—1980 гг. опубликован ряд монографий и учебных пособий по теоретическим основам современной аналитической химии и отдельных методов анализа. Однако для практических занятий по курсу современной аналитической химии единого пособия пока нет.

Среди сравнительно новых методов обнаружения элементов в университетский курс для студентов нехимических специальностей прочно вошли методы эмиссионной фотометрии пламени, люминесценции, бумажной и ионообменной хроматографии, из методов концентрирования и разделения элементов — экстракция и хроматография. В химических методах анализа значительное место заняли способы дробного обнаружения элементов, а систематический анализ представлен главным образом бессероводородными методами разделения. Все эти изменения в преподавании практической части университетского курса аналитической химии для студентов нехимических специальностей нашли свое отражение в предлагаемом пособии, которое может служить руководством к лабораторным занятиям по I части курса. Пособие для лабораторных занятий по II части курса вышло в 1978 г. (Ушакова Н. Н., Николаева Е. Р., Моросанова С. А. Пособие по аналитической химии. М., Изд-во Моск. ун-та).

Пособие по методам обнаружения и разделения элементов состоит из двух частей: теоретической и практической. Теоретическая часть содержит два раздела: 1. Основы химических методов обнаружения и разделения элементов; 2. Основы физических и физико-химических методов обнаружения, разделения и концентрирования элементов. В первом разделе кратко рассмотрены основные характеристики аналити-

ческой реакции и всех видов химического равновесия. Во втором разделе приведены основные теоретические положения спектральных, хроматографических и экстракционных методов.

Практическая часть содержит также два раздела: 1. Методы обнаружения элементов. 2. Методы разделения элементов. В первом разделе рассматриваются химические методы обнаружения элементов, где дано описание выполнения основных аналитических реакций катионов *s*-, *p*- и *d*-элементов и некоторых анионов, а затем физические методы с описанием способов обнаружения некоторых катионов с помощью эмиссионного спектрального и люминесцентного анализов.

Раздел, посвященный методам разделения элементов, содержит методики химических и физико-химических методов разделения. В химических методах приведена схема дробного анализа, несколько схем систематического бессероводородного анализа, метод разделения анионов и способы проведения анализа твердых образцов. Для использования физико-химических методов разделения приводятся методики экстракционного и хроматографического разделения различных комбинаций ионов.

Описанию всех методов обнаружения и разделения элементов предпослано рассмотрение техники работы соответствующим методом, используемой аппаратуры, условий выполнения основных операций.

Некоторая диспропорция теоретического материала в отдельных разделах пособия объясняется желанием авторов более подробно осветить те вопросы, которые обычно вызывают затруднения у студентов или неединообразно изложены в других учебных пособиях.

В практической части выбор изучаемых ионов и реакций определялся программой курса Московского университета и может быть изменен в зависимости от профиля учебного заведения.

В основу пособия положен опыт многолетней работы большого коллектива сотрудников кафедры аналитической химии химического факультета МГУ по преподаванию аналитической химии на естественных факультетах Московского университета: биологического, почвоведения, геологического, географического. Часть приведенных в пособии реакций и физико-химических методик определения элементов предложены и опробованы сотрудниками кафедры аналитической химии химического факультета МГУ. Этот материал был издан в виде следующих сборников и методических разработок:

1. Методические разработки по качественному анализу. Под ред. акад. И. П. Алимарина. М., 1973 (МГУ, ЛФОП, хим. фак.).

2. Методические разработки по люминесцентным реакци-

ям на некоторые катионы и анионы. Под ред. акад. И. П. Алимарина. М., 1974 (МГУ, ЛФОР, хим. фак.).

3. *Фадеева В. И.* Методические разработки по экстракционным методам разделения и обнаружения элементов. Под ред. акад. И. П. Алимарина. М., 1975 (МГУ, ЛФОР, хим. фак.).

4. *Соколова И. В., Брыкина Г. Д., Головина А. П.* и др. Методические разработки к практикуму по методам обнаружения и разделения элементов. Под ред. доц. В. И. Фадеевой. М., 1978 (МГУ, ЛФОР, хим. фак.).

5. *Николаева Е. Р., Дорохова Е. Н.* Методические разработки к практикуму по качественному анализу (для студентов биологического факультета). Под ред. доц. В. И. Фадеевой. М., 1979 (МГУ, ЛФОР, хим. фак.).

Авторы выражают искреннюю благодарность доценту В. А. Бодня за ценные замечания по материалу рукописи, а также доцентам Т. А. Белявской, А. П. Головиной и К. А. Семененко за участие в обсуждении отдельных глав пособия. Авторы также очень признательны сотрудникам Издательства МГУ Н. М. Глазковой и Л. И. Чирковой за большой труд по редактированию книги.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

На основе изучения физических и химических свойств веществ, их ионного состояния и поведения в растворах разрабатываются методы быстрой, точной и правильной идентификации веществ, обнаружения, разделения и количественного определения элементов в сложных системах.

Из огромного многообразия физических и химических процессов, в которых может принять участие элемент, для аналитических целей используются лишь те, которые сопровождаются так называемым **аналитическим сигналом**, позволяющим получить информацию о наличии и количестве соответствующего элемента. Такие процессы (реакции) называются **аналитическими**. В зависимости от того, фиксируется ли только наличие аналитического сигнала или измеряется его интенсивность, получают сведения либо о присутствии элемента (качественный анализ), либо о его количестве (количественный анализ). Таким сигналом может служить выделение осадка, образование окрашенного соединения, появление спектральной линии определенной длины волны и т. д. Измеряя массу осадка, интенсивность светопоглощения окрашенного раствора, интенсивность спектральной линии и т. д., можно получить информацию о количестве данного компонента.

Методы анализа объединены в три группы: *химические, физико-химические и физические*. В химических и физико-химических методах анализа используются разнообразные свойства элементов, зависящие главным образом от валентных электронов. Аналитический сигнал (внешний эффект), возникающий при взаимодействии определяемого иона с реагентом, регистрируется визуально (химические методы) или с помощью прибора (физико-химические методы). Во многих физических методах используются свойства элементов, зависящие от электронов внутренних слоев и ядерных уровней атома. В этих методах соответствующие приборы регистрируют анали-

тические сигналы, связанные с индивидуальными свойствами анализируемых веществ (линии спектра, показатель преломления растворов и др.).

Способ проведения анализа в значительной степени определяется количеством анализируемого образца, так как от этого зависит выбор аналитических реакций и приборов, принцип, схема и техника анализа. На этой основе различают четыре метода анализа: макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ. Наибольшее распространение имеют методы *полумикроанализа*, где работают с массой вещества 10^{-4} — 10^{-5} кг и объемом раствора 10^{-7} — 10^{-8} м³. В зависимости от содержания компонентов в анализируемом образце их оценивают как главные или макрокомпоненты (содержание $> 1\%$), второстепенные ($0,01$ — 1%) и следы или микрокомпоненты ($< 0,01\%$).

Обнаружение компонентов в образце проводят в подавляющем большинстве случаев после переведения его в раствор так называемым «методом мокрого анализа», но в качестве вспомогательных используют и «методы сухого анализа»: метод растирания порошков, образование окрашенных перлов и т. д.

ГЛАВА I

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБНАРУЖЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

В химических методах анализа используют аналитические реакции взаимодействия элементов в определенном ионном состоянии с реагентом. Основными характеристиками аналитической реакции являются ее *чувствительность* и *избирательность* (селективность). Количественно чувствительность чаще всего характеризуется *пределом обнаружения* — наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено с помощью данной реакции. Чем ниже этот предел, тем чувствительнее реакция.

Понизить предел обнаружения данной реакции можно, например, экстрагируя продукт реакции в слой органического растворителя или проводя ее в водноорганической среде, т. е. в присутствии органических растворителей, смешивающихся с водой (ацетон, диоксан); повышается чувствительность реакции и в том случае, если ее использовать как капельную или микрокристаллоскопическую.

Аналитические реакции, внешний эффект которых характерен только для одного иона или соединения, называются

специфическими. Такие реакции очень важны для анализа, но их крайне мало. Противоположность специфическим реакциям составляют групповые — характерные для группы ионов. Большинство аналитических реакций занимает промежуточное положение и отличается большей или меньшей избирательностью (селективностью). Чем меньшее число ионов дает с данным реагентом одинаковый эффект, тем большей селективностью обладает данная реакция. Селективность реакции можно повысить, проводя ее при контролируемом значении pH (например, обнаружение Zn^{2+} и AsO_4^{3-} с помощью H_2S) или маскируя мешающие ионы.

Маскированием мешающего иона называют снижение его концентрации ниже предела обнаружения путем введения маскирующего агента. Для маскирования чаще всего используют реакции комплексообразования, причем образующийся комплекс должен быть бесцветным и устойчивым.

Обнаружение элементов при совместном присутствии можно проводить *дробным* и *систематическим* методами анализа. Дробный метод анализа основан на использовании для обнаружения каждого иона характерных реакций в определенных условиях, устраняющих мешающее влияние всех остальных ионов. В этом случае определенную последовательность в обнаружении ионов соблюдать не обязательно. Дробный метод анализа достаточно прост, но имеет ограниченное применение, так как число таких характерных реакций невелико. Систематический метод анализа более трудоемок, но универсален; в его основе лежит деление ионов на аналитические группы. Сложную по составу систему предварительно разделяют с помощью групповых реагентов на группы и подгруппы, а затем проводят обнаружение ионов внутри каждой аналитической группы отдельно. При этом следует строго соблюдать определенную последовательность при разделении аналитических групп и обнаружении ионов внутри групп.

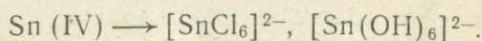
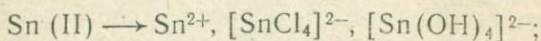
Для разделения на группы можно использовать процессы осаждения, экстракции, дистилляции, адсорбции и др. В зависимости от выбранного метода разделения число и состав аналитических групп меняется. В химических методах разделения применяют главным образом процесс осаждения в сочетании с реакциями комплексообразования и окисления-восстановления.

Многие свойства элементов (например, ионное состояние в растворах, способность участвовать в тех или иных химических и физических процессах) в значительной мере определяются строением их электронных оболочек, поэтому электронные аналоги являются и химическими аналогами. На этой основе различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. (В пособии рассматриваются некоторые *s*-, *p*- и *d*-элементы). Общность (близость) химико-аналитических свойств элементов указанных групп поз-

воляет проводить разделение сложных смесей на соответствующие группы. Для более тонких разделений внутри группы используются уже не общие свойства, а индивидуальные, обусловленные не только строением электронных оболочек, но и значениями энергий валентных электронов.

s-Элементы находятся в главных подгруппах I и II групп периодической системы Д. И. Менделеева. Они имеют только *s*-валентные электроны, отдавая которые образуют катионы с зарядом (+1) или (+2) с устойчивой 8-электронной оболочкой. Большой радиус этих катионов обуславливает их слабое поляризующее действие. Катионы *s*-элементов образуют в основном хорошо растворимые бесцветные соединения. В связи с этим указанную группу ионов нельзя выделить из смеси одним реагентом, используя процесс осаждения. Число аналитических реакций для этих ионов невелико:

p-Элементы расположены в главных подгруппах III, IV, V, VI, VII групп периодической системы Д. И. Менделеева. Они имеют по два *s*-электрона и от одного до шести *p*-электронов. Отдавая только *s*-электроны, эти элементы образуют ионы с (18+2)-электронной оболочкой, а отдавая и *p*- и *s*-электроны, образуют ионы с 18-электронной оболочкой. Такие ионы, особенно с 18-электронной оболочкой, обладают сильным поляризующим действием, поэтому в растворах присутствуют обычно в виде комплексных ионов. Отдавая последовательно *p*-, а затем *s*-электроны, один и тот же элемент может находиться в растворе в разных ионных формах и в разной степени окисления, например:



Поэтому для ионов *p*-элементов характерны реакции окисления-восстановления (только алюминий имеет одну степень окисления Al(III)) и в некоторой мере реакции комплексообразования. В связи с поляризующим действием ионов многие их соединения окрашены и малорастворимы, что позволяет выделять их из смеси, используя процесс осаждения.

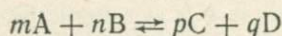
d-Элементы расположены в побочных подгруппах или между *s*- и *p*-элементами в 4 и 5-м периодах периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Они имеют два *s*- и от одного до десяти электронов *d*-подуровня. Сюда же относятся три элемента с достроенным *d*-подуровнем: цинк, кадмий, ртуть. Эти три элемента отдают только *s*-электроны и образуют ионы со степенью окисления II. Остальные элементы могут отдавать различное число электронов, образуя ионы с разной степенью окисления. Внешней электронной оболочкой ионов *p*-элементов является (18-*n*)-электронная или 18-элек-

тронная. Ионы с недостроенными 18-электронными оболочками интенсивно окрашены и вступают в реакции окисления-восстановления; ионы *d*-элементов с 18-электронными оболочками проявляют свойства комплексообразователей, образуя комплексные соединения, некоторые из которых окрашены и малорастворимы. Элементы этой группы так же, как и *p*-элементы, могут быть выделены из сложной системы в виде малорастворимых соединений. Однако близость свойств некоторых *s*- и *p*-элементов, особенно их ионов, не дает возможности четкого разделения этих элементов на отдельные группы. Иначе говоря, *s*-, *p*- и *d*-элементы (и их ионы) не относятся строго к трем разным *аналитическим* группам. Аналитические классификации хотя и построены с учетом свойств ионов, обусловленных принадлежностью к *s*-, *p*- и *d*-элементам, но не идентичны с этой классификацией. Аналитическая классификация может быть различной в зависимости от того, образование каких малорастворимых соединений положено в основу разделения ионов; соответственно меняется и схема систематического анализа. В связи с этим изучение аналитических реакций ионов предлагается не по их принадлежности к тем или иным аналитическим группам, а по строению их электронных оболочек, т. е. для *s*-, *p*- и *d*-элементов.

Систематический анализ смесей можно проводить по сероводородной и бессероводородным схемам (т. е. без использования или с ограниченным использованием H_2S и его заместителей). В пособии рассмотрены три схемы систематического анализа: сульфидно-щелочная, кислотнo-щелочная и фосфатно-аммиачная. Во всех этих схемах используются в различных сочетаниях процессы осаждения и растворения, окисления-восстановления, комплексообразования. Знание основных закономерностей и количественной характеристики этих процессов, проходящих в гомогенной и гетерогенной системах, позволяет регулировать направление и глубину их протекания. Степень обратимости реакции характеризуется константой равновесия.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Для обратимой аналитической реакции



при установившемся равновесии

$$K_T = \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n},$$

где K_T — термодинамическая константа равновесия; a — активность соответствующего компонента.

Если в системе имеют место электростатические взаимодействия — ионная сила раствора μ не равна нулю, — то активность компонентов связана с равновесной их концентрацией через коэффициент активности:

$$a_A = [A] f_A,$$

где $[A]$ — равновесная концентрация; f_A — коэффициент активности.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum [i] z_i^2$$

Если $\mu < 0,05$, то

$$-\lg f_{\pm} = 0,5 z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}},$$

где z — заряд иона.

Если компонент аналитической реакции, кроме того, принимает участие и в другой реакции, то последняя называется *конкурирующей* (побочной). Так, в водных растворах большинство катионов-комплексообразователей вступают в реакцию с растворителем (водой), образуя гидроксо- и аквакомплексы, некоторые из которых химически инертны; при наличии других лигандов образуются комплексы иного состава. В реальных многокомпонентных системах элементы присутствуют в нескольких формах, находящихся в равновесии, одна из которых в данных условиях преобладает. Форма существования элемента в растворе определяется его собственной природой, природой растворителя, ионным составом системы в целом (прежде всего кислотностью, наличием лигандов), а также температурой, давлением и т. д.

Связь концентрации одной из форм (например, принимающей участие в аналитической реакции) с общим содержанием компонента во всех формах (аналитической или общей концентрацией) осуществляется с помощью коэффициента конкурирующей реакции

$$[A] = C_A \alpha_A,$$

где C_A — аналитическая концентрация; α_A — коэффициент конкурирующей реакции, зависящий от ее типа (протонизации, комплексообразования) и концентрации вещества, ее вызывающей. Следовательно,

$$a_A = C_A f_A \alpha_A.$$

Соответственно выражению действующей массы компонента константа равновесия тоже имеет три выражения:

$$K^T = \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n}; \quad K^K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}; \quad K^Y = \frac{C_C^p C_D^q}{C_A^m C_B^n}.$$

K^T — термодинамическая константа,

$K^T = \text{const}$ при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$;

K^K — концентрационная константа,

$K^K = \text{const}$ при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $\mu = \text{const}$;

K^Y — условная константа,

$K^Y = \text{const}$ при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ и $\alpha = \text{const}$.

Все выражения констант связаны следующим образом:

$$K^T = K^K \frac{f_C^p f_D^q}{f_A^m f_B^n}; \quad K^K = K^Y \frac{\alpha_C^p \alpha_D^q}{\alpha_A^m \alpha_B^n};$$

$$K^T = K^Y \frac{f_C^p f_D^q}{f_A^m f_B^n} \times \frac{\alpha_C^p \alpha_D^q}{\alpha_A^m \alpha_B^n}.$$

Если

1) $\mu = 0$ и $\alpha = 1$:

$$K^Y = K^K = K^T.$$

2) $\mu \neq 0$, но $\alpha = 1$:

$$K^Y = K^K \neq K^T.$$

3) $\mu \neq 0$ и $\alpha \neq 1$: $K^Y \neq K^K \neq K^T$.

Обычно при $f \neq 1$ и $\alpha \neq 1$, т. е. при наличии конкурирующих реакций и электростатических взаимодействий $\alpha \ll f$ и можно принимать $f\alpha \approx \alpha$, т. е. учитывать наиболее сильное воздействие (конкурирующие реакции). Тогда $a \approx C\alpha$, а

$$K^T \approx K^Y \frac{\alpha_C^p \alpha_D^q}{\alpha_A^m \alpha_B^n} \quad \text{или} \quad K^Y \approx K^T \frac{\alpha_A^m \alpha_B^n}{\alpha_C^p \alpha_D^q}.$$

Вычисления, проведенные на основании величин K^T , дают значение *активности* той ионной формы компонента, которая участвует в данном равновесии; вычисления, основанные на использовании величин K^K , дают значение *равновесной концентрации* этой ионной формы, а основанные на K^Y — *аналитической концентрации* компонента во всех его формах. С помощью таких констант характеризуются все виды равновесий в гомогенных и гетерогенных системах. Константы этих равновесий в реальных условиях иногда обозначаются K' .

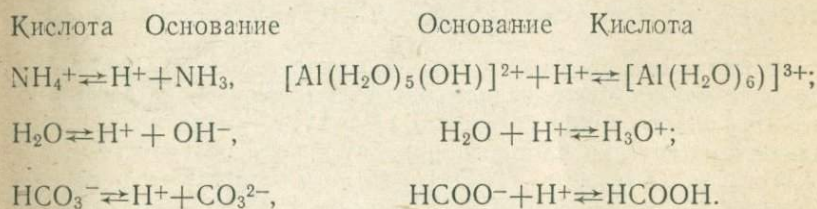
§ 1. Гомогенное равновесие

Большинство используемых аналитических реакций протекает в растворах; здесь рассматривается только один из видов гомогенных систем — водные растворы, где могут проходить реакции разного типа: протолитические, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др.

Кислотно-основное равновесие

Все реакции, связанные с переносом протона (реакции нейтрализации, гидролиза, диссоциации), относятся к *кислотно-основным* или *протолитическим*.

Частицы, отдающие протон (доноры протонов), проявляют свойства кислот; частицы, принимающие протон (акцепторы протонов) — свойства оснований. Каждой кислоте соответствует сопряженное с ней основание, каждому основанию — сопряженная кислота. Сопряженные кислота и основание составляют кислотно-основную пару. И кислоты, и основания могут быть молекулярными, катионными и анионными:

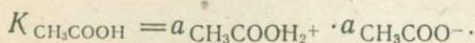
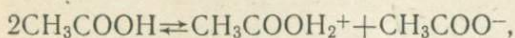


Кроме того, существуют частицы, способные проявлять и кислотные, и основные свойства — амфолиты (H_2O , HCO_3^- , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$).

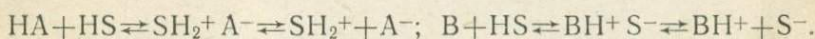
Присоединение или отдача протона — это полуреакции протолитического процесса, который представляет собой взаимодействие двух кислотно-основных пар, причем одна из них проявляет свойства кислоты, а другая — основания. Перенос протона происходит от кислоты к основанию. В протолитических реакциях может принимать участие амфипротный растворитель, т. е. растворитель, способный к автопротолизу. *Автопротолиз* — самоионизация растворителя, молекулы которого проявляют свойства и кислоты, и основания. Этот процесс описывается *константой автопротолиза* (K_s)



Положительно заряженная частица носит название *лиония*, отрицательно заряженная — *лиата*. Такими свойствами обладают большинство растворителей:



Вещество (протолит) проявляет в данном растворителе свойства кислоты, если акцепторные свойства к протону выражены у него слабее, чем у растворителя; в этом случае перенос протона имеет направление от протолита к растворителю. И, наоборот, протолит проявляет в данном растворителе свойства основания, если акцепторные свойства к протону у него выражены сильнее, чем у растворителя; перенос протона имеет направление от растворителя к протолиту. Протонный перенос осуществляется в две стадии — собственно протонный перенос с образованием ионного ассоциата и далее его диссоциация:



В полярных растворителях, например в воде, диссоциация ионного ассоциата происходит полностью. Если константа равновесия такого процесса велика ($K > 1$), то кислота или основание практически нацело переходят в воде соответственно в H_3O^+ или OH^- , а $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HA}}$ и $[\text{OH}^-] = C_{\text{B}}$ (если $C \geq 10^{-4}$ М). Более сильные кислоты, чем H_3O^+ , и более сильные основания, чем OH^- , в воде не существуют. Если же константа равновесия мала ($K < 1$), то расчет рН таких растворов проводится с использованием величин K ; в водных растворах — это константы кислотности или основности

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_{\text{HA}} C_{\text{HA}}}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}};$$

$$a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{B}} C_{\text{B}}}, \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{B}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{B}}.$$

Для данной кислотно-основной пары в данном растворителе имеет место соотношение

$$K_{\text{HA}} = \frac{K_{\text{s}}}{K_{\text{A}^-}}.$$

Например, в воде:

$$K_{\text{NH}_4} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

В разных растворителях K_{HA} и K_{A} для одних и тех же веществ различны.

Если кислота или основание могут присоединить или отдать несколько протонов, то они являются многопротонными и соответственно имеют несколько констант кислотности или основности. Чем больше значение K , тем более сильной кислотой или основанием проявляет себя данная частица, т. е. создает большую активность ионов H_3O^+ и OH^- в растворе. Когда в системе присутствует несколько кислотно-основных пар, то в первую очередь идет взаимодействие между наиболее сильными кислотой и основанием. Например, если в воде присутствуют одновременно две кислоты NH_4Cl и HCl , то вода, проявляя свойства основания, будет принимать протон преимущественно от HCl , переводя ее в ионы H_3O^+ , а слабая кислота NH_4^+ станет в присутствии HCl еще менее диссоциированной. В этом проявляется эффект *действия одноименного иона*: диссоциация слабых кислот (оснований) в присутствии более сильных кислот (оснований) и сопряженных оснований (кислот) уменьшается.

Например, протонный перенос для HNO_2 определяется $K_{\text{HNO}_2}^{\text{T}}$

$$K_{\text{HNO}_2}^{\text{T}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{NO}_2^-}}{C_{\text{HNO}_2}},$$

$$\text{так как } a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{NO}_2^-},$$

$$\text{то } a_{\text{NO}_2^-} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_{\text{HNO}_2}^{\text{T}} C_{\text{HNO}_2}},$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}}.$$

В присутствии сильных кислот (например, HCl)

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \neq a_{\text{NO}_2^-}, \quad a_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{HCl}};$$

$$a_{\text{NO}_2^-} = \frac{K_{\text{HNO}_2}^{\text{T}} C_{\text{HNO}_2}}{C_{\text{HCl}}}.$$

В присутствии сопряженного основания (например, KNO_2)

$$a_{\text{NO}_2^-} \neq a_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad a_{\text{NO}_2^-} = C_{\text{KNO}_2} = C_{\text{A}};$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_{\text{HNO}_2}^{\text{T}} C_{\text{HNO}_2}}{C_{\text{KNO}_2}}, \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}}^{\text{T}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}}}$$

Большую роль в практике аналитических операций имеют буферные системы, позволяющие поддерживать постоянное значение pH раствора. Буферным действием обладают смеси кислоты с сопряженным основанием (CH_3COOH и CH_3COONa , NH_4Cl и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и т. д.) и амфолиты (например, NaHCO_3 , NaH_2PO_4 и т. д.). Кислотность таких водных растворов рассчитывается по формулам:

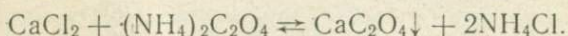
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}, \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}};$$

$$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}, \quad \text{pOH} = \text{p}K_{\text{B}} - \lg \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}};$$

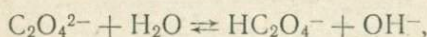
для амфолитов

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{H}_2\text{A}} + \text{p}K_{\text{HA}^-}}{2}, \quad \text{pOH} = \frac{\text{p}K_{\text{BH}^+} + \text{p}K_{\text{B}}}{2}$$

Протолитическая реакция может быть конкурирующей реакцией, например, для компонента, участвующего в аналитической реакции осаждения



Ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, проявляя свойства основания, может вступить в протолитическую реакцию с водой (реакцию гидролиза):



Тогда $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$, где $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ — коэффициент конкурирующей реакции — в данном случае протонизации. Вообще если в реакции протонизации участвует основание, являющееся анионом n -основной кислоты (A^{n-}), то

$$C_{\text{A}} = [\text{A}^{n-}] + [\text{HA}^{(n-1)-}] + [\text{H}_2\text{A}^{(n-2)-}] + \dots + [\text{H}_n\text{A}].$$

Используя выражения констант кислотности K_1, K_2, \dots, K_n , можно выразить концентрацию всех форм через одну и получить ее связь с аналитической концентрацией компонента при помощи коэффициента конкурирующей реакции для данной формы:

$$\alpha_{\text{H}_n\text{A}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^n}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n + K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-1} + K_1K_2[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n};$$

$$\alpha_{H_{n-1}A^-} = \frac{K_1[H_3O^+]^{n-1}}{[H_3O^+]^n + K_1[H_3O^+]^{n-1} + K_1K_2[H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n};$$

$$\alpha_{A^{n-}} = \frac{K_1K_2 \dots K_n}{[H_3O^+]^n + K_1[H_3O^+]^{n-1} + K_1K_2[H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n}.$$

Отсюда:

$$[H_nA] = C_A \alpha_{H_nA};$$

$$[H_{n-1}A^-] = C_A \alpha_{H_{n-1}A^-};$$

$$[A^{n-}] = C_A \alpha_{A^{n-}}.$$

В зависимости от кислотности раствора α принимает разные значения, и одной и той же аналитической концентрации компонента при разной кислотности соответствует разная концентрация всех ионных форм.

Таким образом, коэффициент конкурирующей реакции определяется природой участвующего в ней компонента и зависит от условий протекания реакции протонизации — рН раствора.

§ 2. Гетерогенное равновесие

Из различных видов гетерогенных систем в аналитической химии наибольшее значение имеют два: жидкость — жидкость и жидкость — твердая фаза. Первый тип гетерогенного равновесия рассмотрен в разделе «Экстракция».

Равновесие в системе раствор — осадок

В гетерогенной системе осадок — насыщенный раствор равновесие характеризуется константой, которая называется произведением растворимости (ПР). Как и для равновесия в гомогенной системе, константа может иметь три выражения:

ПР_т, ПР_к, ПР_у. Для системы $A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$
осадок раствор

$$\text{ПР}_{A_mB_n}^{\text{т}} = a_A^m a_B^n; \quad \text{ПР}_{A_mB_n}^{\text{к}} = [A]^m [B]^n.$$

3643



$$\text{PR}_{A_mB_n}^y = C_A^m C_B^n.$$

Используя f и α , получаем:

$$\text{PR}_{A_mB_n}^T = \text{PR}_{A_mB_n}^y f_A^m f_B^n \alpha_A^m \alpha_B^n.$$

Как и для гомогенной системы, при

$$\mu > 0, \alpha = 1 \quad \text{PR}^y = \text{PR}^K \neq \text{PR}^T;$$

$$\mu > 0, \alpha < 1 \quad \text{PR}^y \neq \text{PR}^K \neq \text{PR}^T.$$

Принципиально константа PR^T описывает равновесие в любой гетерогенной системе осадок — насыщенный раствор, но в случае хорошо растворимого соединения его насыщенный раствор характеризуется высоким значением μ и достаточно выраженными процессами ассоциации ионов. Вследствие этого связь между концентрациями ионов и их активностями чрезвычайно усложняется и не может быть выражена приведенными ранее уравнениями. По величине PR^T для таких соединений вычислить PR^K и концентрацию ионов вещества в растворе практически не удастся. Поэтому такой количественной характеристикой, как PR , пользуются применительно к равновесию: малорастворимое соединение — его насыщенный раствор. В этом случае в растворе обычно $\mu < 0,05$ и связь между концентрацией и активностью ионов определяется величиной f_{\pm} , достаточно просто связанной с величиной μ .

В практике аналитических определений и используют образование малорастворимых соединений, так как при обнаружении ионов такие реакции характеризуются низким пределом обнаружения, а при разделении ионов или отделении мешающего иона — полной разделении или отделения.

Величина PR позволяет вычислить растворимость соединения в идеальных и реальных условиях:

$$S_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{PR}_{A_mB_n}^T}{m^m n^n}} \quad \text{при } \mu = 0, \alpha = 1.$$

В присутствии посторонних электролитов ($f < 1$) растворимость малорастворимых соединений несколько повышается; это явление носит название солевого эффекта:

$$S_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{PR}_{A_mB_n}^K}{m^m n^n}} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{PR}_{A_mB_n}^T}{m^m n^n f_A^m f_B^n}} \quad \text{при } \mu > 0, \alpha = 1.$$

В случае конкурирующих реакций растворимость возрастает особенно резко:

$$S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}^y}{m^m n^n}} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}^r}{m^m n^n \alpha_A^m \alpha_B^n}}$$

при $\mu > 0, \alpha < 1,$

где α_A, α_B — коэффициент конкурирующей реакции протонизации по аниону или комплексообразования по катиону соответственно.

В присутствии электролитов с одноименным по отношению к осадку ионом растворимость его уменьшается — это явление называется эффектом действия одноименного иона:

$$S_{A_m B_n} = [A] = \sqrt[m]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}^h}{[B]^n}}$$

Вообще, если

$$a_A^m \cdot a_B^n > \text{ПР}_{A_m B_n}^r,$$

идет процесс выделения вещества из раствора в осадок (раствор пересыщен);

$$a_A^m \cdot a_B^n < \text{ПР}_{A_m B_n}^r,$$

идет процесс растворения осадка (раствор ненасыщен), если

$$a_A^m \cdot a_B^n = \text{ПР}_{A_m B_n}^r,$$

система находится в динамическом равновесии (раствор насыщен).

Чтобы вызвать процесс осаждения в равновесной системе, следует ввести избыток вещества с одноименным ионом. Осаждение считается полным, если концентрация осаждаемого иона в растворе снижается до 10^{-6} кг·ион/м³. Чтобы провести частичное или полное растворение осадка, необходимо ввести вещество, которое вызывает конкурирующую реакцию в отношении одного или всех ионов осадка. Растворение считается полным, если концентрация вещества в растворе достигает 10^{-2} М. Чем меньше ПР вещества, тем меньшая концентрация осадителя вызывает его осаждение и тем глубже должна проходить конкурирующая реакция для его растворения. Если в системе присутствуют несколько ионов, осаждающихся одним и тем же осадителем, то последовательность их выделения из раствора определяется последовательностью достижения (и превышения) величины их ПР.

Если действовать на ион, находящийся в растворе, смесью осадителей, с каждым из которых он образует малораство-

римое соединение, то выделяться в осадок ион будет преимущественно в виде менее растворимого соединения. Например, если на Ca^{2+} действовать смесью Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, то в осадок выделяется CaC_2O_4 , так как

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^{\tau} < \text{ПР}_{\text{CaSO}_4}^{\tau}.$$

Одно малорастворимое соединение (АВ) может быть переведено в другое малорастворимое соединение (АС) при условии

$$\frac{\text{ПР}_{\text{AB}}^{\kappa}}{[\text{B}]} > \frac{\text{ПР}_{\text{AC}}^{\kappa}}{[\text{C}]}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{[\text{C}]}{[\text{B}]} > \frac{\text{ПР}_{\text{AC}}^{\kappa}}{\text{ПР}_{\text{AB}}^{\kappa}}.$$

Реакции осаждения часто используются для обнаружения ионов. В сочетании с конкурирующими реакциями протонизации или комплексообразования, проведенными на нужную глубину, они могут быть достаточно селективны. Так, реакцию образования желтого осадка хромата можно сделать характерной только для иона Ba^{2+} в присутствии иона Sr^{2+} , если конкурирующую реакцию протонизации CrO_4^{2-} провести на такую глубину, когда

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot \alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} [\text{Ba}^{2+}] > \text{ПР}_{\text{BaCrO}_4}^{\tau}, \quad \text{но}$$

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot \alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} [\text{Sr}^{2+}] < \text{ПР}_{\text{SrCrO}_4}^{\tau}.$$

Такое значение $\alpha = 0,03$ обеспечивается ацетатной буферной смесью (рН 5).

Реакции осаждения применяют для отделения ионов (удаления). В этом случае в системе надо создать условия, при которых осаждение данного иона происходит количественно. В реальной системе для иона А соединения A_mB_n это определяется условием

$$\sqrt[m]{\frac{\text{ПР}_{\text{A}_m\text{B}_n}^{\tau}}{C_{\text{B}}^n \alpha_{\text{B}}^n \alpha_{\text{A}}^m}} \leq 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{ион}/\text{м}^3$$

Процесс осаждения положен в основу всех методов систематического анализа — разделения ионов на аналитические группы, которые последовательно выделяются в осадок из исходной смеси при действии соответствующих групповых осадителей. Для этого в системе создают условия, когда одна аналитическая группа количественно осаждается, а все другие полностью остаются в растворе.

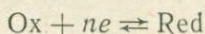
Разделение ионов на группы и подгруппы может быть основано и на избирательном растворении их малорастворимых

соединений. При этом обычно используется различие в величинах ПР одготипных соединений и их способность участвовать в различных конкурирующих реакциях (например, осаждение фосфатов и гидроксидов в присутствии избытка аммиака).

§ 3. Окислительно-восстановительное равновесие

Окислительно-восстановительные процессы связаны с переносом электронов и сопровождаются изменением степени окисления участвующих в них элементов. Компонент, принимающий электроны, называется окислителем (Ox); компонент, отдающий электроны, — восстановителем (Red). Окислитель, восстанавливаясь, переходит в сопряженную с ним восстановленную форму, и, наоборот, восстановитель, окисляясь, переходит в сопряженную с ним окисленную форму. Окислительно-восстановительная реакция проходит между компонентами двух окислительно-восстановительных пар, одна из которых проявляет свойства окислителя (акцептора электронов), а другая — восстановителя (донора электронов). Возможность, направление и интенсивность электронного переноса (окислительно-восстановительной реакции) определяются величинами окислительно-восстановительных потенциалов E реагирующих пар.

Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции



зависимость потенциала от активностей окисленной и восстановленной форм выражается уравнением Нернста:

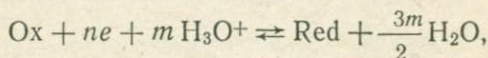
$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где E — равновесный потенциал; E^0 — стандартный потенциал; R — газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/К·моль; T — абсолютная температура по Кельвину; F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл; n — число электронов, участвующих в данной полуреакции.

Для 25°C

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Если в полуреакции участвуют H_3O^+ -ионы¹,



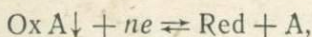
то

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^m.$$

¹ Для простоты вместо H_3O^+ чаще пишется H^+ .

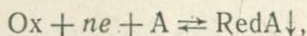
$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}}$ при условии, что активности всех компонентов равны единице или $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}}$, а $p\text{H} = 0$.

Если окисленная или восстановленная форма данной полуреакции представляет собой малорастворимое соединение, то E^0 такой пары можно вычислить, используя ПР соответствующего осадка:



$$E^0_{\text{Ox A}\downarrow/\text{Red}, \text{A}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,058}{n} \lg \text{ПР}^{\uparrow}_{\text{Ox A}},$$

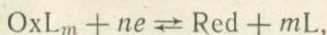
$$\text{где } \text{ПР}^{\uparrow}_{\text{Ox A}} = a_{\text{Ox}} a_{\text{A}};$$



$$E^0_{\text{Ox}, \text{A}/\text{Red A}\downarrow} = E^0_{\text{Ox/Red}} - \frac{0,058}{n} \lg \text{ПР}^{\uparrow}_{\text{Red A}},$$

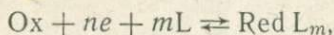
$$\text{где } \text{ПР}^{\uparrow}_{\text{Red A}} = a_{\text{Red}} a_{\text{A}}.$$

Если окисленная или восстановленная форма представлена комплексным соединением, то E^0 в этом случае вычисляется с учетом константы устойчивости комплекса:



$$E^0_{\text{Ox L}_m/\text{Red}, \text{L}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{\beta_m},$$

$$\text{где } \beta_m = \frac{a_{\text{Ox L}_m}}{a_{\text{Ox}} \cdot a_{\text{L}}^m};$$



$$E^0_{\text{Ox}, \text{L}/\text{Red L}_m} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,058}{n} \lg \beta_m, \quad \text{где } \beta_m = \frac{a_{\text{Red L}_m}}{a_{\text{Red}} \cdot a_{\text{L}}^m}.$$

Для реальных систем, когда $a_i = c_i f_i \alpha_i$, уравнение Нернста приобретает вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{KT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}.$$

В случае

$$C_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}}, \quad E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}},$$

где

$$E_{\text{Ox/Red}}^{0'} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

$E^{0'}$ — реальный потенциал данной пары, зависящий от электростатических взаимодействий в растворе и протекающих конкурирующих реакций.

Если $\alpha = 1$, но $\mu > 0$

$$E_{\text{Ox/Red}}^{0'} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}}$$

и сохраняет свое значение при $\mu = \text{const}$;

если $\alpha < 1$ и $\mu > 0$, то $f\alpha \approx \alpha$, а

$$E_{\text{Ox/Red}}^{0'} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

и сохраняет свое значение при $\alpha = \text{const}$, т. е. при постоянном значении концентрации вещества, вызывающего данную конкурирующую реакцию (рН, концентрация лиганда или осадителя).

Пример. Для пары Cu(II)/Cu(I) в присутствии КJ имеет место образование осадка CuJ . При $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ кг·ион/м}^3$ и $a_{\text{J}^-} = 1 \text{ кг·ион/м}^3$,

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}\downarrow} = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}\downarrow}^{0'} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{1}{\text{ПР}_{\text{CuI}}^+}$$

При $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ кг·ион/м}^3$, но $a_{\text{J}^-} \neq 1 \text{ кг·ион/м}^3$,

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}\downarrow} = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}\downarrow}^{0'} = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}\downarrow}^0 + 0,058 \lg a_{\text{I}^-}$$

При $a_{\text{Cu}^{2+}} \neq 1 \text{ кг·ион/м}^3$ и $a_{\text{J}^-} \neq 1 \text{ кг·ион/м}^3$

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}\downarrow} = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}\downarrow}^{0'} + 0,058 \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

или

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}\downarrow} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,058 \lg \frac{1}{\text{ПР}_{\text{CuI}}^+} + 0,058 \lg a_{\text{I}^-} + 0,058 \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Окислительно-восстановительная реакция возможна при наличии разности потенциалов у реагирующих пар (ΔE^0 в идеальных условиях и $\Delta E^{0'}$ — в реальных). Пара с большим значением E выступает в роли окислителя по отношению к паре с меньшим значением E , и окисленная форма пары, проявляющей свойства окислителя, взаимодействует с восстанов-

ленной формой пары, проявляющей свойства восстановителя.

Окислительно-восстановительное равновесие в идеальных условиях ($\mu=0$, $\alpha=1$) характеризуется константой K^T

$$\lg K^T = \frac{\Delta E^0 n}{0,058}; \quad K^T = 10^{\frac{\Delta E^0 n}{0,058}}$$

в реальных условиях K'

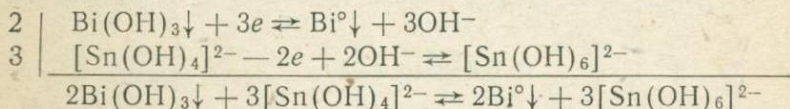
$$\lg K' = \frac{\Delta E^0 n}{0,058}; \quad K' = 10^{\frac{\Delta E^0 n}{0,058}}$$

Когда в системе присутствуют несколько окислительно-восстановительных пар, то в первую очередь взаимодействуют те, для которых ΔE максимальна, т. е. при введении окислителя (восстановителя) в первую очередь окисляется (восстанавливается) наиболее сильный восстановитель (окислитель).

Как и в случае протолитического равновесия, в реакции электронного переноса может принять участие вода, окисляясь до кислорода или восстанавливаясь до водорода, по этой причине в водных растворах не существуют восстановители, для которых $E^0 < -0,83$ В, и окислители, для которых $E^0 > 2$ В.

Реакции окисления-восстановления характерны для ионов d -элементов, имеющих незавершенную 18-электронную оболочку. Элементы в разной степени окисления обладают разными химическими свойствами: меняется окраска ионов, склонность к образованию комплексных и малорастворимых соединений, кислотные и основные свойства и т. д.

Для реакции обнаружения таких элементов можно использовать различие окрасок ионов разной степени окисления элемента. Например, при окислении в щелочной среде $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ наблюдается изменение зеленой (или фиолетовой) окраски аква- или гидроксокомплекса Cr(III) в желтую (CrO_4^{2-}), а при окислении в кислой среде — в оранжевую ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). По изменению окраски раствора обнаруживают марганец, проводя в кислой среде окисление $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$. Реакцией обнаружения может служить и восстановление — понижение степени окисления элемента:



Выделение металлического висмута сопровождается почернением осадка.

Окислительно-восстановительные реакции используются и для обнаружения анионов: $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^0$ (выделение йода); $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \downarrow$ (помутнение раствора и др.). Оксиды марган-

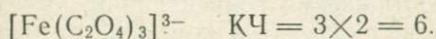
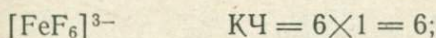
ца (II) и марганца (IV) обладают основными свойствами, оксид хрома (III)—амфотерными, оксиды марганца (VII) и хрома (VI)—кислотными. Это изменение свойств при окислении используют для разделения элементов, отделения мешающих элементов.

Окислительно-восстановительные процессы на той или иной стадии анализа в сочетании с реакциями осаждения, растворения, комплексообразования лежат в основе всех схем систематического анализа. Наконец, реакции окисления-восстановления часто используют для перевода в раствор мало-растворимых соединений, сплавов, природных объектов.

§ 4. Равновесие процесса комплексообразования с неорганическими и органическими лигандами

Комплексные соединения представляют собой ассоциаты способных к самостоятельному существованию простых форм, сохраняющиеся как структурные единицы и в кристаллическом состоянии, и в растворах. Комплексные соединения содержат центральный атом или ион-комплексообразователь и группу окружающих его ионов или молекул — лигандов. Большинство комплексных соединений относится к классу внутрисферных; в этом случае комплексообразователь и лиганды непосредственно связаны между собой координационной (донорно-акцепторной) связью, при образовании которой оба электрона предоставляются донорным атомом; связь может иметь и ионный и ковалентный характер. В роли комплексообразователей (акцепторов электронов) обычно выступают ионы металлов, а в роли лигандов (доноров электронов) — ионы или молекулы, имеющие свободные электронные пары (Cl^- , H_2O , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.). Если лиганд связан с ионом металла одним донорным атомом, он называется монодентатным (Cl^- , H_2O , NH_3 и др.), если несколькими — полидентатным (8-оксихинолин, ЭДТА и др.). Координационное число (КЧ) комплексообразователя определяется числом взаимодействующих с ним донорных атомов лиганда (числом лигандов, умноженным на их дентатность).

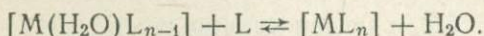
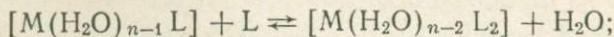
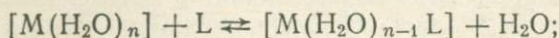
Например, для Fe(III)



Комплексные соединения могут иметь один центральный атом (моноядерные комплексы, например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) и несколько (полиядерные комплексы, например, $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$) могут содержать неорганические и органические лиганды одного или разного типов (одно- и разно-

лигандные комплексные соединения, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $(\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}_3))$.

Поскольку ионы металлов, способные к комплексообразованию, в водных растворах присутствуют в виде аквакомплексов, образование комплекса нового состава при введении других лигандов следует рассматривать как последовательное замещение молекул воды на новый лиганд. ML_n :



Комплексные соединения, у которых обмен лигандами происходит практически мгновенно, называются лабильными; комплексные соединения, которые обменивают воду на другие лиганды медленно (иногда только при нагревании), — называются инертными. В случае лабильных комплексов в уравнениях образования ML_n воду обычно не пишут, для кинетически устойчивых инертных комплексов таких упрощений делать нельзя.

Каждая стадия процесса комплексообразования характеризуется соответствующей константой, которая называется *ступенчатой (последовательной) константой устойчивости* комплексных соединений и обозначается K_i :

$$K_1 = \frac{a_{\text{ML}}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}}, \quad K_2 = \frac{a_{\text{ML}_2}}{a_{\text{ML}} a_{\text{L}}}, \quad \dots, \quad K_n = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{ML}_{n-1}} a_{\text{L}}}.$$

Равновесие полной диссоциации комплексных соединений на составляющие его компоненты характеризуется константой, которая называется *полной (суммарной) константой устойчивости* и обозначается β_i :

$$\beta_1 = \frac{a_{\text{ML}}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}}, \quad \beta_2 = \frac{a_{\text{ML}_2}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^2}, \quad \dots, \quad \beta_n = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n}.$$

Следовательно, $\beta_1 = K_1$, $\beta_2 = K_1 K_2$, ... , $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$.

При различном соотношении концентраций M и L доминирующей формой может оказаться комплекс разного состава: при избытке M — монолигандный, при большом избытке L — комплекс с максимальным числом координированных лигандов.

$$\text{Вообще } C_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_n];$$

$$C_{\text{L}} = [\text{L}] + [\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + n[\text{ML}_n].$$

Выразив концентрацию каждой формы через соответствующее значение β , получим:

$$C_M = [M] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n);$$

$$C_L = [L] + [M] (\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + \dots + n \beta_n [L]^n).$$

Отсюда можно вычислить α_i для каждой формы:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n};$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n};$$

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n};$$

Как и в случае других равновесий, константы, характеризующие процесс комплексообразования, могут быть выражены через активности компонентов (K^T и β^T), равновесные концентрации (K^K и β^K) и аналитические концентрации (K^Y и β^Y).

$$\text{Для } ML_n \quad K^T = K^Y \frac{1}{\alpha_M \alpha_L^n}.$$

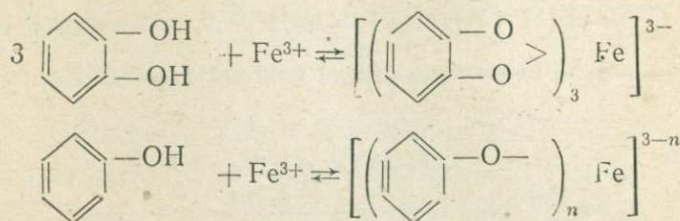
Например, для $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ $\beta^T_3 = 3,98 \cdot 10^{19}$. В кислых растворах устойчивость такого комплекса характеризуется $\beta^{Y_3} = \beta^T_3 \alpha^3_{C_2O_4^{2-}}$, так как имеет место конкурирующая реакция протонизации лиганда:

$$\alpha_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K_{H_2C_2O_4} K_{HC_2O_4^-}}{a_{H_3O^+}^2 + a_{H_3O^+} K_{H_2C_2O_4} + K_{H_2C_2O_4} K_{HC_2O_4^-}};$$

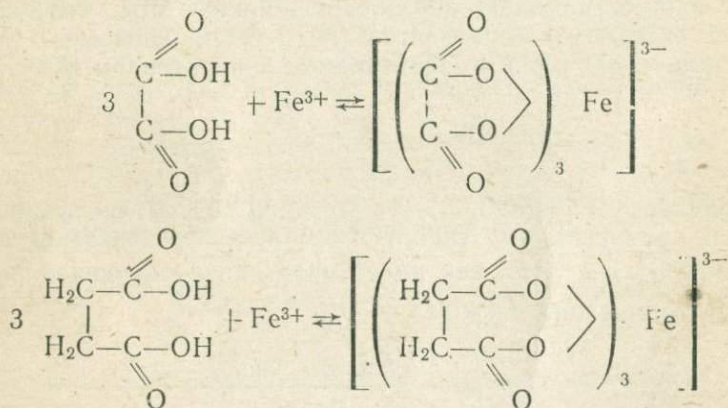
при $pH=3$, $a_{H_3O^+} = 10^{-3}$ кг-ион/м³, $\alpha_{C_2O_4^{2-}} = 5,5 \cdot 10^{-2}$ и $\beta^{Y_3} = 6,65 \cdot 10^{15}$.

Широкое распространение в аналитической практике нашли комплексные соединения с органическими лигандами. Большинство используемых для этой цели органических реагентов имеют в своем составе и функциональные группы и комплексообразующие группировки ($-N=$; $-N=O$; $-N=N-$; $-S-$; $-O-$ и многие другие). При взаимодействии с ионами металлов такие реагенты проявляют свойства полидентатных лигандов и образуют устойчивые циклические структуры (хелаты). Повышение устойчивости комплексного соединения, обусловленное образованием цикла, называется хелатным эффектом.

Например, пирокатехин образует с Fe^{3+} более устойчивое комплексное соединение, чем фенол, так как в первом случае имеет место образование цикла:

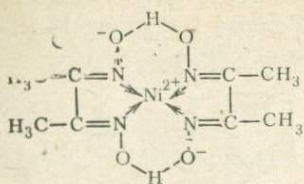


Комплексные соединения с шести- и особенно с пятичленными циклами наиболее устойчивы. Так, комплексное соединение железа (III) с щавелевой кислотой более устойчиво, чем с янтарной кислотой: в первом случае образуются пятичленные циклы, во втором — шестичленные:

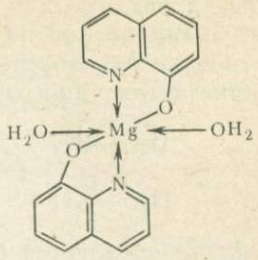


Особенно высокой устойчивостью отличаются комплексные соединения, в состав которых входит несколько циклов. Таким образом, *хелатный эффект* — повышение устойчивости комплексного соединения — определяется числом членов цикла и количеством циклов, приходящихся на один центральный ион.

Нейтральные хелаты — комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, — иногда называются внутримолекулярными соединениями. Они не только устойчивы, но часто мало растворимы, окрашены, хорошо экстрагируются органическими растворителями, поэтому их образование используют для разделения и определения элементов в различных методах анализа. Примером могут служить диметилглиоксимат никеля, оксихинолинаты магния, алюминия и др.:



диметилглиоксимат
никеля



8-оксиквинолинат магния

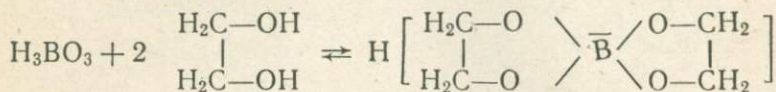
С комплексными соединениями и процессом комплексообразования приходится иметь дело практически во всех аналитических определениях. Прежде всего следует иметь в виду, что большинство катионов в водных растворах, а тем более в присутствии других молекул и ионов, проявляющих свойства лигандов, находятся в форме комплексных соединений. Если они инертны или отличаются высокой устойчивостью, то для проведения аналитических реакций на катион-комплексообразователь комплексные соединения необходимо предварительно разрушить: (например, провести конкурирующую реакцию по лиганду). Комплексные соединения находят самое широкое и многостороннее использование в анализе. Некоторые из них проявляют свойства реагентов-осадителей и служат для обнаружения соответствующих ионов:

Реагент	Ионы
$K_2[HgJ_4]$	NH_4^+
$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	Zn^{2+}, Co^{2+}
$K_4[Fe(CN_6)]$	$Fe^{3+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$

Реакцией обнаружения многих ионов может служить и сам процесс комплексообразования, если образующиеся комплексные соединения окрашены или малорастворимы: ярко-синий $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, ярко-красный $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$, желтый малорастворимый $Mg(C_9H_6ON)_2$, розовый малорастворимый $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ и др.

Образование устойчивых растворимых бесцветных комплексных соединений широко используется в целях маскирования мешающих определению ионов: при обнаружении Co^{2+} по реакции с NH_4NCS присутствующий в растворе Fe^{3+} маскируют, переводя его в $[FeF_5]^{2-}$; при обнаружении Hg^{2+} дитизоном маскируют Zn^{2+} , переводя его в $[ZnY]^{2-}$, где Y-анион ЭДТА и т. д.

Комплексообразование часто используют в качестве конкурирующей реакции для смещения всех видов равновесий в нужном направлении на заданную глубину. Например, кислотно-основное равновесие в водном растворе H_3BO_3 смещается в присутствии многоатомных спиртов:



В результате образуется более сильная, чем H_3BO_3 , одноосновная кислота.

Присутствие в растворе комплексообразующих агентов значительно сказывается на величине окислительно-восстановительного потенциала многих $Ox=Red$ -систем. Например, $E_{Fe(III)/Fe(II)}$ в присутствии F^- понижается, так как происходит образование комплексного соединения окисленной формы этой пары. Процесс комплексообразования существенно сказывается на растворимости осадков, т. е. оказывает воздействие на гетерогенное равновесие осадок — раствор.

В комплексных соединениях ярче проявляется индивидуальность элементов, поэтому появляется возможность разделения близких по аналитическим свойствам элементов. В связи с этим процесс комплексообразования используется в той или иной мере в большинстве самых разных методов разделения элементов как на большие группы, так и для более тонких разделений отдельных элементов. При этом в основу разделения может быть положено различие таких свойств комплексных соединений, как термодинамическая и кинетическая устойчивость, окраска, растворимость в воде и органических растворителях, сорбируемость, летучесть и т. д. Для разделения элементов на группы и подгруппы по методу осаждения часто используют образование аммиачных и гидроксокомплексов (такое разделение используется всеми схемами систематического анализа); некоторые методы экстракционного разделения основаны на предварительном образовании внутрикомплексных (хелатных) соединений разделяемыми элементами, например оксихинолинов.

На различии в устойчивости цианидных комплексов построено разделение таких пар, как Co^{2+} и Ni^{2+} ; Cu^{2+} и Cd^{2+} и т. д. Не менее широко образование комплексных соединений используется и для количественного определения элементов.

ГЛАВА 2

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБНАРУЖЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ (ОПТИЧЕСКИЕ) МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Спектральные (оптические) методы основаны на изучении характеристик вещества, обусловленных изменением его энергетического состояния под воздействием различного вида энергии, чаще всего электромагнитного излучения. Каждое вещество обладает индивидуальным определенным свойством поглощения и испускания излучения. Преобразуя эту способность вещества в соответствующий аналитический сигнал, можно проводить идентификацию элементов и химических соединений.

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу. В нем сочетаются как волновые, так и корпускулярные свойства, проявляющиеся в различных явлениях. Некоторые из них (дифракция, преломление и др.) могут быть объяснены с позиций волновой теории. Другие (поглощение, испускание излучения) — лишь при допущении, что излучение состоит из дискретных порций энергии, которые называются квантами или фотонами.

Основные параметры электромагнитного излучения — длина волны λ , частота колебаний ν [с⁻¹], волновое число $\bar{\nu}$ [см⁻¹] связаны между собой уравнением

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu n}{c}, \quad (1)$$

где n — отношение между скоростью электромагнитных волн в вакууме c и скоростью в данной среде, называемое коэффициентом преломления среды, в которой распространяется излучение. Три параметра — λ , ν и $\bar{\nu}$ в равной мере могут быть использованы для выражения спектральных характеристик.

Энергия фотона E электромагнитного излучения связана с его частотой известным уравнением

$$E = h\nu = \frac{hc}{n\lambda}, \quad (2)$$

где h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

Электромагнитное излучение, заключенное в диапазоне длин волн от γ -лучей (коротковолновая область, высокая энергия) до радиоволн (длинноволновая область, низкая энергия), составляет электромагнитный спектр.

Человеческий глаз чувствителен только к узкому интервалу длин волн электромагнитного излучения, представляющего собой видимую область спектра ($\sim 400\text{--}750$ нм). В связи с этим принятое различие между ультрафиолетовой и видимой (оптической) областями спектра относится скорее к физиологической основе, а не химической или физической. При взаимодействии указанных видов излучений с веществом происходят переходы в основном с участием валентных (так называемых оптических) электронов, находящихся на внешних энергетических уровнях. Поэтому возможность и характер поглощения или испускания веществом фотона, обладающего определенной энергией, зависит от строения атомов или молекул вещества.

Известно, что эти частицы могут находиться в основном (нормальном) или возбужденных состояниях (уровнях). Если молекула находится в основном электронном состоянии, то все электроны в ней занимают уровни с наименьшей энергией. Переход в возбужденное состояние связан с поглощением определенного вида энергии, в частности, энергии фотонов электромагнитного излучения. Следует отметить, что разные энергетические состояния строго квантованы, а энергия, отвечающая каждому состоянию, имеет только определенные дискретные значения. Поэтому переход в новое состояние, обладающее более высокой энергией, происходит в том случае, если энергия фотона равна разности энергий состояний, соответствующих данному переходу:

$$h\nu = E_2 - E_1. \quad (3)$$

Энергетические переходы в атомах и молекулах существенно различаются между собой. В атомах происходят в основном электронные переходы, между тем как внутренняя энергия молекул складывается из трех составляющих: из энергии электронного перехода (E_e), колебательной энергии (E_v , колебание атомов, составляющих молекулу, вдоль соединяющего их отрезка прямой) и энергии вращения молекулы как диполя в целом (E_r). Поэтому полная энергия молекулы, находящейся на определенном энергетическом уровне, равна

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (4)$$

Вследствие этого вся система оказывается квантованной в соответствии с тремя составляющими, которые отличаются по величине друг от друга примерно в 10 раз:

$$E_e > E_v > E_r.$$

Следовательно, при поглощении излучения молекулой может происходить повышение ее энергии за счет изменения энергии электронных, колебательных и вращательных переходов.

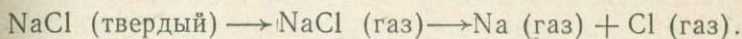
Атом или молекула могут быть возбуждены не только за

счет поглощения излучения, но и других видов энергии: термической, химической, электрической и проч.

Хорошо известно применение для этой цели пламени газовых горелок, которое представляет собой термодинамически равновесную низкотемпературную плазму. При внесении вещества в пламя последовательно происходит ряд процессов:

1) Испарение или сгорание растворителя с образованием частиц сухого вещества.

2) Переход этих частиц в парообразное состояние и атомизация или образование новых молекул. Например:



Свободные атомы могут частично ионизироваться.

3) Переход некоторой части образующихся атомов и молекул в возбужденное состояние. Необходимая для возбуждения энергия возникает в результате химических реакций сгорания компонентов горючей газовой смеси. Возбуждение осуществляется за счет соударений продуктов сгорания с газообразными частицами испытуемого вещества.

Возбужденное состояние системы неустойчиво, т. е. пребывание в нем кратковременно. Через определенный промежуток времени система возвращается в основное состояние. Этот переход происходит самопроизвольно (спонтанно) и сопровождается выделением энергии в различных формах (например, в виде тепла — безызлучательный переход; кванта излучения — излучательный переход).

Эмиссия (испускание) излучения. Пламя газовой горелки является источником сравнительно низкой энергии. Поэтому температура, получаемая в нем, достаточна лишь для осуществления переходов в возбужденное состояние с невысокой энергией, соответствующей энергии фотонов оптической области спектра. Вследствие этого возбужденные атомы или молекулы возвращаются в основное состояние, излучая ультрафиолетовый или видимый свет.

На изучении спектров испускания атомов, молекул, ионов основан *эмиссионный спектральный анализ*. Характеристический линейчатый спектр атома состоит из четких узких, достаточно удаленных друг от друга линий. Каждая линия отражает переход электрона с некоторого энергетического уровня возбужденного состояния на какой-либо более низкий уровень, в том числе и на тот, который был занят электроном в невозбужденном состоянии. Следовательно, число линий в спектре соответствует количеству возможных электронных переходов, что в свою очередь определяется известными правилами отбора (разрешенные и запрещенные переходы). Спектры, полученные при атомной эмиссии, достаточно просты у *s*-элементов.

Эмиссионный спектр атомов с большим числом внешних электронов может состоять из многих линий, каждая из которых отвечает фотонам с точно определенной частотой. Не существует двух элементов, имеющих одинаковые системы спектральных линий. Каждая линия, характеризующаяся определенной длиной волны или частотой, соответствует определенному химическому элементу. Следовательно, эмиссионный спектр является фундаментальной характеристикой элементов.

Наибольшей интенсивностью в спектре обладают линии, соответствующие переходу электрона с первого (нижнего) возбужденного уровня в основное состояние. Такие линии называют *резонансными*. Они имеют особенно ценное аналитическое применение, так как обеспечивают наибольшую чувствительность обнаружения. Так, возбуждение атома Na сопровождается электронным переходом с $3s$ -уровня на $3p$ -уровень. При возвращении возбужденного электрона обратно на $3s$ -уровень происходит излучение фотона в видимой области спектра при $\lambda = 589$ нм (желтая линия, фактически состоящая из дублета — $589,0$ и $589,6$ нм, которым отвечают переходы $3^2 S_{1/2} - 3^2 P_{3/2}$ и $3^2 S_{1/2} - 3^2 P_{1/2}$).

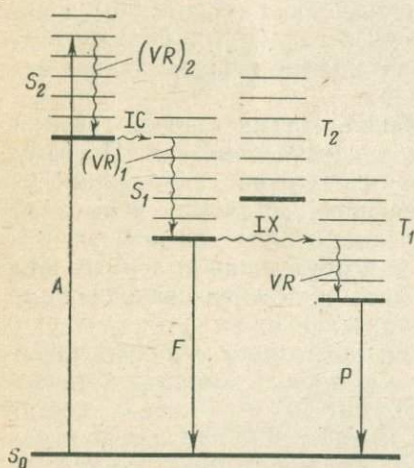


Рис. 1. Схема энергетических уровней электронно-колебательных переходов в молекуле при поглощении (A), флуоресценции (F) и фосфоресценции (P)

Люминесценция. Одним из важнейших типов эмиссии излучения является люминесценция. В общем упрощенном виде механизм возникновения люминесценции можно представить следующим образом. Рассмотрим схему электронно-колебательных уровней молекулы с основным S_0 и возбужденными синглетными S_1, S_2 и триплетными T_1 и T_2 состояниями (рис. 1). Допустим, что процесс поглощения энергии заключается в переходе из состояния S_0 на один из колебательных уровней возбужденного синглетного состояния, например S_2 (разрешенный переход). Последующая дезактивация молекулы может происходить разными путями в зависимости от кинетики конкурирующих процессов. В растворах наиболее вероятны

прежде всего безызлучательные переходы — колебательная релаксация VR и внутренняя конверсия IC . Колебательная релаксация заключается в быстром переходе до нижнего колебательного уровня электронного состояния, в котором молекула в настоящий момент находится. В случае IC система переходит из более высокого возбужденного электронного состояния в более низкое той же мультиплетности. Такой процесс возможен из-за относительно малого различия энергий между возбужденными состояниями S_1 и S_2 и значительного перекрытия соответствующих колебательных уровней молекулы.

Следовательно, сначала осуществляется переход $(VR)_2$, а затем после внутренней конверсии — $(VR)_1$. В результате происходит перенос колебательной энергии к соседним молекулам (например, молекулам растворителя), и избыточная энергия выделяется в форме тепла.

После рассмотренных процессов, которые завершаются за время 10^{-10} — 10^{-13} с, возвращение молекулы в основное состояние может осуществиться также по-разному. Менее вероятно при этом внутренняя конверсия из-за значительного энергетического различия соответствующих состояний.

Одна из возможностей заключается в потере энергии возбуждения в виде излучения, называемого *флуоресценцией* F . Константа скорости этого процесса составляет 10^7 — 10^9 с $^{-1}$.

Поскольку флуоресценции предшествуют безызлучательные потери энергии, частота ее ниже, чем ν поглощенного при возбуждении молекулы излучения. Поэтому спектр флуоресценции смещен по сравнению со спектром поглощения в более длинноволновую область. Во многих случаях, если для возбуждения молекул применяют ультрафиолетовое излучение, флуоресценцию наблюдают в видимой области спектра.

Другая возможность частичной потери энергии возбуждения связана с безызлучательным переходом между состояниями S_1 и T_1 , называемым интеркомбинационной конверсией IX и заключающимся в изменении ориентации спина электрона в молекуле для перевода ее на возбужденный колебательный уровень состояния T_1 . Затем происходит переход на самый нижний колебательный уровень состояния $T_1(VR)$.

Переход из триплетного состояния в основное является запрещенным. Поэтому время жизни триплетного состояния относительно большое (10^{-6} — 10 с).

Излучение, возникающее в результате перехода молекулы из триплетного в основное состояние, называется *фосфоресценцией* (P), которая характеризуется большей длительностью свечения, чем флуоресценция.

Таким образом, люминесценция — это собственное излучение (свечение) атомов, ионов, молекул и более сложных час-

тиц, которое возникает при их переходе из возбужденного в нормальное состояние.

Способность к люминесценции присуща большому количеству веществ и широко распространена в природе. Явление люминесценции может быть использовано в научных и практических целях. Люминесцентный анализ применяют в химии, биологии, геологии, сельском хозяйстве, технике и т. д. Введение флуоресцирующего раствора в живой организм при изучении скорости циркуляции крови или в природный водоем при геолого-поисковой работе — два случая из многочисленной практики использования люминесцентного метода.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Экстракция и хроматография — наиболее распространенные и эффективные методы разделения и концентрирования веществ как органического, так и неорганического происхождения. В сочетании с другими, особенно физико-химическими методами, они могут быть применены для идентификации отдельных компонентов сложных систем. Экстракционный и хроматографические методы разделения универсальны: их используют для большого числа элементов и веществ, при различных концентрационных соотношениях разделяемых компонентов, а также для сложных многокомпонентных систем. К преимуществам методов относятся простота, экспрессность, экономичность, большая скорость достижения равновесий, отсутствие побочных явлений, неизменность основного состава отдельных фаз, что позволяет проводить в этих фазах последующие испытания.

Рассматриваемые методы взаимосвязаны общностью принципиально одних и тех же закономерностей, присущих соответствующим равновесиям в гетерогенных системах.

§ 1. Экстракция

Экстракция — это сложный физико-химический процесс, который подчиняется двум основным законам: 1) закону распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями; 2) закону действия масс в приложении к двухфазной системе.

Чаще всего в анализе используют экстракцию веществ из водных растворов органическими растворителями. В простейшем виде процесс экстракции можно представить как распределение растворенного вещества А при соприкосновении двух жидких фаз: концентрация вещества в одной фазе увеличивается, в другой — уменьшается. При некотором соотно-

шении концентраций наступает динамическое равновесие, которое выражается уравнением:

$$A_B \rightleftharpoons A_O. \quad (1)$$

(индексы «в» и «о» здесь и далее относятся к обозначению водной и органической фаз соответственно). Отношение концентраций одной строго определенной формы вещества в двух фазах при данной температуре в условиях равновесия — постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества и органического растворителя; она называется *константой распределения*.

$$K_D = \frac{[A]_O}{[A]_B}. \quad (2)$$

С практической точки зрения удобнее характеризовать экстракцию так называемым *коэффициентом распределения*, представляющим отношение общей аналитической концентрации вещества в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе в условиях равновесия:

$$D = \frac{C_{A_O}}{C_{A_B}}. \quad (3)$$

Другой важной характеристикой является *степень или фактор извлечения* (процент экстракции) R — отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его исходной концентрации:

$$R, \% = \frac{C_{A_O} v_O 100}{C_{A_O} v_O + C_{A_B} v_B}, \quad (4)$$

где v_O и v_B — объемы фаз.

Степень извлечения легко определить, если известен коэффициент распределения:

$$R, \% = \frac{D 100}{D + \frac{v_B}{v_O}}. \quad (5)$$

Часть вещества, оставшегося в водной фазе, f можно рассчитать по формуле

$$f = \frac{1}{1 + D \frac{v_O}{v_B}}, \quad (6)$$

или при многократной экстракции:

$$f = \frac{1}{\left(1 + D \frac{v_0}{v_n}\right)^n}, \quad (6a)$$

где n — число экстракций.

При разделении двух веществ (А и В) практическое значение имеют:

1) коэффициент или фактор разделения α — отношение коэффициентов распределения этих веществ

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B}, \quad (7)$$

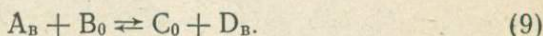
при условии $D_A > D_B$;

2) фактор обогащения S — величина, которая связывает отношение количеств двух разделяемых веществ Q_A и Q_B с отношением их количеств после разделения, как правило, в органической фазе, Q_{A_0} и Q_{B_0} :

$$\frac{Q_A}{Q_B} = S_{A/B} \frac{Q_{A_0}}{Q_{B_0}}; \quad (8)$$

$$S_{A/B} = \frac{Q_A Q_{B_0}}{Q_B Q_{A_0}} = \frac{R_A}{R_B}. \quad (8a)$$

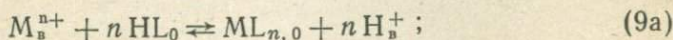
Обычно экстракция сопровождается различными химическими реакциями, происходящими в двухфазной системе. В общем виде это можно выразить следующей схемой:



Константа равновесия данной гетерогенной экстракционной реакции, называемая константой экстракции, — универсальная характеристика рассматриваемого процесса:

$$K_{ex} = \frac{[C]_0 [D]_n}{[A]_n [B]_0}. \quad (10)$$

Например:



$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_0 [H^+]_n^n}{[M^{n+}]_n [HL]_0^n}. \quad (10a)$$

При описании экстракционных систем используют следующие термины:

экстрагент — органический растворитель, в чистом виде или содержащий какие-либо реагенты и извлекающий исследуемое вещество из водной фазы;

экстракционный реагент — составная часть экстрагента, взаимодействующая с извлекаемым веществом с образованием экстрагирующегося соединения;

экстракт — отделенная органическая фаза, содержащая вещество, экстрагированное из водной фазы;

реэкстракция — процесс обратного извлечения вещества из экстракта в водную фазу;

реэкстрагент — раствор (обычно водный), используемый для извлечения вещества из экстракта;

реэкстракт — отделенная водная фаза, содержащая извлеченное из экстракта вещество.

Типы экстракционных систем

Природа экстрагируемых веществ и растворителей разнообразна. Поэтому переход растворенного вещества из водной фазы в органическую может происходить по разным механизмам.

1. Неорганические вещества, состоящие из простых ковалентных молекул, многие органические соединения и вещества природного происхождения экстрагируются по принципу *физического распределения*. Химические реакции в этом случае фактически не происходят. Соединения с молекулярной решеткой и низкой полярностью малорастворимы в воде и растворяются в органических растворителях. Это связано с тем, что молекула подобного соединения некоторым образом «выталкивается» из такого растворителя со строго определенной структурой, каким является вода, в органический растворитель, в котором структурирование практически отсутствует. В качестве экстрагентов в данном случае используют растворители различной природы: Примерами может служить экстракция Br_2 , I_2 , HgCl_2 , HgI_2 , AsCl_3 , AsBr_3 , GeCl_4 и других, а также различных органических соединений из природных вод, твердых веществ из листьев и коры деревьев, из некоторых горных пород и почв.

2. Некоторые гидратированные соли или аквакомплексы экстрагируются сильно сольватирующими веществами по *сольватному механизму*. При этом происходит замещение координационно связанной воды на молекулы органического растворителя с образованием соответствующего сольвата. Экстрагируемый сольват представляет собой разнолигандный комплекс общей формулы ML_nS_m , где L — различные анионы минеральных кислот; S — молекулы органического растворителя. В качестве экстрагентов широко используются фосфорорганические соединения типа $(\text{RO})_3\text{PO}$, среди которых хоро-

шо известен трибутилфосфат $(C_4H_9O)_3PO$ (ТБФ). Последний образует со многими соединениями сольваты приведенного выше состава $(L-NO_3^-, Cl^-, Br^-, NCS^-, ClO_4^-)$. Этот экстрагент нашел аналитическое применение для экстракции таких элементов, как U, Mo, Th, Zr, Ce, La и другие, из различных сложных систем. Важное техническое значение имеет экстракция урана в виде $UO_2(NO_3)_2S_2$.

3. Минеральные кислоты HL, комплексные металлокислоты $H_x[ML_y]$ и гетерополикислоты, например, с общей формулой $H_{8-n}[Э^{n+}(M_{12}O_{40})]$, где Э—P, As, Si, M—Mo, W, экстрагируются растворителями, способными к протонизации в кислой среде, по так называемому гидратно-сольватному механизму. К таким растворителям относят спирты, кетоны, простые и сложные эфиры, например, фосфорорганические соединения— R_3PO , ROR_2PO , $(RO)_2RPO$, $(RO)_3PO$, типичный представитель которых ТБФ.

Экстрагируемое соединение — ионный ассоциат состоит из катиона — гидратированного и сольватированного протона и аниона соответствующей кислоты. Так экстрагируют хлоридные комплексы Fe(III), Sb(III) и (V), Au(III) и другие из растворов HCl высокой концентрации. Экстракцию гетерополикислот кислородсодержащими растворителями используют для разделения As, P и Si.

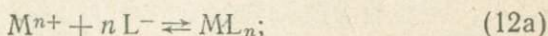
4. Несольватированные ионные ассоциаты (ионные пары) можно экстрагировать в том случае, если они состоят из ионов, имеющих достаточно большие размеры и низкие заряды. Электростатическое взаимодействие подобных ионов с водой затруднено, и все соединение легче переходит в малополярный растворитель. По данному механизму экстрагируются комплексные анионы $[FeCl_4]^-$, $[SbCl_6]^-$, $[Zn(NCS)_4]^{2-}$, ClO_4^- , MnO_4^- , MoO_4^{2-} , ReO_4^- и др. В качестве катионов при этом используют протонированную форму экстракционных реагентов: аминов (R_3NH^+ , $R_2NH_2^+$, RNH_3^+), органических красителей типа родамина С или метилового фиолетового, 8-оксихинолина, а также тетрабутиламмоний $(C_4H_9)_4N^+$, тетрафенилфосфоний $(C_6H_5)_4P^+$, тетрафениларсоний $(C_6H_5)_4As^+$. При экстракции ионных ассоциатов обычно используют растворители с малой величиной диэлектрической проницаемости (C_6H_6 , $CHCl_3$).

5. Комплексные соединения с хелатообразующими органическими реагентами (внутрикомплексные соединения) экстрагируются по разным механизмам. Экстракция этих комплексов имеет в аналитической химии наибольшее практическое значение. Большинство хелатов малорастворимо в воде и растворимо в органических растворителях. При этом степень экстракции тем выше, чем устойчивее комплексное соединение. Происходящие процессы можно представить в виде следующих уравнений:

а) диссоциация хелатообразующего реагента, обладающего обычно кислотными свойствами:



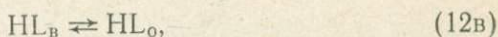
б) образование комплекса:



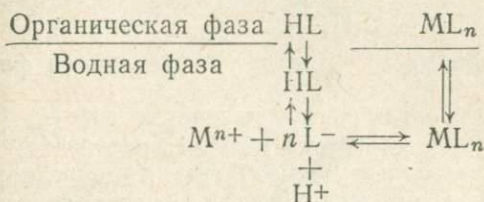
в) распределение комплекса между двумя фазами:



г) распределение реагента между двумя фазами:



или более компактно:



и, наконец, в сокращенном виде — уравнением (9а).

Если пренебречь концентрацией комплексных форм в водной фазе после экстракции и считать, что в этой фазе $C_{M^{n+}} = [M^{n+}]$, то

$$D = \frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]_в}. \quad (13)$$

Следовательно, объединяя уравнения (10а) и (13), получим

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]_в^n}{[HL]_о^n}. \quad (14)$$

Отсюда видно, что коэффициент распределения, а также степень извлечения зависят от концентрации реагента в слое органического растворителя и от рН водного раствора. Влияние рН на экстракцию хелатов (например, дитизонатов) широко используется при разделении ионов металлов. Наиболее часто применяют такие реагенты, как дитизон, 8-оксихинолин, диэтилдитиокарбаминат натрия, ацетилацетон и др.

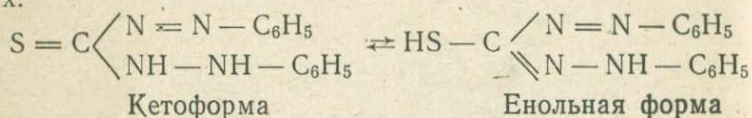
Выбор экстрагента зависит от состава соединения.

На основании рассмотренных типов экстракционных систем можно сформулировать условия, обеспечивающие эффективность экстракции:

- а) большой размер молекулы экстрагируемого соединения;
- б) нейтрализация заряда экстрагируемых частиц вещества;
- в) низкие заряды ионов, образующих экстрагируемое соединение;
- г) высокая устойчивость экстрагируемых комплексных соединений;
- д) сольватация экстрагируемого вещества органическим растворителем;
- ж) отсутствие в молекуле растворенного вещества гидрофильных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.).

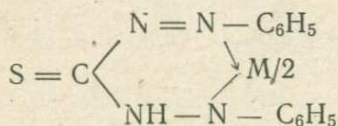
Основные экстракционные органические реагенты

Дитизон (дифенилтиокарбазон) существует в двух формах:



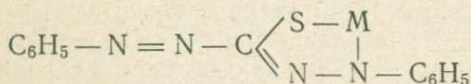
Он растворим в ряде органических растворителей (CCl_4 , CHCl_3 и др.) с образованием растворов зеленого цвета. Ионы металлов образуют окрашенные дитизонаты, малорастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях (чаще всего применяют CCl_4 и CHCl_3). Экстракция в виде дитизонатов характерна для элементов, обладающих сродством к сере, т. е. образующих характерные сульфиды. В зависимости от кислотности водной фазы дитизонаты образуются в двух формах.

1) В кислой или нейтральной среде:



кетоформа (одна из возможных для однозамещенных дитизонатов).

2) В щелочной среде:



енольная форма (одна из возможных для двузамещенных дитизонатов).

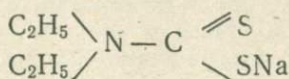
Катионы, дитизонаты которых используют для экстракционного разделения, можно распределить на три группы:

1) Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} ; 2) Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; 3) Cd^{2+} , Pb^{2+} , экстрагируемые соответственно из кислых (0,5—1 М HCl); уксусно-кислых и щелочных растворов.

Разделения могут быть осуществлены также с помощью маскирования мешающих ионов. Так, в присутствии ЭДТА при рН 4,7 экстрагируются дитизонаты ртути и серебра, что позволяет отделить эти ионы от Cu^{2+} , Pb^{2+} . В присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при рН 4—5 проводят разделение Zn^{2+} и Cd^{2+} и т. д.

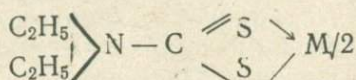
8-оксихинолин и его соединения с ионами металлов хорошо растворимы в хлороформе, бензоле, этилацетате и других растворителях. Экстракция оксихинолинов характерна для элементов, образующих гидроксо- и аммиачные комплексы, и сильно зависит от рН раствора. Варьируя кислотность среды и применяя маскирующие средства, можно проводить групповые и индивидуальные разделения элементов. Например, в присутствии ЭДТА при рН 4—5,5 экстрагируются Sn(IV) , Ti(IV) ; из аммиачных растворов — Al(III) , Fe(III) , Cu(II) .

Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДЭДТК натрия)



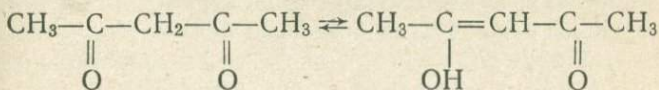
хорошо растворяется в воде, применяется в виде водного раствора, реагирует с большим числом элементов в сравнительно узком интервале рН.

Структура соединений:



При использовании маскирования разделение может быть более избирательным. В аммиачном растворе в присутствии цитрата и ЭДТА экстрагируются Cu(II) , Hg(II) , Ag(I) и Bi(III) . В качестве экстрагентов применяют сложные эфиры (например, этилацетат), спирты, CCl_4 .

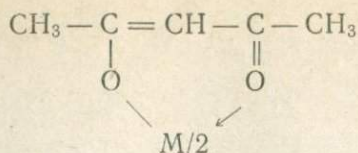
Ацетилацетон существует в двух формах:



Кетоформа

Енольная форма

Представляет собой бесцветную подвижную жидкость, хорошо растворимую в воде и органических растворителях. Реагирует приблизительно с 60 элементами, образуя хелатные соединения. Комплексы имеют состав MA_n или $\text{MA}_n \cdot n\text{HA}$. Структура соединений:



Отличительной особенностью этого реагента является хорошая растворимость комплексов в нем самом. Поэтому экстрагентами служат либо сам реагент, либо его раствор в спирте, бензоле, хлороформе и др. Во многих случаях экстракционное равновесие устанавливается медленно. Для повышения избирательности реакций применяют маскирующие вещества ЭДТА, тартраты, цитраты.

Обнаружение ряда элементов можно осуществить применением экстракции по характерной окраске органической фазы. Повышение избирательности достигается подбором наиболее подходящих реагентов для каждого конкретного случая, использованием различия рН экстракции элементов и маскированием мешающих ионов.

В количественном анализе широкое применение находит экстракционно-спектрофотометрический метод определения различных элементов.

Главное назначение экстракции — разделение элементов и веществ. Для повышения эффективности отделения используют маскирование с помощью ЭДТА, тартратов, цитратов, тиосульфата, фторидов и прочего, образующих с сопутствующими элементами неэкстрагируемые комплексы. Разделение ионов металлов в виде внутрикомплексных соединений осуществляют при контролируемых значениях рН.

Поскольку исследуемые природные материалы содержат компоненты в самых разнообразных концентрационных соотношениях, приходится прибегать к предварительному концентрированию тех компонентов, которые составляют примеси. В этом случае весьма эффективен экстракционный метод.

Различают абсолютное и относительное экстракционное концентрирование. Абсолютное концентрирование заключается в переводе вещества из большого объема водного раствора в малый объем органической фазы. Относительное концентрирование представляет собой обогащение, т. е. уменьшение соотношения между макро- и микрокомпонентом. Это фактически частный случай разделения веществ, когда их концентрации резко различаются. Во многих случаях относительное концентрирование сочетают с абсолютным.

Кроме этого, в зависимости от числа выделяемых элементов концентрирование может быть избирательным или групповым.

Экстракцию в качестве метода концентрирования широко применяют для извлечения микроэлементов из озерной, речной, морской и других видов природной воды, почвенных вытяжек.

§ 2. Хроматография

Хроматографический метод создан и развит русским ученым-ботаником М. С. Цветом в 1903—1906 гг. на основе адсорбционного разделения окрашенных веществ и растительных пигментов. В дальнейшем понятие «хроматография» стало более широким: к ней относят любой метод, основанный на распределении вещества в двух фазах, одна из которых — стационарная (неподвижная), другая — перемещается относительно первой (подвижная). Разделяемые компоненты вместе с подвижной фазой проходят через неподвижную. При этом происходят сорбционно-десорбционные процессы большей частью в динамических условиях. Разделение возможно в том случае, если стационарная фаза — сорбент обладает различной сорбционной способностью по отношению к каждому из разделяемых компонентов. При этом под сорбцией следует понимать любой процесс, связанный с накоплением того или иного компонента на границе раздела фаз или в стационарной фазе. Различие в поведении отдельных компонентов выражается в неодинаковой скорости их перемещения (дифференцирующая миграция) и, следовательно, в пространственном их разделении.

Характерной особенностью хроматографии является многократное повторение процессов, обуславливающих разделение компонентов, при перемещении раствора через сорбент. Процессы сорбции и десорбции чередуются, в результате чего получаются зоны хроматографического разделения, т. е. *хроматограмма*.

Хроматографическое разделение проводится двумя основными способами: фронтальным и вытеснительным, или элюентным.

При фронтальном способе испытуемый раствор пропускают через хроматографическую колонку — стеклянную трубку, заполненную тем или иным сорбентом, собирают отдельные фракции. Первая фракция содержит чистый растворитель или наименее сорбирующееся вещество, которое одно может быть получено в чистом виде. Полного же разделения сложной системы на составные компоненты обычно не достигается. Этот способ применяют главным образом не для целей анализа, а для очистки, например, малосорбируемых веществ от примесей, задерживающихся в колонке.

При элюентном способе сорбируемые вещества переводят в подвижную фазу при обработке раствором специального

реагента. Этот процесс носит название *элюирования*, а раствор реагента называется *элюентом*.

Классификация хроматографических методов

Хроматографические методы классифицируются по различным признакам. По механизму разделения, т. е. по особенностям взаимодействия разделяемых компонентов со стационарной фазой, различают *адсорбционную* и *распределительную*; *ионообменную*, *осадочную* и другие виды хроматографии.

Если классификацию проводить по агрегатному состоянию фаз, то в зависимости от комбинации подвижной и неподвижной фазы соответственно возможны следующие системы:

1) газ — жидкость, газ — твердое вещество (*газовая хроматография*),

2) жидкость — жидкость, жидкость — твердое вещество (*жидкостная хроматография*). По технике выполнения различают *колоночную*, *бумажную*, *тонкослойную* хроматографию.

Рассмотрим наиболее часто используемые в качественном анализе хроматографические методы.

Распределительная хроматография. Основана на различном распределении отдельных компонентов исследуемой системы между двумя несмешивающимися жидкими фазами — подвижной и стационарной. Анализируемый раствор вводится, например, в колонку, где с помощью подвижного растворителя осуществляется перемещение разделяемых компонентов. Неподвижная фаза удерживается в виде тонкого слоя на поверхности инертного носителя, находящегося в колонке и индифферентного по отношению к разделяемым веществам и применяемым растворителям. В колонке происходит перераспределение каждого компонента между двумя жидкими фазами в соответствии с его коэффициентом распределения

$$D = \frac{C_{\text{н}}}{C_{\text{п}}}, \quad (15)$$

где $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{п}}$ — общая концентрация компонента в неподвижной и подвижной фазах соответственно.

Разделяемые компоненты проходят по колонке, образуя соответствующие зоны. Скорость перемещения зон отдельных компонентов меньше скорости подвижного растворителя. Для получения четкой хроматограммы необходимо, чтобы величины D компонентов значительно различались между собой.

Если носитель обладает гидрофильными свойствами (силикагель, целлюлоза), то в качестве неподвижной фазы применяют воду, в качестве подвижной — органический растворитель. Если носитель — гидрофобное вещество, то неподвижным растворителем выбирают неполярные вещества (бензол,

керосин), а подвижной фазой служат полярные органические вещества или вода.

Бумажная хроматография (хроматография на бумаге) относится к распределительной хроматографии. Инертным носителем служит специальная хроматографическая бумага: однородная в направлении волокон и равномерная по толщине. Различают несколько сортов хроматографической бумаги в зависимости от ее плотности. Если бумага обеспечивает быстрое прохождение растворителя, то сокращается продолжительность анализа, но при этом может происходить не вполне четкое распределение компонентов по зонам. Поэтому выбор бумаги зависит от конкретных задач разделения.

Стационарной фазой в бумажной хроматографии является вода. Это обусловлено тем, что волокна бумаги из-за гигроскопичности покрыты тонким слоем влаги, поглощенной из воздуха. Подвижная фаза должна быть несмешивающейся с водой или смешивающейся в ограниченной степени. Применяемые для этой цели органические растворители (ацетон, н-бутанол и др.) предварительно насыщают водой.

Разделение компонентов происходит следующим образом. Нанесенные на бумагу разделяемые компоненты переходят в подвижную фазу и вследствие капиллярности бумаги перемещаются с различными скоростями в соответствии с их коэффициентами распределения. В результате происходит концентрирование каждого компонента в определенном участке бумажного листа—образование соответствующей зоны отдельного компонента на хроматограмме. Перемещение зоны на бумаге можно представить себе как поочередное перераспределение хроматографируемого компонента между неподвижной водной фазой и фазой органического растворителя.

Для количественной оценки способности компонентов к разделению введен коэффициент R_f , равный отношению смещения зоны растворенного вещества к смещению фронта растворителя. Следовательно, величина R_f характеризует относительную скорость перемещения растворенного вещества, находящегося в равновесии с подвижной фазой в данный момент времени и в любом поперечном сечении бумаги.

Коэффициент R_f зависит от многих факторов: от природы носителя, хроматографируемого вещества и растворителей, от условий эксперимента и т. д. При постоянстве всех параметров хроматографирования R_f является показателем, характерным для данного хроматографируемого компонента. Чем больше различие в величинах R_f , тем эффективнее метод разделения веществ.

По технике выполнения различают следующие бумажные хроматограммы: *одномерные* (восходящие и нисходящие), *двухмерные*, *круговые*. Одномерные хроматограммы получают при использовании в качестве подвижной фазы одного

растворителя. Для разделения сложных смесей прибегают к двухмерным хроматограммам, получаемым при помощи двух подвижных растворителей, последовательно проходящих через бумагу в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Для получения круговой хроматограммы применяют бумагу в форме круга. Подвижная фаза перемещается от центра круга к периферии. Зоны имеют форму эллипсов, так как скорость движения фазы зависит от расположения волокон бумаги.

Метод бумажной хроматографии широко используется в органических и биохимических исследованиях. Он позволяет проводить разделения таких соединений, как амины, алкалоиды, сахара, углеводы, глицериды, аминокислоты, протеины, витамины, гормоны, антибиотики и др. Следует отметить, что при хроматографировании вещества не изменяются химически, что чрезвычайно важно в биологических исследованиях.

Ионообменная хроматография основана на обменной сорбции. При пропускании раствора, содержащего электролиты, через сорбент, называемый *ионообменником*, происходит обратимый обмен ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Разделение ионов связано с различной способностью к обмену ионов раствора, который проходит через сорбент. Ионообменники представляют собой высокомолекулярные полиэлектролиты различного состава и строения; они подразделяются на *катионо-* и *анионообменники*, т. е. сорбенты, которые способны к обмену катионов и анионов соответственно. Ионообменники могут быть неорганического и органического происхождения, а также природными и синтетическими веществами.

Природными неорганическими сорбентами являются алюмосиликаты кальция и магния, минералы группы каолинита с общей формулой $Al_2O_3 \cdot n SiO_2 \cdot m H_2O$ и др. К синтетическим неорганическим ионообменникам относятся вещества также на основе алюмосиликатов. Их состав — $Al_2O_3 \cdot n SiO_2 \cdot m Na_2O \cdot p H_2O$.

Многие природные вещества обладают ионообменными свойствами (например, органическая составная часть почв, торф, бурый уголь). Однако лучшими являются синтетические органические ионообменники — смолы, которые отвечают следующим основным требованиям: обладают высокой ионообменной емкостью, химической устойчивостью, механической прочностью. Они нерастворимы в воде и органических растворителях. По структуре — это высокомолекулярная пространственная сетка углеводородных цепей, в которой закреплены ионогенные группы кислотного или основного характера.

С точки зрения кислотно-основных свойств различают сильно- и слабокислотные катионообменники, сильно- и слабоосновные анионообменники.

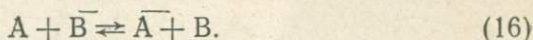
К сильнокислотным относятся смолы, содержащие— SO_3H , к слабокислотным: — COOH -, — OH -группы. Первые депротонируются в широкой области рН, начиная от рН 1, вторые — лишь в нейтральной и щелочной среде.

Основность анионообменников зависит от того, содержат ли они четвертичные аммониевые группы (сильноосновные) или аминные — (слабоосновные).

Предположим, катионообменная смола содержит многочисленные отрицательно заряженные группы, — SO_3^- , которые ассоциируются с каким-либо катионом. Если колонку, содержащую такую смолу, промыть раствором кислоты, то получают катионообменник в H^+ -форме. При пропускании через него раствора какой-либо соли произойдет обмен H^+ на соответствующий катион. Для элюирования снова применяют раствор кислоты.

Анионообменные смолы, содержащие аминогруппы, при обработке, допустим, соляной кислотой превращаются в замещенные катиона аммония (например, $\text{R}-\text{NH}_3\text{Cl}$). Подвижные ионы Cl^- могут замещаться при соответствующем элюировании на ионы OH^- и другие анионы.

Итак, ионный обмен — это обратимый и стехиометрический процесс. Реакцию обмена между ионами одинакового заряда можно записать:



где А, В — ионы в водном растворе, $\bar{\text{A}}$, $\bar{\text{B}}$ — в фазе ионообменника.

Константа ионообменного равновесия:

$$K = \frac{\bar{a}_A a_B}{a_A \bar{a}_B}, \quad (17)$$

a_A , a_B — активности ионов в водном растворе;

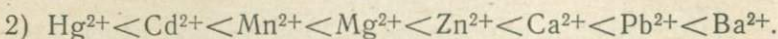
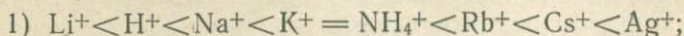
\bar{a}_A , \bar{a}_B — активности ионов в фазе ионообменника.

Заменив активности на равновесные концентрации, получим

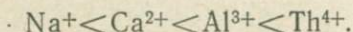
$$K = \frac{[\bar{\text{A}}][\bar{\text{B}}]f_{\bar{\text{A}}}f_{\bar{\text{B}}}}{[\text{A}][\text{B}]f_{\text{A}}f_{\text{B}}} = K_{\text{A/B}} \frac{f_{\bar{\text{A}}}f_{\bar{\text{B}}}}{f_{\text{A}}f_{\text{B}}}, \quad (18)$$

где $K_{\text{A/B}}$ — константа или коэффициент селективности, характеризующий относительное сродство ионов к ионообменнику. Величины коэффициентов селективности зависят от ряда факторов: заряда обменивающихся ионов, соотношения их активностей (концентраций) в растворе, способности к сольватации или комплексообразованию, природы ионообменника и т. д.

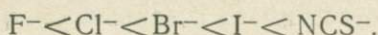
Установлены ряды сродства ионов (сорбционные ряды) по отношению к ионообменникам. Например, для ионов одинакового заряда способность к сорбируемости в определенных условиях изменяется в следующем порядке:



Ионы разных зарядов расположены по сродству следующим образом:



Для сильноосновных анионообменников можно представить следующую последовательность:



Основные направления аналитического использования ионообменной хроматографии.

Отделение мешающих ионов. Важным случаем катионного обмена является отделение некоторых анионов от катионов. Например, проводят отделение фосфата, поглощая такие катионы, как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и другие, подходящим катионообменником.

Разделение, основанное на комплексообразовании. Классическим примером является разделение редкоземельных элементов с применением в качестве элюента буферного цитратного раствора. Известно также разделение трансурановых элементов при элюировании раствором лактата аммония.

Концентрирование веществ. Проводят концентрирование различных микроэлементов из природных вод, Ca^{2+} — из биологических жидкостей и прочего. Ионообменники в H^+ - и OH^- -формах применяют для уменьшения жесткости воды или полной ее деминерализации.

Ионообменные разделения аминокислот, органических оснований, нуклеотидов и т. д.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение методов обнаружения и разделения элементов начинается с ознакомления с основными аналитическими реакциями ионов *s*-, *p*- и *d*-элементов. Студенты самостоятельно и индивидуально выполняют описанные в пособии реакции обнаружения соответствующих катионов и анионов: пробирочные, капельные, микрокристаллоскопические, люминесцентные и др.

Затем на ряде специально подобранных систем отрабатываются различные методы разделения элементов: химические, экстракционный и хроматографический. На основе изученного материала составляются наиболее рациональные для каждого конкретного случая схемы проведения контрольных анализов образцов, в состав которых входят в различных сочетаниях и соотношениях соединения изученных элементов. В качестве таких образцов могут быть предложены растворы, растворы с осадком, сухие искусственные смеси, некоторые промышленные, природные и биологические объекты.

Вся работа в практикуме фиксируется в лабораторном журнале.

Посуда и рабочее место. Всю используемую в работе посуду следует тщательно вымыть с помощью ерша содовым раствором, сполоснуть несколько раз водопроводной, а затем два раза дистиллированной водой. В набор посуды для каждого студента входят: 1) штатив с пробирками (часть из которых центрифужные с суженным концом) для проведения реакций обнаружения и разделения ионов; 2) стаканы и конические колбы для хранения твердых и жидких анализируемых образцов; 3) промывалка для дистиллированной воды; 4) стеклянные палочки, пипетки и шпатели для перемешивания, отбора раствора, сухих препаратов и т. д.; 5) предметные стекла для проведения микрокристаллоскопических реакций; 6) фарфоровая чашка для выпаривания растворов.

На полках лабораторного стола расположены сухие препараты и растворы; концентрированные растворы кислот и

аммиака находятся под тягой; ядовитые и редкие препараты — у дежурного лаборанта. Набор основных реагентов в склянках с капельницами помещается в ящике, общем для двух студентов. На каждом лабораторном столе есть центрифуга, несколько горелок и водяных бань, а песочные бани находятся под тягой.

Для обеспечения чистоты и удобства наблюдения эффекта реакций на лабораторный стол рекомендуется положить чистое сухое стекло (20×30 см), а под него белый лист бумаги — это рабочее место студента, где он должен индивидуально проводить всю основную работу. В практикуме находятся, кроме того, микроскопы для микрокристаллоскопических реакций и приборы для спектральных и люминесцентных определений.

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ГЛАВА I

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

При изучении пробирочных реакций обнаружения и разделения элементов используется полумикрометод, а при выполнении микрокристаллоскопических и капельных реакций — микрометод анализа. Это требует чистоты рабочего места, используемой посуды, реагентов, а также внимания и аккуратности в работе.

§ 1. Техника выполнения основных операций

Нагревание. Нагревать растворы, в пробирках на *голом* пламени горелки *нельзя*. Если реакция проходит при нагревании, то раствор (или раствор с осадком), находящийся в пробирке, помещают в водяную баню, заполненную кипящей *дистиллированной* водой. Воду в баню периодически добавляют из промывалки, не допуская ее выкипания.

Упаривание растворов с целью их концентрирования или выпаривания досуха и *прокаливания* сухого остатка проводится в фарфоровых чашках на *песочных банях под тягой*. Перенесение сухого остатка в пробирку производится только после охлаждения чашки (*иначе произойдет разбрызгивание!*) путем ополаскивания ее небольшим количеством воды или кислоты.

Осаждение. При проведении осаждения в пробирке исходный объем раствора не должен превышать 2 мл. После создания нужных условий (кислотность, маскирующий агент, температура) осадитель вводят по каплям и перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой. Если осаждение

используется для разделения или удаления ионов, то следует обязательно проверить *полноту осаждения*. Для этого после центрифугирования к прозрачному раствору над осадком осторожно из пипетки добавляют 1—2 капли осадителя. Если раствор остается прозрачным, то осаждение полное; если же раствор мутнеет, то проводят повторное добавление осадителя, и после центрифугирования системы вновь проверяют полноту осаждения. Если осаждение используется как реакция обнаружения иона, то объем раствора составляет 2—3 капли, а выделившийся осадок после центрифугирования и промывания исследуется дополнительно.

Центрифугирование. Для отделения раствора от осадка в полумикроанализе используют не фильтрование, а центрифугирование. В гнезда электрической центрифуги вставляют не менее двух центрифужных пробирок, в одной из которых — исследуемая система, а в другой — вода (как противовес). Центрифугу плотно закрывают крышкой и включают в сеть. Через 1—2 мин, не открывая крышки, ток выключают и только *после полной остановки центрифуги* крышку открывают и вынимают пробирки. Прозрачный раствор (центрифугат) сливают с осадка или отсасывают пипеткой.

Промывание осадка. Осадок адсорбирует на своей поверхности вещества, находящиеся в растворе, что может привести к ошибкам при анализе и раствора, и осадка. Для очищения от адсорбированных примесей используют промывание кристаллических осадков водой, аморфных — раствором электролита — коагулятора (чаще всего NH_4NO_3). После центрифугирования раствор отделяют, а осадок заливают 1—2 мл промывной жидкости (или воды), перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. Раствор сливают с осадка и повторяют промывание еще раз. Если анализируется раствор, то промывные воды присоединяют к центрифугату.

Растворение осадка. Растворение осадка производят для дальнейшего анализа твердой фазы или при изучении свойств малорастворимого соединения. В первом случае необходимо предварительное центрифугирование и промывание осадка. Растворение осадка проводят, добавляя кислоту (щелочь, аммиак) небольшими порциями и перемешивая систему стеклянной палочкой. Очень большого избытка растворяющего агента (например, кислоты) следует избегать, так как это приводит к увеличению объема (а следовательно, к разбавлению раствора) и необходимости в дальнейшем приводить систему к нужному значению рН.

Выполнение пробирочных реакций. Большинство аналитических реакций ионов в химических методах анализа выполняется в пробирках. Для этой цели следует предварительно отлить из общей склянки 2—3 мл растворимой соли соответствующего иона (чаще всего хлорида или нитрата) в свой

стаканчик или колбочку и далее для каждой реакции отбирать пипеткой 2—3 капли этого раствора. Перенеся в пробирку порцию раствора, создать условия, рекомендованные в прописи выполнения реакции (кислотность¹, температура, маскирующий агент и т. д.), ввести 2—3 капли реагента из склянки с капельницей, *не касаясь пипеткой стенок* пробирки, перемешать стеклянной палочкой и через 1—2 мин наблюдать эффект реакции. Если проводится реакция образования осадка (а таких большинство), то далее изучают его свойства. Для этой цели раствор с осадком взмучивают и переносят в несколько пробирок (или наносят в виде капель на предметное стекло), где обрабатывают слабой или сильной кислотами, щелочами, избытком осадителя и т. д.

Выполнение микрокристаллоскопических реакций. Проведение микрокристаллоскопических реакций требует особой аккуратности. Предметное стекло, на котором происходит реакция, должно быть чистым и сухим. На него наносят стеклянной палочкой (*не пипеткой!*) каплю исследуемого раствора (нужное значение кислотности этого раствора и другие условия проведения реакции *предварительно* обеспечиваются в пробирке); рядом помещают каплю реагента (все реагенты для микрокристаллоскопии находятся около микроскопа). Затем стеклянной палочкой соединяют обе капли. Если реагент твердый, то маленькую его крупинку чистой стеклянной палочкой помещают на край капли исследуемого раствора. Кристаллы имеют правильную форму, когда процесс их роста происходит медленно, поэтому нагревание капли для испарения раствора (если это рекомендуется) нужно проводить осторожно, *только до образования каемки*. Если капля выпарилась досуха — проба испорчена; реакцию делают заново. Рассматривать кристаллы под микроскопом можно спустя 1—2 мин и *только после полного охлаждения* предметного стекла. Тубус микроскопа следует опустить так, чтобы объектив находился на расстоянии 0,5 см от предметного стекла, но ни в коем случае не касался капли, и, смотря в окуляр, медленно поднимать тубус до получения отчетливого изображения. Объектив микроскопа надо оберегать от попадания на него растворов.

Выполнение капельных реакций. Капельный анализ осно-

¹ Для создания нужной кислотности прежде всего проверяют значение pH исходного раствора: для этого стеклянной палочкой (*не пипеткой!*) наносят каплю раствора на кусочек бумаги, пропитанной раствором универсального индикатора, и цвет появившегося пятна сравнивают с цветной шкалой этого индикатора. В зависимости от результата и необходимого значения pH в исследуемый раствор вводят кислоту или щелочь. В любом случае добавлять кислоту или щелочь следует по каплям, каждый раз перемешивая раствор стеклянной палочкой и обязательно вновь проверяя pH по индикатору. В некоторых случаях рекомендуется введение буферной смеси.

ван на использовании капиллярно-поверхностных свойств пористых тел, в частности бумаги. Различная капиллярная активность и сорбируемость ионов обуславливает распределение их на бумаге по зонам, т. е. приводит к разделению. Повышению селективности реакции способствует и использование «подстилки» — вспомогательного реагента-осадителя, который образует с обнаруживаемыми ионами малорастворимые соединения. В зависимости от величин ПР эти соединения также распределяются по зонам, что позволяет в дальнейшем проводить обнаружение ионов без предварительного их разделения. И в первом, и во втором случаях при нанесении реагента на бумагу появляется окрашенное в соответствующий цвет кольцо или в случае смесей несколько концентрически расположенных окрашенных в разные цвета зон.

Адсорбция ионов на бумаге приводит одновременно к их концентрированию, что позволяет проводить обнаружение малых количеств вещества. Для проведения капельных реакций используется *пипетка с капилляром*. Ее погружают в анализируемый раствор, дают жидкости подняться на 1—2 мм (*насыщать жидкость ртом нельзя*). Держа пипетку вертикально, плотно прижимают капилляр к хроматографической бумаге, при этом образуется влажное пятно. Если жидкость растекается по бумаге, значит нанесена слишком большая капля, и опыт следует повторить. Изменение порядка нанесения на бумагу реагирующих веществ отмечают при описании соответствующей реакции.

Выполнение холостого опыта. При проведении реакций обнаружения с помощью химических и физико-химических методов анализа (пробирочных, микрокристаллоскопических, люминесцентных и т. д.) полезно сравнивать наблюдаемый эффект с результатом холостого опыта, в котором использовались все те же реагенты в тех же условиях, что и в основном, но в отсутствие определяемого иона.

Заключение о наличии иона в системе можно делать лишь в том случае, если наблюдаемый эффект аналитической реакции (выделение осадка, появление окраски, люминесценция и проч.) гораздо интенсивнее, чем в холостом опыте.

Некоторые рекомендации к выполнению контрольных анализов. Прежде чем приступить к анализу сухого образца или раствора, следует провести визуальные наблюдения, отметив его цвет, однородность и т. д. После этого проводят предварительные испытания, наблюдая окрашивание пламени при введении крупинки сухого образца или при испарении раствора на нихромовой проволоке. В случае раствора определяют значение рН.

Если образец сухой, его переводят в раствор полностью или используя метод вытяжек (см. Анализ объектов).

Анализ начинают с проведения дробных реакций.

Приступая к систематическому анализу по выбранной схеме (она должна быть записана в журнале), берут в работу не более половины полученного раствора, чтобы иметь возможность при необходимости повторить анализ.

Все разделения на основе осаждения должны быть проведены очень тщательно, с соблюдением указанных в методике условий и контролем полноты осаждения. Отделенные от раствора осадки перед растворением для дальнейшего анализа надо промыть, а промывные воды соединить с центрифугатом. Если центрифугат или раствор, получившийся после растворения осадка, разбавлены, их можно сконцентрировать упариванием.

На каждой стадии разделения смеси на группы и подгруппы, как и в начале анализа, рекомендуется брать для дальнейшей работы не весь получившийся раствор, а часть, оставляя порцию на случай повторной работы. Это позволит значительно сэкономить время при проверке анализа, так как исключит трудоемкие этапы разделений. Обнаружение ионов желательно подтвердить несколькими аналитическими реакциями.

В процессе анализа все этапы работы и наблюдения следует фиксировать в лабораторном журнале. Ниже приводятся образцы записей в лабораторном журнале при изучении аналитических реакций ионов (табл. 1) и выполнении контрольных анализов (табл. 2). Эти таблицы составляются на развернутом листе тетради.

Таблица 1
Аналитические реакции катионов s-элементов
Катион K^+

Реагент	Реакция	Наблюдения	Примечание
$NaHC_4H_4O_6$	$KCl + NaHC_4H_4O_6 \rightleftharpoons KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$ $K^+ + HC_4H_4O_6^- \rightleftharpoons KHC_4H_4O_6 \downarrow$	выпал белый кристаллический осадок	реакцию следует проводить в нейтральной или слабощелочной среде на холоду; реакция малочувствительна
Изучение свойств осадка HCl	$KHC_4H_4O_6 + HCl \rightleftharpoons H_2C_4H_4O_6 + KCl$	осадок растворился	
$NaOH$	$KHC_4H_4O_6 + NaOH \rightleftharpoons H_2O + KNaC_4H_4O_6$	осадок растворился	
CH_3COOH		осадок не растворился	

Таблица 2

Отчет о выполнении контрольного анализа на смесь катионов s-элементов
(карбонатный метод систематического анализа)

Образец представляет собой раствор (сухое вещество) цвета
pH раствора
Дробные реакции:

Исследуемый раствор (осадок)	Реагент	Наблюдение	Состав осадка	Состав раствора	Вывод
Исходный раствор (P ₁) Проба	(NH ₄) ₂ CO ₃ pH=9 t=60°	выделяется белый осадок			присутствует II группа
Исходный раствор (P ₁)	(NH ₄) ₂ CO ₃ pH=9 t=60°	выделяется белый осадок	O ₁ (BaCO ₃ , SrCO ₃ , CaCO ₃)	P ₂ (Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺)	
O ₁	CH ₃ COOH	осадок растворился	—	P ₃ (Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ ,)	
P ₃ (проба)	K ₂ Cr ₂ O ₇ pH=5	выделяется желтый осадок	BaCrO ₄		присутствует Ba ²⁺

В растворе обнаружены: Ba²⁺, ...

§ 2. Аналитические реакции катионов s-элементов

В данном пособии представлены аналитические реакции следующих катионов: K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, а также NH₄⁺, аналитические свойства которого близки к свойствам иона K⁺.

Щелочные металлы и аммоний в своих соединениях только одновалентны, щелочноземельные — двухвалентны. Ионы щелочных металлов в растворах гидратированы в неопределенной степени. Рентгеновские спектры рассеяния показали, что K⁺ удерживает в первичной гидратной оболочке четыре молекулы воды. Очевидно, такой же ион дает и Na⁺. Для магния в водных растворах наиболее вероятно существование малоустойчивого аквакомплекса [Mg(H₂O)₆]²⁺. Для щелочноземельных металлов склонность к образованию гидратов падает с увеличением размера атома.

Гидроксиды щелочных металлов — едкие щелочи — наиболее сильные основания. В водных растворах они, так же как и соли этих металлов, полностью диссоциируют. Гидроксиды щелочноземельных металлов имеют основной характер, который усиливается с увеличением атомной массы элемента, т. е. от кальция к барию. Гидроксид бария по своим основным свойствам приближается к гидроксидам щелочных металлов. Все щелочные и щелочноземельные металлы обра-

зуют бесцветные ионы. Все соли этих металлов также бесцветны, если они не являются производными окрашенных анионов.

Большинство солей щелочных металлов растворимо в воде, нерастворимы только те, в которые входят крупные анионы, например: кобальтинитрит, хлороплатинат, уранилацетат и др. Для щелочноземельных металлов такие соли, как хлориды, нитраты, ацетаты, хорошо растворимы в воде. Сульфаты, оксалаты, фосфаты, гидрофосфаты, карбонаты, фториды, хроматы, силикаты щелочноземельных металлов малорастворимы. Сульфаты щелочноземельных металлов $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ нерастворимы не только в воде и слабых кислотах, но и в сильных кислотах. Для перевода этих солей в раствор их превращают в карбонаты, которые затем растворяют в кислотах. Оксалаты щелочноземельных металлов BaC_2O_4 , SrC_2O_4 , CaC_2O_4 нерастворимы в воде, но растворимы в сильных кислотах. CaC_2O_4 , в отличие от BaC_2O_4 и SrC_2O_4 , нерастворим в уксусной кислоте. Фосфаты, гидрофосфаты и карбонаты щелочноземельных металлов нерастворимы в воде, но растворимы в уксусной и минеральных кислотах. При действии H_2SO_4 после растворения образуются осадки $BaSO_4$, $SrSO_4$ и частично $CaSO_4$. Малая растворимость сульфатов, карбонатов и фосфатов щелочноземельных металлов в воде используется для выделения этой группы катионов при кислотно-щелочном, сульфидно-щелочном и фосфатно-аммиачном методах разделения катионов.

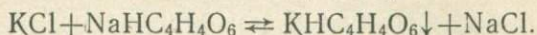
Характерная форма кристаллов некоторых малорастворимых солей, таких, как фосфаты, сульфаты и другие, позволяет использовать их образование для обнаружения катионов микрокристаллоскопическим способом.

Ионы изучаемых щелочных металлов не являются комплексообразователями, они образуют внешнюю сферу многих комплексных солей. Ионы щелочноземельных металлов дают более или менее устойчивые комплексы с кислородсодержащими хелатообразующими веществами: тартратами, цитратами, ЭДТА и др. Из комплексов с неорганическими лигандами следует указать растворимый в воде комплекс $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$.

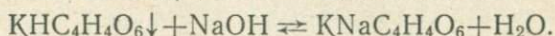
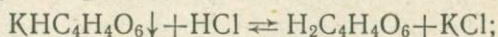
Щелочные металлы — самые сильные электроположительные элементы. Электроположительный характер элемента, т. е. стремление атома перейти в состояние катиона, возрастает по мере увеличения атомной массы. Ионы щелочных металлов не восстанавливаются под действием известных восстановителей и могут быть восстановлены только при действии электрического тока. Щелочноземельные металлы также — сильные восстановители. Они восстанавливают ион водорода из воды и кислоты. Ионы же щелочноземельных металлов можно восстановить только электролитически.

Ион калия

1. Реакция с винной кислотой. $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ образуют с растворами солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



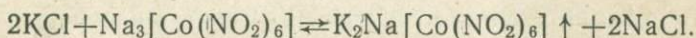
Осадок растворим в горячей воде, в сильных кислотах и щелочах, но нерастворим в уксусной кислоте:



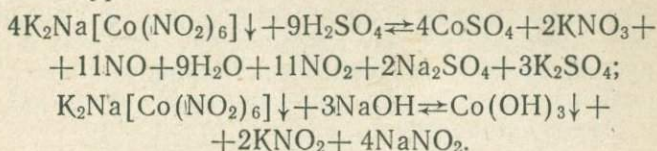
Ионы Na^+ и Mg^{2+} проведению реакции не мешают. Ион NH_4^+ дает аналогичный белый осадок $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Выполнение реакции. К 3—4 каплям раствора соли K^+ в конической пробирке прибавляют столько же капель раствора $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой, и если осадок не выпадает сразу, то слегка протирают ею стенки пробирки. Изучают действие HCl , CH_3COOH и NaOH на осадок.

2. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с растворами солей K^+ при pH 4—5 образует желтый осадок:



Реакция более чувствительна, чем реакция с $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Осадок растворим в сильных кислотах, нерастворим в уксусной кислоте, разлагается при действии щелочей с образованием темно-бурого осадка.

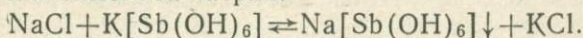


Ионы Na^+ и Mg^{2+} проведению реакции не мешают. Ион NH_4^+ дает аналогичный желтый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

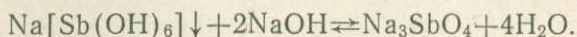
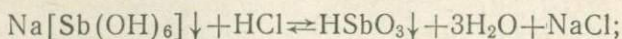
Выполнение реакции. К капле раствора соли K^+ с pH 4—5 прибавляют 1—2 капли раствора реагента и, если осадок не выпадает, дают постоять или нагревают. Образуется кристаллический осадок ярко-желтого цвета. Изучают действие HCl , CH_3COOH , NaOH на осадок.

Ион натрия

1. Реакция с антимонатом калия. $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ образует с растворами солей натрия при pH ~ 7 белый кристаллический осадок антимоната натрия:



Реакция малочувствительна. Осадок разлагается под действием кислот, переходя в аморфный (метасурьмяная кислота), растворяется в щелочах:

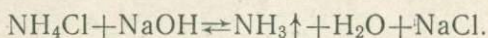


При выполнении реакции должны соблюдаться следующие условия: достаточно большая концентрация соли натрия, нейтральная реакция исследуемого раствора, ведение реакции при комнатной температуре, поскольку растворимость $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ сильно возрастает с повышением температуры.

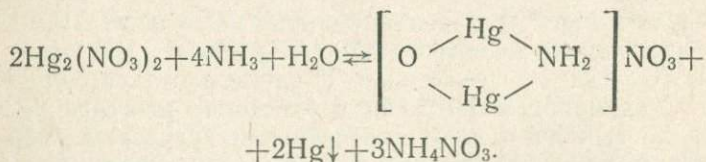
Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли Na^+ прибавляют равный объем раствора реагента и протирают стенки пробирки стеклянной палочкой при охлаждении пробирки под струей водопроводной воды. Оставляют раствор на некоторое время и убеждаются в том, что осадок кристаллический: закрыв пробирку пробкой, ее переворачивают. На стенках будут заметны крупные кристаллы кубической формы. Изучают отношение осадка к действию HCl , NaOH и к повышению температуры.

Ион аммония

1. Реакция с едкими щелочами. Едкие щелочи выделяют из растворов аммониевых солей при нагревании газообразный аммиак



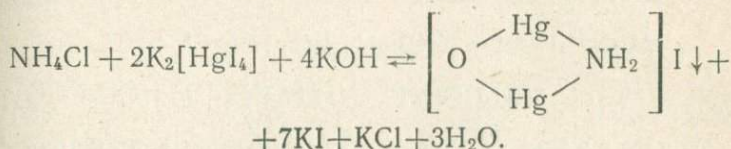
Выделяющийся аммиак может быть обнаружен по посинению красной лакмусовой или по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумаги, смоченной дистиллированной водой и внесенной в пары, а также по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата ртути (I)



Выполнение реакции. Реакцию выполняют в газовой камере. К внутренней стороне предметного стекла прикрепляют влажную красную лакмусовую или бесцветную фенолфталеиновую бумагу и рядом фильтровальную бумагу, смоченную раствором нитрата ртути (I). 1—2 капли исследуемого раствора и 1—2 капли раствора щелочи помещают на другое предметное стекло внутрь стеклянного кольца, кото-

рое сразу же закрывают. Газовую камеру нагревают на водяной бане и наблюдают изменение цвета бумаги. Следят за тем, чтобы на индикаторную бумагу не попала щелочь.

2. Реакция с реагентом Несслера. Реагент Несслера ($K_2[HgI_4] + KOH$) образует с растворами солей аммония характерный красно-бурый осадок:



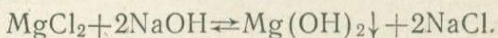
Реакция чрезвычайно чувствительна. В присутствии следовых количеств солей NH_4^+ вместо красно-бурого осадка возникает желто-оранжевое окрашивание. Следует учесть, что в щелочной среде могут выпадать осадки малорастворимых гидроксидов большинства катионов, многие из которых окрашены. Для устранения влияния этих катионов их предварительно осаждают действием избытка едкой щелочи или реакцию проводят в газовой камере, применяя в качестве индикатора фильтровальную бумагу, смоченную реагентом Несслера.

Выполнение реакции. К капле разбавленного раствора соли NH_4^+ в пробирке или на капельной пластинке прибавляют 2 капли реагента Несслера. Наблюдают появление желто-оранжевого окрашивания или красно-бурого осадка.

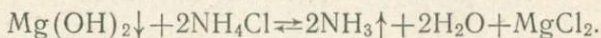
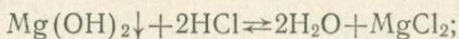
Ион магния

Реакции Mg^{2+} довольно сильно отличаются от реакций остальных катионов s-элементов.

1. Реакция с едкими щелочами. Едкие щелочи образуют с Mg^{2+} белый аморфный осадок:

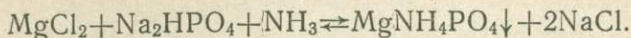


Реакция может быть использована для отделения Mg^{2+} от остальных катионов s-элементов, поскольку их гидроксиды растворимы в воде. $Mg(OH)_2$ растворим в кислотах и солях NH_4^+ , следовательно, в присутствии NH_4^+ осадок $Mg(OH)_2$ может совсем не выпасть.

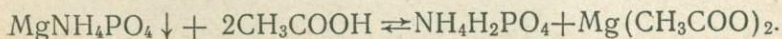
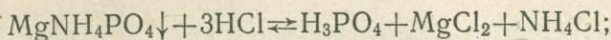


Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавляют 1—2 капли раствора $NaOH$. Выпадает белый аморфный осадок. Изучают отношение осадка к HCl и NH_4Cl .

2. Реакция с гидрофосфатом натрия. Na_2HPO_4 образует с солями магния в присутствии NH_3 и NH_4Cl белый кристаллический осадок фосфата магния и аммония:

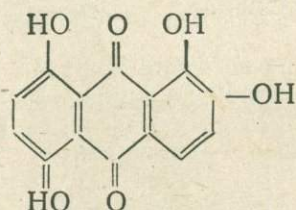


Осадок растворяется в кислотах:

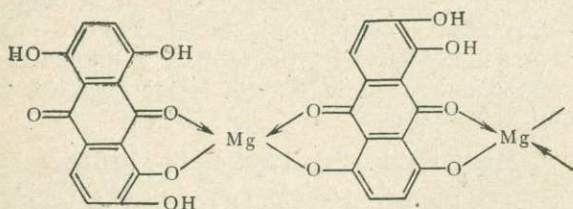


Выполнение реакции. Смешивают в пробирке 1—2 капли раствора соли Mg^{2+} с 2—3 каплями 2 М раствора HCl и 1—2 каплями раствора Na_2HPO_4 . После этого прибавляют к раствору по каплям 2 М раствор NH_3 , перемешивая содержимое пробирки после каждой капли, до отчетливого запаха или до слабощелочной реакции по фенолфталеину ($\text{pH} \sim 9$). Выпадает белый кристаллический осадок. Изучают отношение осадка к HCl и CH_3COOH .

3. Реакция с хинализарином. Хинализарин



в щелочной среде имеет фиолетовую окраску. В присутствии Mg^{2+} образуется соединение синего цвета. Предполагают, что хинализарин образует с гидроксидом магния адсорбционное соединение. Тип связи иона металла с красителем точно не установлен, но вероятнее всего образуются хелаты, не всегда стехиометрического состава. Например:

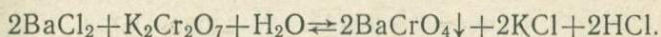


Однако связь с полиядерной молекулой гидроксида магния не разрушается. Мешает ион NH_4^+ , так как он препятствует образованию гидроксида магния.

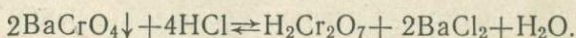
Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Mg^{2+} добавляют 1 каплю раствора хинализарина и 2 капли 30%-ного раствора $NaOH$. Образуется осадок синего цвета. Поскольку реагент окрашен, следует провести холостой опыт. Для этого к 1—2 каплям воды добавляют 1 каплю раствора хинализарина и 2 капли $NaOH$. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Ион бария

1. Реакция с бихроматом калия. $K_2Cr_2O_7$ образует с Ba^{2+} желтый кристаллический осадок $BaCrO_4$. Это обусловлено меньшей растворимостью $BaCrO_4$, чем $BaCr_2O_7$.



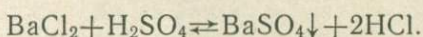
Полное осаждение Ba^{2+} происходит при $pH \sim 5$, поэтому в реакционную смесь прибавляют избыток ацетата натрия, создавая тем самым ацетатную буферную смесь. $BaCrO_4$ нерастворим в уксусной кислоте, растворим в сильных кислотах:



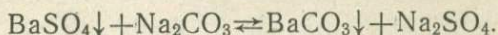
Ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} с $K_2Cr_2O_7$ осадков не дают и не мешают обнаружению Ba^{2+} . Поэтому реакция применяется также и для отделения его от Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Выполнение реакции. Смешивают в пробирке 1—2 капли раствора соли бария с 2—3 каплями раствора $K_2Cr_2O_7$, затем прибавляют 2—3 капли раствора ацетата натрия. Выпадает желтый кристаллический осадок. Изучают отношение осадка к действию CH_3COOH и HCl .

2. Реакция с серной кислотой. H_2SO_4 и растворимые в воде сульфаты образуют с Ba^{2+} белый кристаллический осадок:



$BaSO_4$ — малорастворимая соль сильной кислоты — нерастворим в кислотах. Для перевода $BaSO_4$ в раствор его превращают в $BaCO_3$, который затем растворяют в кислоте:



Практически это превращение осуществляется путем многократной обработки осадка насыщенным раствором карбоната натрия при нагревании (мокрый способ) или сплавления его в тигле с пяти-шестикратным количеством смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3 (сухой способ).

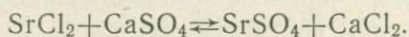
Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Ba^{2+} в пробирке прибавляют 2—3 капли разбавленной серной кислоты. Выпадает белый кристаллический осадок. Испытывают полученный осадок по отношению к HCl .

Ион стронция

1. Реакция с серной кислотой. H_2SO_4 и растворимые сульфаты образуют с ионом Sr^{2+} белый кристаллический осадок: Свежеосажденный SrSO_4 растворим в кислотах. SrSO_4 можно перевести в раствор обработкой Na_2CO_3 подобно BaSO_4 . Однако вследствие меньшей растворимости SrCO_3 по сравнению с SrSO_4 сульфат стронция превращается в карбонат несравненно легче, чем BaSO_4 .

Выполнение реакции. Смешивают в пробирке 1—2 капли раствора соли Sr^{2+} с 2—3 каплями разбавленной H_2SO_4 . Выпадает белый кристаллический осадок. Изучают свойства полученного осадка к действию CH_3COOH и HCl .

2. Реакция с гипсовой водой. Гипсовая вода, т. е. насыщенный водный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образует с Sr^{2+} белый кристаллический осадок:

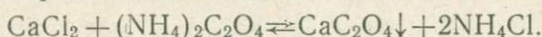


Концентрация SO_4^{2-} в насыщенном растворе CaSO_4 очень мала, поэтому происходит неполное осаждение SrSO_4 . Нагревание раствора ускоряет образование осадка. Реакции мешает ион Ba^{2+} , который с гипсовой водой сразу же образует осадок BaSO_4 .

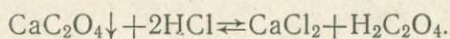
Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Sr^{2+} в пробирке прибавляют 2—3 капли гипсовой воды. Пробирку нагревают на водяной бане. Через 2—3 мин наблюдают помутнение раствора.

Ион кальция

1. Реакция с оксалатом аммония. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с Ca^{2+} белый кристаллический осадок оксалата кальция:



Мешает присутствие ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} , дающих с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ аналогичные осадки. Осадок CaC_2O_4 растворим в минеральных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте:



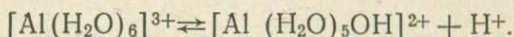
Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Ca^{2+} в пробирке прибавляют 2—3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадает белый кристаллический осадок. Изучают действие HCl и CH_3COOH на осадок.

§ 3. Аналитические реакции катионов *p*-элементов

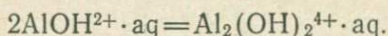
В пособии представлены аналитические реакции *p*-элементов, расположенных в главных подгруппах III, IV, V групп периодической таблицы Д. И. Менделеева, а именно: Al(III),

Sn(II), Sn(IV), Pb(II), As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Bi(III).

Алюминий (III) образует в водном растворе гидратированные октаэдрические ионы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, входящие в состав многих солей: галогенидов, сульфатов, нитратов, перхлоратов. Водные растворы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеют сильно кислую реакцию:



Соли слабых кислот — сульфиды, карбонаты, цианиды, ацетаты и т. д. не могут существовать в контакте с водой. Кроме реакции гидролиза происходит также димеризация.



Было показано существование более сложных образований общей формулой $\text{Al}[\text{Al}_3(\text{OH})_8]_m^{(m+3)+}$.

Элементы IV A группы (Sn, Pb) существуют в водных растворах в виде соединений с переменной степенью окисления (+4) и (+2). Соединения со степенью окисления (+2) устойчивы для свинца и преобладают в химии этого элемента. Все растворы солей олова(II) легко окисляются кислородом и, если не принимаются специальные меры для тщательной защиты от воздуха, всегда содержат некоторое количество Sn(IV).

Олово(IV), свинец(IV) образуют галогенидные комплексы, например $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ и $[\text{PbCl}_6]^{2-}$, существующие в растворах и в кристаллических солях. Хлоро- и фторокомплексы олова устойчивы в водных растворах, аналогичные соединения свинца легко гидролизуются. В щелочных растворах анионы олова также гидролизуются. Кроме галогенидов в качестве лигандов в комплексных соединениях элементов IV A группы содержатся другие электронодонорные лиганды, т. е. соединения кислорода, азота, серы или фосфора. Для элементов V A группы характерно образование соединений с переменной степенью окисления (+5) и (+3). В ряду этих элементов от мышьяка к висмуту возрастает тенденция к образованию катионов. Известно, что катионная форма мышьяка (V) — AsO^{3+} — существует в сильно солянокислых растворах. В остальных случаях мышьяк(V) образует анион AsO_4^{3-} .

Трехвалентные сурьма и висмут могут образовывать катионы. Соли, подобные $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, существуют наряду с солями оксоионов BiO^+ и SbO^+ . Для висмута и сурьмы характерно образование растворимых комплексов с галогенидами, например: $[\text{BiCl}_6]^{3-}$, $[\text{SbF}_6]^{3-}$, а для Sb(III) — с оксикислотами, например: $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Соли висмута, сурьмы, так же как и олова, в водных растворах гидролизуются. Достоверные данные о существовании стехиометрических

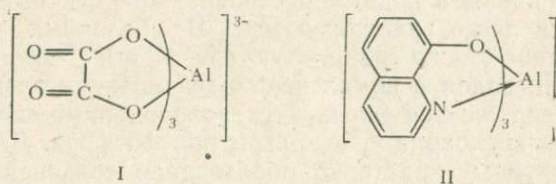
ких гидроксидов, например $\text{Me}(\text{OH})_3$, отсутствуют, поэтому продукты гидролиза галогенидов и подобных им веществ лучше рассматривать как гидратированные оксиды: $\text{MeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и т. д. Однако для простоты в дальнейшем мы будем изображать их как $\text{Me}(\text{OH})_3$, $\text{Me}(\text{OH})_4$ и т. д.

Гидроксиды *p*-элементов нерастворимы в воде, растворимы в кислотах, а некоторые из них (гидроксиды алюминия, олова и свинца) амфотерны. При растворении их в щелочах образуются гидроксокомплексы, например: $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$. Кроме гидроксидов *p*-элементов нерастворимы в воде сульфиды, фосфаты, карбонаты, а для $\text{Pb}(\text{II})$ еще и хлориды, и сульфаты.

Все нерастворимые в воде соли обладают различной растворимостью в кислотах и щелочах, в водном растворе аммиака и других, что используется при различных способах разделения этих ионов. Характерная форма кристаллов мало растворимых солей аммония, рубидия, цезия и комплексных галогенидов позволяет использовать их для обнаружения олова микрорентгеноскопическим способом.

Ионы *p*-элементов являются комплексообразователями и образуют комплексы с координационными числами 4, 5 и большей частью — 6. Известны аква-, гидроксо-, тио-, галогенид- и другие комплексные ионы.

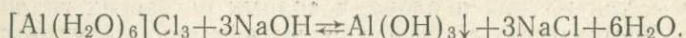
Следует упомянуть важные октаэдрические комплексы — комплексы, содержащие хелатные циклы. Некоторые соединения этого типа, например для алюминия, образуют дикарбоновые кислоты (I), 8-оксихинолин (II) и др.



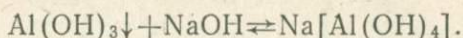
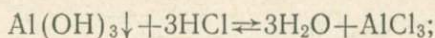
Комплексы 8-оксихинолина применяют для аналитических целей.

Ион алюминия

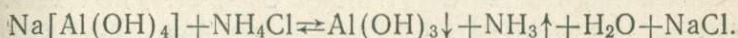
1. **Реакция со щелочами или аммиаком.** Едкие щелочи NaOH и KOH , а также NH_3 при осторожном прибавлении (по каплям) осаждают ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в виде белого аморфного осадка гидроксида алюминия:



Полное осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ достигается при $\text{pH} \sim 5-6$. Осадок растворим в кислотах и щелочах, нерастворим в NH_4Cl :

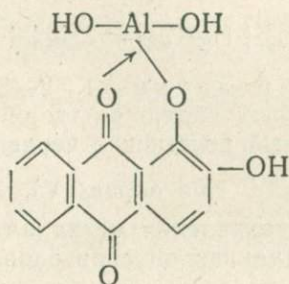
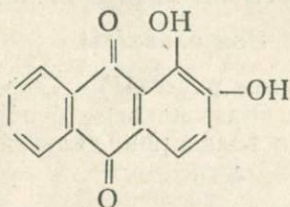


При действии NH_4Cl на раствор гидросокомплекса $\text{Al}(\text{III})$ вновь выпадает осадок:



Выполнение реакции. Помещают в пробирку 2—3 капли соли $\text{Al}(\text{III})$ и прибавляют 1—2 капли раствора NH_3 до образования белого осадка. Изучают отношение осадка к кислотам и щелочам, а также свойства гидросокомплекса при действии NH_4Cl .

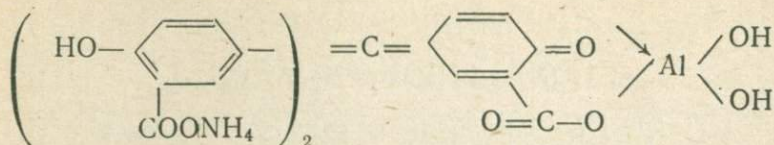
2. Реакция с ализариновым красным. Ализариновый красный дает с гидроксидом алюминия малорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое «алюминиевым лаком»



Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Al^{3+} прибавляют 2—3 капли раствора ализарина и раствор NH_3 до щелочной реакции. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане и обрабатывают 2 М CH_3COOH . В присутствии Al^{3+} наблюдают изменение окраски раствора из фиолетовой в розово-красную или сохранение красного осадка.

3. Реакция с алюминоном. Алюминон — аммониевая соль ауриINTRИКАРБОНОВОЙ кислоты $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$, образует с

алюминием в щелочной среде соединение красного цвета следующего строения:

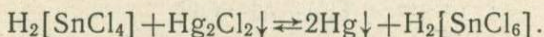
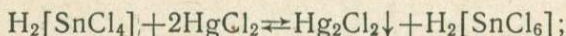


Реакция очень чувствительна. Ионы Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} мешают реакции, так как образуют с алюминоном лаки красного цвета. Ион Fe^{3+} предварительно отделяют действием избытка щелочи. В отличие от алюминиевого, лак, образованный хромом, разрушается действием NH_3 , а кальцием — действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли Al^{3+} , содержащего немного уксусной кислоты, прибавляют 1—2 капли 0,01%-ного раствора алюминона и нагревают на водяной бане. Затем прибавляют раствор NH_3 (до появления запаха) и 2—3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Наблюдают выделение красных хлопьев алюминиевого лака.

Ион олова(II)

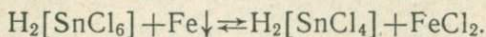
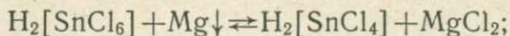
1. Реакция с хлоридом ртути(II). Соли олова(II) восстанавливают HgCl_2 с образованием белого осадка Hg_2Cl_2 , постепенно чернеющего вследствие дальнейшего восстановления до металлической ртути



Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$ прибавляют каплю раствора HgCl_2 (*Осторожно* *яд!*). Выпадает белый постепенно чернеющий осадок.

Ион олова(IV)

1. Реакция восстановления металлами. Mg , Al , Fe и другие металлы восстанавливают соли олова (IV) до олова(II):



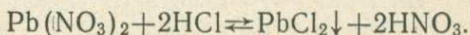
Восстановление магнием и алюминием при недостатке в растворе кислоты может привести к образованию серого осадка металлического олова.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ прибавляют небольшое количество мелкоиздроб-

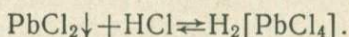
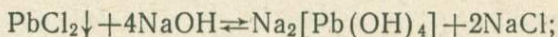
ленного металлического Fe. Спустя некоторое время отделяют осадок, раствор кипятят и после охлаждения выполняют реакцию с HgCl_2 .

Ион свинца

1. Реакция с соляной кислотой. Разбавленная HCl (а также растворы хлоридов) осаждают Pb^{2+} в виде белого осадка хлорида свинца:



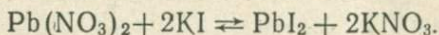
Осадок растворим в щелочах, а также в избытке HCl и хлорида щелочного металла:



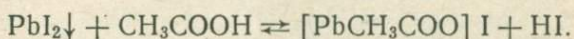
PbCl_2 характеризуется значительной растворимостью в воде. Этим пользуются для отделения PbCl_2 от AgCl и Hg_2Cl_2 .

Выполнение реакции. К 3—4 каплям раствора соли свинца в пробирке добавляют 3—4 капли разбавленной HCl . Выпадает белый осадок. Изучают отношение осадка к действию NaOH , HCl , а также к нагреванию в воде.

2. Реакция с йодидом калия. KI образует с растворами солей Pb^{2+} желтый осадок:

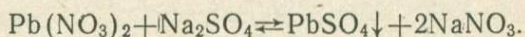


Эта характерная для Pb^{2+} реакция в то же время одна из наиболее красивых аналитических реакций. После растворения осадка в разбавленной уксусной кислоте и быстрой кристаллизации (путем охлаждения) из разбавленных растворов PbI_2 выпадает в виде крупных кристаллов.

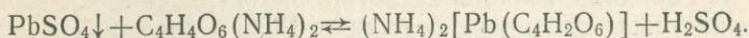
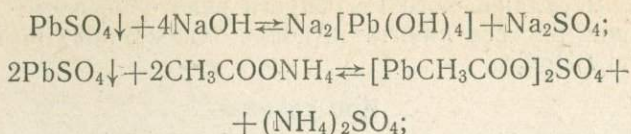


Выполнение реакции. Смешивают в пробирке 1—2 капли раствора соли Pb^{2+} с равным объемом раствора KI . Выпадает желтый осадок. В пробирку прибавляют несколько капель воды и 2М раствора CH_3COOH , нагревают, при этом осадок растворяется. Погружают пробирку в холодную воду и наблюдают выпадение блестящих золотистых кристаллов.

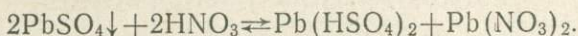
3. Реакция с серной кислотой. H_2SO_4 и растворимые сульфаты осаждают Pb^{2+} в виде белого осадка сульфата свинца:



Осадок растворим при нагревании с растворами едких щелочей, а также при нагревании с концентрированным раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (или $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$):



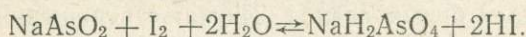
Осадок PbSO_4 частично растворим в HNO_3 и HCl .



Выполнение реакции. Смешивают в пробирке 2—3 капли раствора соли Pb^{2+} с 3—4 каплями разбавленной H_2SO_4 , выпадает белый осадок. Изучают отношение осадка к действию щелочей, HNO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$.

Ион мышьяка(III)

1. Реакция с йодом. Раствор I_2 окисляет $\text{As}(\text{III})$ до $\text{As}(\text{V})$ в нейтральной или слабощелочной среде:

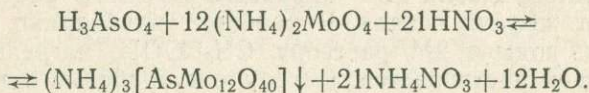


Это легко заметить по исчезновению бурой окраски, присущей растворам I_2 ; Cl_2 и Br_2 действуют аналогично.

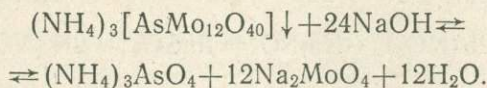
Выполнение реакции. К 2—3 каплям кислого раствора $\text{As}(\text{III})$ прибавляют немного твердого NaHCO_3 и после растворения его — каплю раствора I_2 ; при этом наблюдается обесцвечивание раствора I_2 .

Ион мышьяка(V)

1. Реакция с молибденовым реагентом. Молибденовый реагент, т. е. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3 , содержащий NH_4NO_3 , образует при нагревании с $\text{As}(\text{V})$ желтый кристаллический осадок:



Осадок нерастворим в HNO_3 , но легко растворим в едких щелочах и NH_3



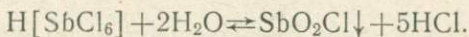
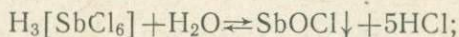
Реакции мешает ион PO_4^{3-} , который образует аналогичный осадок $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, но с той разницей, что он выпадает

уже на холоду, тогда как для осаждения $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]$ требуется нагревание раствора почти до кипения.

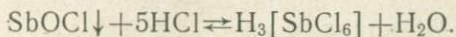
Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора арсената приливают 10—15 капель молибденового реагента, добавляют твердый NH_4NO_3 и несколько минут нагревают на водяной бане. Выпадает желтый кристаллический осадок. Изучают отношение осадка к действию HNO_3 и NaOH .

Ионы сурьмы(III), сурьмы(V)

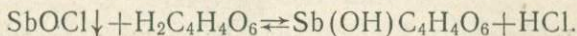
1. Реакция с водой. При разбавлении растворов солей Sb(III) и Sb(V) водой образуются белые осадки хлоросидов:



При нагревании с избытком HCl осадки растворяются. Например:

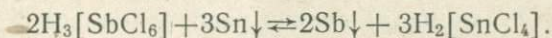


SbOCl растворяется также в винной кислоте (отличие от BiOCl).



Выполнение реакции. 1—2 капли раствора соли Sb(III) (или Sb(V)) сильно разбавляют водой. Выпадает белый осадок. Изучают отношение осадка к действию HCl .

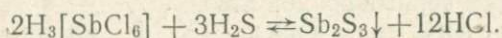
2. Реакция с металлами. Mg , Fe , Sn и другие металлы, стоящие в ряду напряжений левее Sb , восстанавливают ион Sb(III) и Sb(V) в кислом растворе до металлической сурьмы:



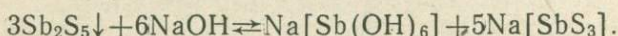
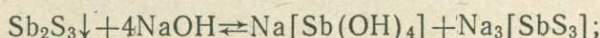
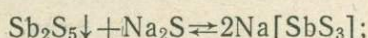
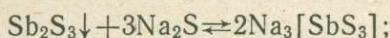
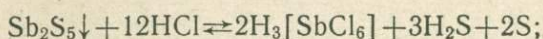
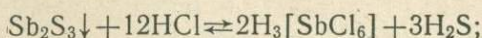
Реакции мешает присутствие ионов мышьяка, которые также восстанавливаются до металла. Но мышьяк, в отличие от сурьмы, растворяется в растворе NaBrO . Присутствие ионов олова обнаружению сурьмы данной реакцией не мешает.

Выполнение реакции. На кусочек оловянной фольги (станиоля) помещают каплю солянокислого раствора соли Sb(III) или Sb(V) и оставляют на некоторое время. Образуется черное пятно металлической сурьмы. Изучают отношение осадка к действию свежеприготовленного NaBrO .

3. Реакция с сероводородной водой. При действии H_2S или растворимых сульфидов на соли Sb(III) и Sb(V) образуются оранжево-красные осадки сульфидов сурьмы.



Осадки растворимы в концентрированной HCl при нагревании, в избытке Na₂S и NaOH:

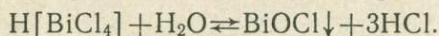


Sb₂S₃ и Sb₂S₅, в отличие от сульфидов мышьяка, нерастворимы в (NH₄)₂CO₃.

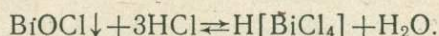
Выполнение реакции, К 1—2 каплям раствора соли Sb(III) или Sb(V) прибавляют каплю 2 М раствора HCl, разбавляют 5—6 каплями воды и добавляют 1—2 капли раствора Na₂S. Выпадает оранжево-красный осадок. Изучают действие NaOH, HCl, Na₂S и (NH₄)₂CO₃ на осадок.

Ион висмута(III)

1. Реакция с водой. При разбавлении растворов солей Bi(III) водой образуется белый осадок хлороксида:

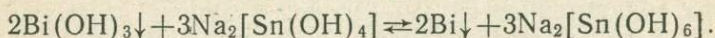


При нагревании с избытком HCl осадок растворяется:

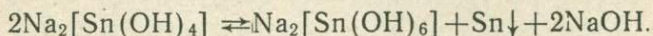


Выполнение реакции. 1—2 капли раствора соли Bi(III) (лучше хлорида) сильно разбавляют водой. Выпадает белый осадок. Изучают отношение осадка к действию HCl.

2. Реакция со стannитом калия (или натрия). K₂[Sn(OH)₄] и Na₂[Sn(OH)₄] восстанавливают Bi(III) в щелочной среде до металлического Bi (осадок черного цвета):



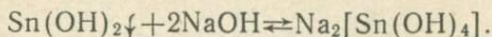
При проведении реакции необходимо избегать прибавления концентрированной щелочи и нагревания, так как в этих условиях может выпасть черный осадок металлического олова вследствие реакции диспропорционирования стannита:



Если избыток щелочи слишком мал, то при стоянии может образовываться черный осадок SnO.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора

$\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$ прибавляют 8—10 капель 2 М раствора NaOH (или KOH), чтобы первоначально выпавший осадок растворился с образованием стannита



К полученному щелочному раствору прибавляют каплю раствора соли висмута. Выпадает черный осадок металлического висмута.

§ 4. Аналитические реакции катионов *d*-элементов

В данном пособии представлены аналитические реакции катионов *d*-элементов, а именно: $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$. Эти элементы расположены в побочных подгруппах периодической системы Д. И. Менделеева; элементы от хрома до меди составляют первый ряд переходных металлов.

Ионы *d*-элементов в водных растворах образуют (за исключением $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$) аквакомплексы в основном с координационным числом, равным шести, например: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ образуют аквакомплексы с координационным числом, равным четырем: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Гидроксиды некоторых *d*-элементов представляют собой слабые малорастворимые в воде основания; другие либо проявляют амфотерные свойства, либо являются определенно выраженными кислотами. Кислотный характер сильнее всего выражен у элементов VI и VII групп периодической системы в их высших степенях окисления: $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Mn}(\text{VII})$.

Гидроксиды алюминия, цинка, хрома(III) амфотерны; это свойство используется при анализе для отделения их от других катионов.

Большинство соединений катионов *d*-элементов окрашено в различные цвета: все соли трехвалентного хрома — зеленые или фиолетовые; соединения шестивалентного хрома — желтые и оранжевые; соли никеля — зеленые, кобальта — розовые; соединения двухвалентного марганца — розовые, четырехвалентного — черно-бурые, шестивалентного (манганаты) — зеленые, семивалентного (перманганаты) — красно-фиолетовые и т. д. Окрашены также некоторые гидроксиды.

Характерным свойством многих катионов *d*-элементов (марганца, хрома, железа, никеля, кобальта, ртути) являются их способность к реакциям окисления — восстановления. Сильные окислители: хлор, бром, перманганат, персульфаты и другие окисляют их до соединений высшей степени окисления. Восстановители: HI , H_2S , H_2SO_3 в кислой среде восстанавливают соединения хрома, марганца, железа, никеля и кобальта до соединений низших степеней окисления. Особенно

большое значение реакции окисления-восстановления имеют для обнаружения и отделения марганца, хрома и железа.

Сульфаты, нитраты, хлориды (кроме AgCl и Hg_2Cl_2) катионов *d*-элементов растворимы в воде. Из малорастворимых солей изучаемых катионов, используемых для их осаждения и идентификации, следует указать сульфиды, фосфаты, оксиацетаты, а для Ag(I) и Pb(II) — хлориды.

Сульфиды катионов *d*-элементов, нерастворимые в воде, растворяются в минеральных кислотах (лучше всего в азотной). Сульфид ртути нерастворим в HNO_3 . Для перевода его в раствор используют одновременное действие сильного окислителя HNO_3 и комплексообразующего агента HCl (царская водка).

Fe(III) , Al(III) , Cr(III) обнаруживают сходство в способности образовывать малорастворимые в воде и даже в уксусной кислоте фосфаты (при действии Na_2HPO_4), оксиацетаты (при действии CH_3COONa).

Fe(II) , Zn(II) , Mn(II) , Ni(II) , Co(II) , Cu(II) , Cd(II) , образуют с Na_2HPO_4 осадки, растворимые в уксусной кислоте. Фосфаты элементов, склонных к образованию аммиачных комплексов: Cu(II) , Cd(II) , Hg(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , растворяются в водном растворе NH_3 . При действии разбавленной HCl на катионы *d*-элементов только серебро(I) и ртуть(I) выпадают в виде осадков AgCl и Hg_2Cl_2 . Осаждение этих хлоридов (совместно с Pb(II)) широко используется для отделения их от остальных катионов.

Малая растворимость в воде гидроксидов, сульфидов, фосфатов, хлоридов используется для выделения изученных катионов при кислотном-щелочном, сульфидно-щелочном и фосфатно-аммиачном методах разделения катионов.

Одним из характерных свойств катионов *d*-элементов является их способность образовывать комплексные соединения с NH_3 , Cl^- , F^- , CN^- , SCN^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- и др. и внутрикомплексные соединения с органическими окислителями, комплексообразователями, оксихинолином, диметилглиоксимом и др.

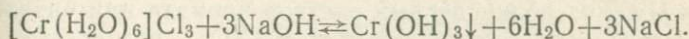
Процессы комплексообразования должны играть важную роль в анализе катионов этой группы. Так, при систематическом ходе анализа используется способность катионов Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cu(II) , Cd(II) , Hg(II) к образованию комплексных аммиакатов, что позволяет отделить эти катионы от других. Большое значение имеет образование комплексных цианидов, роданидов и тетрароданомеркуриатов, используемых при обнаружении ионов железа, цинка и кобальта.

Ион хрома(III)

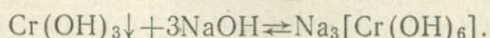
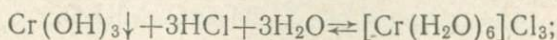
Растворы солей хрома(III) имеют фиолетовую и зеленую окраску, что зависит от наличия в этих растворах комплексных ионов различного состава; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (фиолетовый);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ (светло-зеленый); $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (темно-зеленый) и т. д. При действии различных окислителей $\text{Cr}(\text{III})$ переходит в $\text{Cr}(\text{VI})$, образуя анион хромовой кислоты: CrO_4^{2-} (желтый) и двуххромовой кислоты — $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевый).

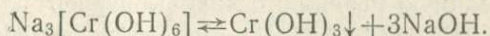
1. Реакция с едкими щелочами. Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с ионами $\text{Cr}(\text{III})$ осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-фиолетового или серо-зеленого цвета:



Осадок обладает амфотерными свойствами:

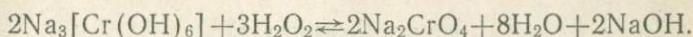


Образующиеся при действии щелочей хроматы окрашены в ярко-зеленый цвет. В отличие от алюминатов они необратимо разлагаются при кипячении с образованием $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



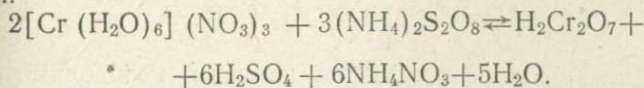
Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли $\text{Cr}(\text{III})$ прибавляют 2—3 капли 2 М раствора NaOH , выпадает сероватый осадок. Изучают отношение осадка к действию HCl и NaOH .

2. Реакция окисления перекисью водорода. Окисление в щелочной среде проводят бромной или хлорной водой, а чаще всего перекисью водорода или перекисью натрия, под действием которых образуются желтые растворы хроматов:



Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли $\text{Cr}(\text{III})$ прибавляют 4—5 капель 2 М раствора NaOH , 2—3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 и нагревают несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора не перейдет в желтую. Раствор сохраняют для дальнейших опытов (обнаружение CrO_4^{2-}).

3. Реакция окисления персульфатом аммония. Окисление в кислой среде может быть осуществлено действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 и некоторых других сильных окислителей.

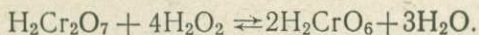


Наблюдается переход окраски раствора в желто-оранжевую. Выполнение реакции. К 5—6 каплям раствора

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавляют по 1 капле 1 М раствора H_2SO_4 и соли серебра (катализатор). В полученную окислительную смесь вводят 2—3 капли раствора сульфата или нитрата хрома и нагревают. Раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет. Его сохраняют для дальнейших опытов.

Ион хрома(VI)

1. Реакция образования надхромовой кислоты. При действии H_2O_2 на подкисленный раствор хромата или бихромата получается надхромовая кислота H_2CrO_6 , вследствие чего раствор окрашивается в синий цвет:



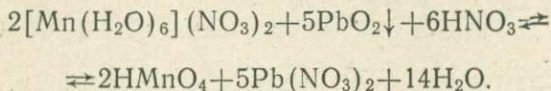
В водном растворе надхромовая кислота очень неустойчива. Она разлагается с образованием $\text{Cr}(\text{III})$ и синяя окраска быстро переходит в зеленую. При экстракции диэтиловым эфиром $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (или амиловым спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) окраска органического слоя сохраняется значительно дольше. Комбинируя описанную реакцию с какой-либо из полученных ранее реакций окисления $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, можно использовать ее для дробного открытия Cr в присутствии остальных катионов.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 5—6 капель раствора хромата, полученного ранее. Кипячением на водяной бане удаляют избыток H_2O_2 , пробирку охлаждают под струей водопроводной воды. К раствору прибавляют каплю фенолфталеина и H_2SO_4 (1:4) до исчезновения окраски индикатора. После охлаждения пробирки прибавляют эфир и каплю 3%-ного раствора H_2O_2 .

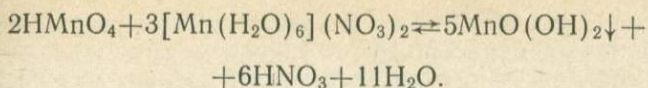
Ион марганца(II)

Растворы солей $\text{Mn}(\text{II})$ окрашены в бледно-розовый цвет. Разбавленные растворы бесцветны. Большое значение для обнаружения $\text{Mn}(\text{II})$ имеют реакции окисления его до марганцевой кислоты HMnO_4 , имеющей характерный фиолетовый цвет.

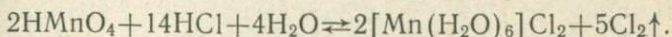
1. Реакция окисления двуоксидом свинца. PbO_2 в кислой среде при нагревании окисляет $\text{Mn}(\text{II})$:



При выполнении этой и следующей реакции необходимо использовать очень немного раствора соли $\text{Mn}(\text{II})$, так как избыток ее восстанавливает образовавшийся MnO_4^- до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и фиолетовая окраска исчезает.



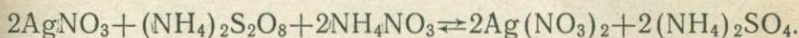
По той же причине в растворе не должно быть никаких других восстановителей и, в частности, Cl^- -ионов, так как они тоже восстанавливают MnO_4^- до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или даже до $\text{Mn}(\text{II})$:



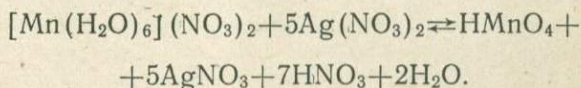
Выполнение реакции. В пробирку помещают немного порошка PbO_2 (или Pb_3O_4) и 4—5 капель 6 М раствора HNO_3 и нагревают. Через 1—2 мин центрифугируют и, не отделяя осадка, рассматривают окраску раствора. Если она малиново-фиолетовая (цвет MnO_4^-), реактивы содержат марганец и для опыта не годятся. При отсутствии окраски прибавляют в ту же пробирку со смесью HNO_3 и PbO_2 очень немного (каплю) раствора сульфата или нитрата марганца, перемешивают и снова нагревают. Наблюдают появление малиново-фиолетовой окраски.

2. Реакция окисления персульфатом аммония. Окисление с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ проводят в присутствии катализатора — Ag^+ .

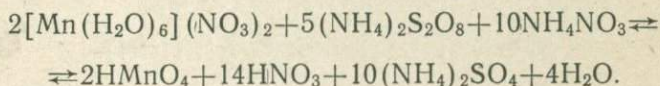
Ионы Ag^+ , по-видимому, окисляются $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ до ионов Ag^{2+} :



Далее ионы Ag^{2+} окисляют Mn^{2+} до MnO_4^- и сами снова восстанавливаются до Ag^+ :



Суммарная реакция:



В отсутствие Ag^+ , а также при избытке $\text{Mn}(\text{II})$ вместо MnO_4^- образуется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Выполнение реакции. К 5—6 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавляют 1 каплю 1 М раствора H_2SO_4 (или HNO_3), 1—2 капли концентрированного раствора H_3PO_4 и 2 капли раствора соли Ag^+ и нагревают. В нагретую окислительную смесь вносят при помощи стеклянной палочки минимальное количество раствора соли $\text{Mn}(\text{II})$ (не содержащего

Cl⁻-ионов) и перемешивают. Наблюдают появление малиново-фиолетовой окраски.

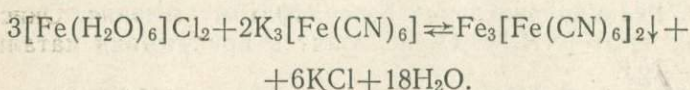
3. Реакция окисления висмутатом натрия. Эта реакция, в отличие от изученных ранее, идет на холоду и поэтому небольшой избыток соли Mn(II) не мешает. На холоду Cl⁻-ионы реагируют с MnO₄⁻ сравнительно медленно, поэтому в небольших количествах не мешают обнаружению.

Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Mn(II) прибавляют 3—4 капли 6 М раствора HNO₃ и 5—6 капель воды, после чего вносят в раствор стеклянным шпателем немного порошка NaBiO₃. Перемешав, центрифугируют избыток реагента и наблюдают малиново-фиолетовую окраску раствора.

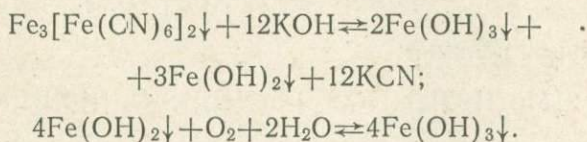
Ион железа

Растворы солей Fe(II) окрашены в бледно-зеленый цвет. Разбавленные растворы бесцветны.

1. Реакция с гексацианоферратом (III) калия. K₃[Fe(CN)₆] образует с Fe(II) синий осадок «турнбулевой сини». Реакция очень чувствительна.



По современным данным состав осадка в основном совпадает с составом «берлинской лазури». Различие в окраске «берлинской лазури» и «турнбулевой сини» объясняется тем, что состав осадка не полностью соответствует написанной выше формуле. Состав осадка меняется в зависимости от условий осаждения. Обобщенная формула MFe[Fe(CN)₆]; M=K⁺, Na⁺. Осадок нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами:

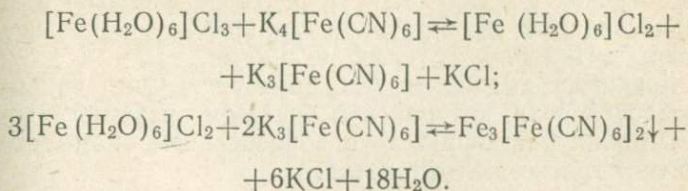


Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Fe(II) прибавляют равный объем раствора K₃[Fe(CN)₆]. Наблюдают появление синей окраски и образование синего осадка.

Ион железа(III)

Растворы солей железа(III) имеют желтую или красно-бурю окраску за счет присутствия аква- и гидроксокомплексов: [Fe(H₂O)₆]³⁺, [Fe(H₂O)₅OH]²⁺ и др.

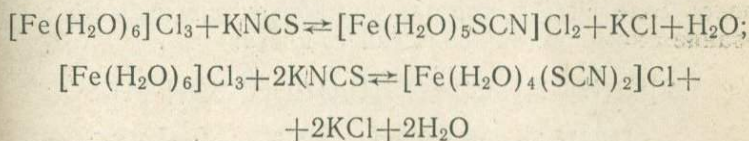
1. Реакция с гексацианоферратом (II) калия. $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с Fe(III) темно-синий осадок «берлинской лазури». Реакция идет по уравнениям:



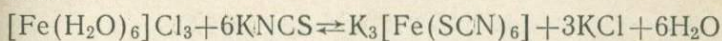
Это чувствительная и важная реакция обнаружения Fe(III). Щелочи разлагают «берлинскую лазурь» с выделением $Fe(OH)_3$.

Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Fe(III) прибавляют равный объем раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Наблюдают появление синей окраски раствора и образование синего осадка.

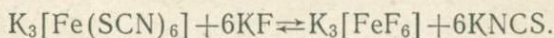
2. Реакция с роданидом аммония или калия. NH_4NCS и $KNCS$ образуют с ионом $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ комплексные роданиды железа, окрашивающие раствор в кроваво-красный цвет. В зависимости от концентрации роданид-иона могут образовываться комплексы различного состава:



и т. д. до



Это одна из наиболее чувствительных реакций Fe(III). Прибавление избытка реагента усиливает окраску. Однако реакция не всегда надежна, так как ряд веществ, образующих комплексы с Fe(III), мешают появлению окраски. К таким веществам относятся фториды, фосфаты, соли щавелевой, винной, лимонной кислот. В присутствии F^- -ионов протекает реакция:



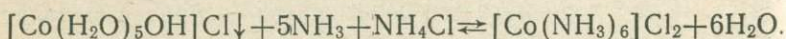
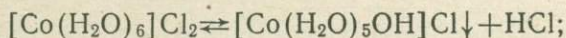
Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Fe(III) прибавляют 1—2 капли раствора NH_4NCS (или $KNCS$). Возникает красное окрашивание. Изучают действие избытка KF на раствор.

Ион кобальта(II)

Разбавленные растворы солей кобальта розового цвета.

Эта окраска принадлежит комплексным ионам $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Выпаривание растворов или действие дегидратирующих веществ, например, спирта, концентрированной HCl и т. д. вызывает переход розовой окраски раствора в синюю вследствие происходящей дегидратации комплексных ионов и замены молекул H_2O в них другими лигандами.

1. **Реакция с аммиаком.** NH_3 образует с Co^{2+} синий осадок основной соли, которая при большом избытке NH_3 или соли аммония растворяется с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета:

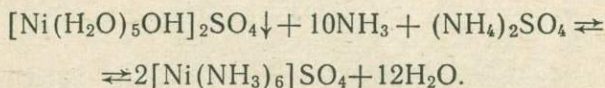
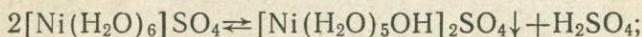


Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли $\text{Co}(\text{II})$ прибавляют 3—4 капли раствора NH_3 . Возникает синее окрашивание раствора.

Ион никеля

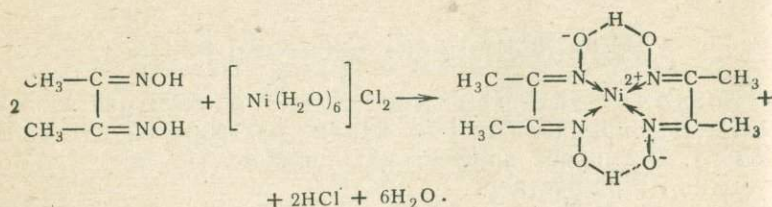
Водные растворы, содержащие ионы никеля (II), окрашены в зеленый цвет вследствие образования комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

1. **Реакция с аммиаком.** NH_3 образует зеленый осадок основной соли $\text{Ni}(\text{II})$, которая растворяется в избытке с образованием комплексной соли синего цвета:



Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли $\text{Ni}(\text{II})$ по каплям прибавляют раствор NH_3 до образования синего раствора.

2. **Реакция с диметилглиоксимом.** Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с $\text{Ni}(\text{II})$ в аммиачной среде характерный красный осадок внутрикислотной соли



Это важнейшая реакция обнаружения $\text{Ni}(\text{II})$.

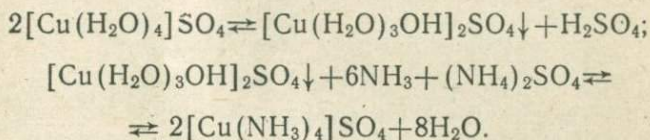
Полное осаждение Ni(II) диметилглиоксимом происходит при pH 5—10. Реакции мешает ион Fe(II), который дает с диметилглиоксимом растворимый комплекс, окрашенный в красный цвет. Должны отсутствовать также катионы, образующие с NH₃ окрашенные осадки гидроксидов (например, Fe(III); они могут маскировать реакцию).

Выполнение реакции. На каплю раствора соли Ni(II) действуют каплей раствора диметилглиоксима и каплей разбавленного раствора NH₃. Выпадает красный осадок.

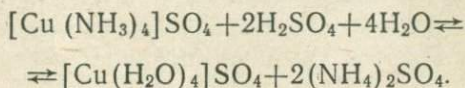
Ион меди(II)

Растворы солей Cu(II) окрашены в голубой или зеленый цвет.

1. Реакция с аммиаком. NH₃, прибавленный в небольшом количестве, осаждает основную соль зеленоватого цвета, легко растворимую в избытке реагента. При этом (pH > 9) образуется аммиачный комплекс меди интенсивно-синего цвета:

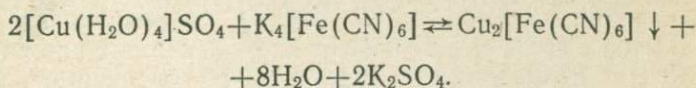


Аммиачный комплекс меди при подкислении разрушается, при этом синяя окраска раствора переходит в голубую за счет образования [Cu(H₂O)₄]²⁺:

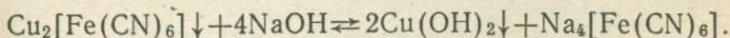


Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Cu(II) по каплям прибавляют раствор NH₃ до образования синего раствора. Изучают отношение раствора к действию H₂SO₄.

2. Реакция с гексацианоферратом(II) калия. K₄[Fe(CN)₆] при pH < 7 образует с Cu(II) красно-бурый осадок:



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в NH₃ (образование комплексного соединения). Он разлагается также при действии щелочей:

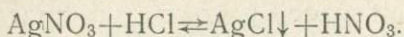


Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Cu(II) прибавляют 1—2 капли раствора K₄[Fe(CN)₆].

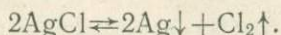
Выпадает красно-бурый осадок. Изучают отношение осадка к действию HCl , NaOH , NH_3 .

Ион серебра

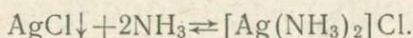
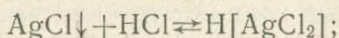
1. Реакция с хлористоводородной кислотой. Разбавленная HCl (а также растворы хлоридов) осаждают Ag^+ в виде белых хлопьев



На свету осадок становится фиолетовым или даже чернеет



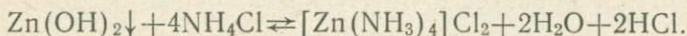
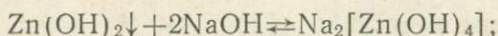
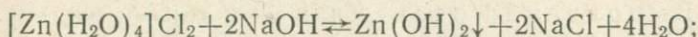
В разбавленных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) AgCl нерастворим, но заметно растворим в концентрированном растворе HCl , легко растворим в растворе NH_3 :



Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли Ag^+ прибавляют 2—3 капли разбавленной HCl . Выпадает белый творожистый осадок. Изучают действие HNO_3 , HCl и NH_3 на осадок.

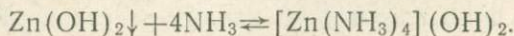
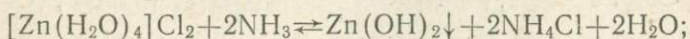
Ион цинка

1. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH дают с $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах, щелочах и солях аммония (отличие от гидроксида алюминия):



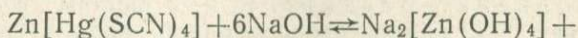
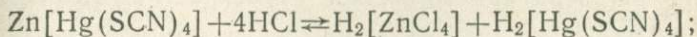
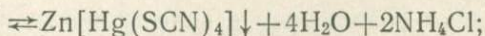
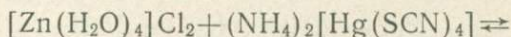
Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли $\text{Zn}(\text{II})$ прибавляют 2—3 капли 2 М NaOH , выпадает белый осадок. Изучают отношение осадка к действию HCl , NaOH , NH_4Cl .

2. Реакция с аммиаком. NH_3 образует с растворами солей цинка белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке NH_3 , а также в кислотах и щелочах.



Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли $Zn(II)$ прибавляют равный объем разбавленного раствора NH_3 . Выпадает белый аморфный осадок. Изучают действие NH_3 на осадок.

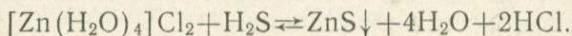
3. Реакция с тетрароданомеркуриатом аммония. $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ образует с растворами солей цинка белый осадок, растворимый в концентрированных кислотах и разлагаемый щелочами:



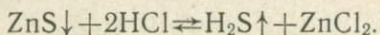
Обычно реакцию проводят в присутствии небольшого количества соли кобальта. При этом образуются смешанные кристаллы обоих соединений $Co[Hg(SCN)_4]$ и $Zn[Hg(SCN)_4]$, окрашенных в бледно-голубой или темно-синий цвет, в зависимости от количества кобальта. Роль цинка заключается в том, что образуемый им белый осадок $Zn[Hg(SCN)_4]$ ускоряет выпадение из разбавленных растворов синего осадка $Co[Hg(SCN)_4]$, который в отсутствие $Zn[Hg(SCN)_4]$ образует пересыщенные растворы и не выпадает. Однако из наиболее концентрированных растворов солей кобальта осадок $Co[Hg(SCN)_4]$ выпадает быстро и в отсутствие цинка. Мешают реакции значительные количества $Ni(II)$ и $Fe(II)$, образующие с $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ осадки зеленоватого цвета. В присутствии $Fe(III)$ может получиться осадок фиолетового цвета, и, кроме того, цвет осадка маскируется образованием интенсивно окрашенного роданида железа. Влияние железа устраняют связыванием его в комплекс $[FeF_6]^{3-}$.

Выполнение реакции. Помещают в пробирку 2—3 капли очень разбавленного (0,02%-ного) раствора соли $Co(II)$ и прибавляют равный объем $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Стенки пробирки протирают стеклянной палочкой, при этом не должен появиться синий осадок. Затем в ту же пробирку добавляют каплю раствора соли цинка и снова протирают стенки стеклянной палочкой. При этом быстро выпадает синий или голубой осадок. Изучают отношение осадка к действию HCl и $NaOH$.

4. Реакция с сероводородом и растворимыми сульфидами. H_2S , а также растворимые сульфиды осаждают $Zn(II)$ в виде белого осадка:



Проводя осаждение при $pH \sim 2$, можно обнаружить $Zn(II)$ в присутствии многих катионов, сульфиды и гидроксиды которых осаждаются в щелочной среде, таких как $Ni(II)$, $Co(II)$, $Mn(II)$, $Al(III)$, $Cr(III)$ и др. Реакции мешает $Fe(III)$, поскольку оно окисляет H_2S до свободной серы, выпадающей в виде белого осадка, похожего на ZnS . В растворе не должно быть также других окислителей, например, HNO_3 , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2 и т. д. ZnS растворим в кислотах:

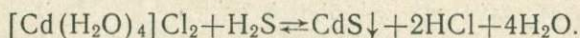


$Fe(III)$ удаляют осаждением в виде гидроксида при насыщении раствора при комнатной температуре мелкозернистым $CaCO_3$.

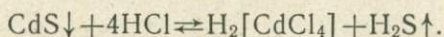
Выполнение реакции. К 1—2 каплям соли $Zn(II)$ прибавляют 1—2 капли сероводородной воды (или каплю Na_2S), выпадает белый осадок. Изучают действие HCl на осадок.

Ион кадмия

1. Реакция с сероводородом и растворимыми сульфидами. H_2S , а также растворимые сульфиды, при $pH \geq 0,5$ образуют с растворами соли $Cd(II)$ желтый осадок:



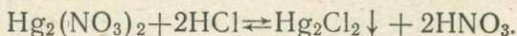
Это самая характерная реакция обнаружения $Cd(II)$ в растворе. Осадок нерастворим в едких щелочах и сульфиде натрия (отличие от SnS_2 и сульфидов мышьяка), растворим в HCl :



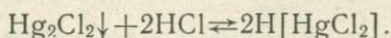
Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли $Cd(II)$ прибавляют каплю раствора Na_2S , выпадает желтый осадок. Изучают отношение осадка к действию HCl .

Ион ртути(I)

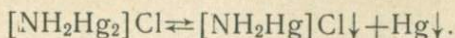
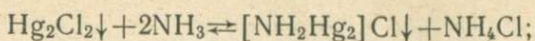
1. Реакция с соляной кислотой. Разбавленная HCl (а также растворы хлоридов) осаждают $Hg(I)$ в виде белого осадка:



Осадок несколько растворим в избытке HCl :



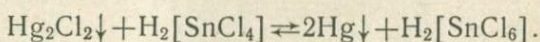
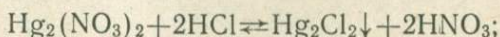
При действии NH_3 осадок не растворяется (отличие от $AgCl$), но чернеет вследствие образования металлической ртути. Реакция протекает в две стадии:



Оба амидосоединения — $[\text{NH}_2\text{Hg}_2]\text{Cl}$ и $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ — белого цвета. Реакция с NH_3 — важнейшая реакция обнаружения иона $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора соли Hg (I) прибавляют 1—2 капли разбавленной HCl , выпадает белый осадок. Изучают отношение осадка к действию HCl и NH_3 .

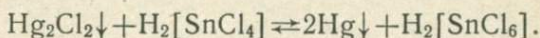
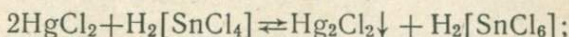
2. Реакция с солями олова(II). Соли олова(II) образуют с солями ртути(I) белый осадок Hg_2Cl_2 , постепенно чернеющий вследствие восстановления $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути:



Выполнение реакции. К капле раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ прибавляют 2—3 капли раствора $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$. Выпадает белый, постепенно чернеющий осадок.

Ион ртути(II)

1. Реакция с солями олова(II). При действии $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$ на растворы солей ртути(II) сначала образуется белый осадок Hg_2Cl_2 , который при избытке реагента постепенно сереет, восстанавливаясь до металлической ртути:



Выполнение реакции. К капле раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ прибавляют 2—3 капли раствора $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$. Выпадает белый, постепенно чернеющий осадок.

Микрорентгенографические реакции некоторых катионов *s*-, *p*- и *d*-элементов представлены в табл. 3.

Реакции обнаружения некоторых ионов с применением экстракции

Для обнаружения элемента в экстракте подбирают реагент, который образует окрашенное и хорошо экстрагируемое комплексное соединение с данным ионом.

Реакции выполняют в обычных пробирках. К 2—3 каплям испытуемого раствора добавляют все необходимые реагенты, в том числе экстракционный реагент и несколько капель органического растворителя. В некоторых реакциях рекоменду-

Таблица 3
Микрокристаллоскопические реакции катионов s-, p- и d-элементов

Катион	Реагент	Среда (условия выполнения реакции)	Формула образующегося соединения	Форма кристаллов (наблюдаемый результат)	Мешающие ионы
1	2	3	4	5	6
K ⁺	Na ₂ PbCu(NO ₂) ₆	pH ~ 5	K ₂ PbCu(NO ₂) ₆	черные и коричневые кубики и прямоугольники (рис. 2)	все катионы за исключением Na ⁺
Na ⁺	M(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ , где M=Zn, Ni	нейтральный или уксуснокислый раствор	NaM(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ ·9H ₂ O	бесцветные или желтоватые тетраэдры и октаэдры (рис. 3)	реакция специфична, мешают большие количества K ⁺
Mg ²⁺	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	аммиачный раствор, Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O (сухой препарат)	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	при медленной кристаллизации — скошенные прямоугольники и ромбы (рис. 4); при быстрой кристаллизации — звездочки или древовидные образования (рис. 5)	все катионы за исключением K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺
Ca ²⁺	H ₂ SO ₄	разбавленный раствор H ₂ SO ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O	при медленной кристаллизации — игольчатые кристаллы (рис. 6); при быстрой кристаллизации — четырехугольники и ромбы (рис. 7)	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
Sn(IV)	RbCl или CsCl (сухой препарат)	солянокислый раствор	Rb ₂ [SnCl ₆] Cs ₂ [SnCl ₆]	бесцветные октаэдры (рис. 8)	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺
Sn(IV)	NH ₃	солянокислый раствор	(NH ₄) ₂ [SnCl ₆]	бесцветные октаэдры (рис. 8)	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺
Co ²⁺	(NH ₄) ₂ [Hg(SCN) ₄]	нейтральный или слабокислый раствор	Co[Hg(SCN) ₄]	октаэдры, ромбы и дендриты ярко-синего цвета (рис. 9)	Fe(III)
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ [Hg(SCN) ₄]	слабокислый раствор	Zn[Hg(SCN) ₄]	бесцветные кресты и дендриты (рис. 10, 11)	

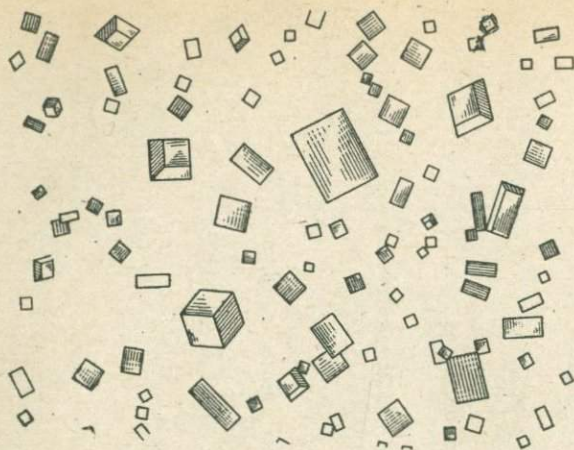


Рис. 2. Кристаллы $K_2CuPb(NO_2)_6$

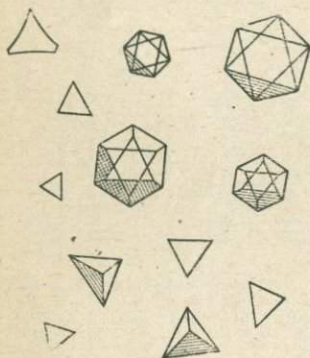


Рис. 3. Кристаллы
 $NaM(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$;
 $M = Zn, Ni$.

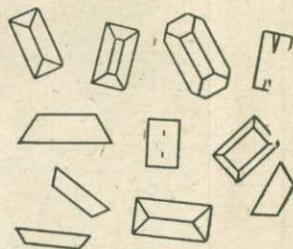


Рис. 4. Кристаллы
 $MgH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, образующиеся
 при медленной кристаллизации



Рис. 5. Кристаллы
 $MgH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, образующиеся
 при быстрой кристаллизации



Рис. 6. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при медленной кристаллизации

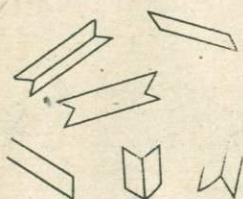


Рис. 7. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при быстрой кристаллизации

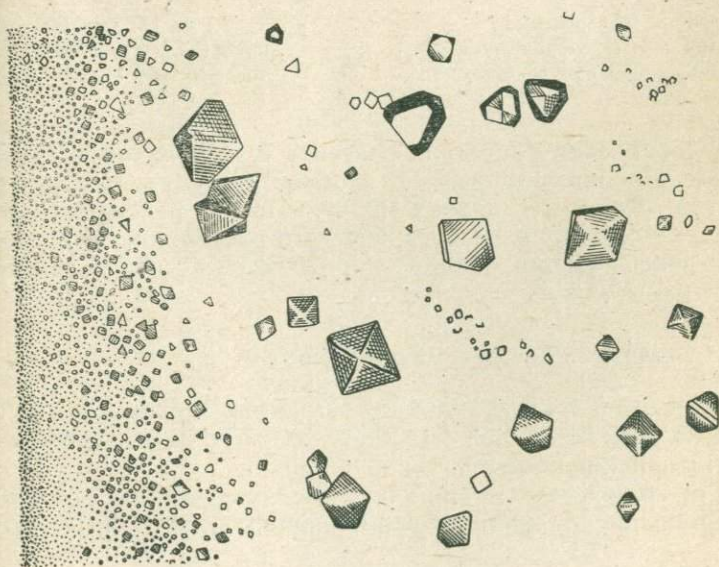


Рис. 8. Кристаллы Rb_2SnCl_6



Рис. 9. Кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

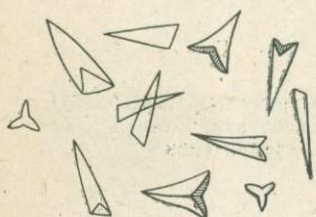


Рис. 10. Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, образующиеся при медленной кристаллизации



Рис. 11. Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, образующиеся при быстрой кристаллизации

ется добавление раствора реагента в органическом растворителе. Пробирку закрывают пробкой и тщательно перемешивают в течение нескольких минут. После расслаивания наблюдают окраску слоя органического растворителя. В табл. 4 приведены реакции обнаружения некоторых ионов экстракционным методом.

§ 5. Аналитические реакции анионов

Классификация анионов основывается в большинстве случаев на различной растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот.

Эта классификация не является единственной. Анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга.

Таблица 4

Реакции обнаружения ионов с применением экстракции

Ион	Реагент	Растворитель	Среда (условия выполнения реакции)	Окраска органической фазы	Маскирующие вещества
CrO_4^{2-}	H_2O_2 , 3%-ный раствор	диэтиловый эфир	1—2 капли 2 М H_2SO_4	синяя	—
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	NH_4NCS , 15%-ный раствор	изоамиловый спирт	1—2 капли 4 М H_2SO_4 после прибавления реагента, 3—4 капли H_2O	красная	—
Zn^{2+}	дитизон, раствор в CCl_4	CCl_4	раствор CH_3COONa до pH 4—5	красная	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Co^{2+}	NH_4NCS , сухой препарат	изоамиловый спирт	слабокислая среда избыток реагента	синяя	NH_4F , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Ni^{2+}	диметилглиоксим, насыщенный раствор в CHCl_3	CHCl_3	раствор NH_3 до pH 9	желтая	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
Pb^{2+}	дитизон, 0,002%-ный раствор в CCl_4	CCl_4	раствор NH_3 до pH 8—9	красная	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
Cu^{2+}	диэтилдитиокарбамид натрия, 1%-ный раствор	CCl_4	раствор NH_3 до pH 8—9	коричневая	лимонная кислота, ЭДТА
Hg^{2+}	дитизон, насыщенный раствор в CCl_4	CCl_4	1—2 капли 2 М H_2SO_4	оранжевая	—
$[\text{SbCl}_6]^-$ $[\text{SbCl}_6]^{3-}$	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 0,1%-ный раствор в этаноле	C_6H_6	раствор тиомочевины до растворения образующегося осадка, 2—3 капли 4 М HCl , несколько кристаллов KBr	оранжево-красная	—

Обнаружение анионов чаще всего ведут дробным методом, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора. Групповые реагенты используют для установления наличия или отсутствия целой группы анионов, а также для их разделения.

В данном пособии представлены аналитические реакции следующих анионов: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), SiO_4^{4-} , Cl^- , J^- , S^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

Некоторые из реакций анионов были описаны при изучении катионов. Например, Ba^{2+} и Ag^{2+} обнаруживали при помощи анионов SO_4^{2-} и Cl^- . Наоборот, эти анионы можно обнаружить при помощи солей Ba^{2+} и Ag^+ .

Первая группа анионов

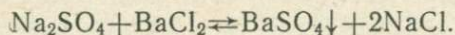
К I группе анионов относятся: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_2^- , BO_2^- (или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), SiO_4^{4-} . Эти анионы образуют с Ba^{2+} малорастворимые в воде соли, которые (за исключением BaSO_4) растворимы в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому групповым реагентом I группы анионов является BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном (pH 7—9) растворе.

Соли, образуемые анионами I группы с Ag^+ , в отличие от солей, образуемых анионами II группы, растворимы в разбавленных кислотах и даже в воде (Ag_2SO_4). Реакции анионов AsO_4^{3-} и AsO_2^- были рассмотрены ранее при изучении свойств As(V) и As(III). В водных растворах анионы I группы бесцветны.

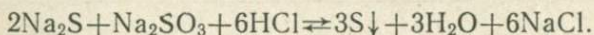
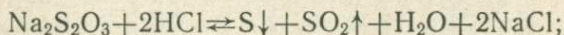
Сульфат-ион

SO_4^{2-} -ион является анионом серной кислоты. H_2SO_4 представляет собой сильную кислоту. Ее соли — сульфаты — хорошо растворимы в воде, кроме солей Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и Ca^{2+} .

1. Реакция с хлоридом бария. Ba^{2+} -ион при взаимодействии с растворами, содержащими SO_4^{2-} , образует белый осадок:



Осадок нерастворим в кислотах. Этим BaSO_4 отличается от солей бария всех других анионов, чем и пользуются при обнаружении SO_4^{2-} . Реакции мешают $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или смесь SO_3^{2-} и S^{2-} , так как в обоих случаях при подкислении выделяется белый осадок серы, подобно BaSO_4 , нерастворимый в кислотах:



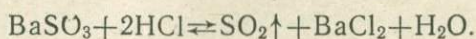
Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора, содержащего SO_4^{2-} -ион, прибавляют 2—3 капли раствора

$BaCl_2$. Выпадает белый кристаллический осадок. Изучают действие кислот на осадок.

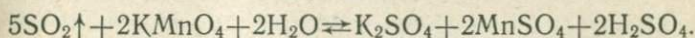
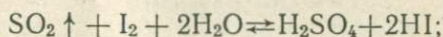
Сульфит-ион

SO_3^{2-} -ион является анионом сернистой кислоты. Безводная H_2SO_3 неизвестна. При вытеснении из солей она разлагается на ангидрид и воду. H_2SO_3 относится к кислотам средней силы. Из солей сернистой кислоты в воде растворимы лишь соли щелочных металлов. Остальные сульфиты немного растворимы в воде и растворяются в кислотах, например, в HCl . В водных растворах сульфиты постепенно окисляются в сульфаты.

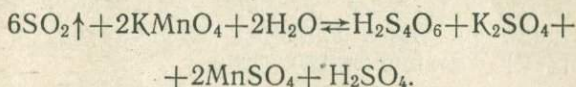
1. Реакция с минеральными кислотами. Минеральные кислоты разлагают все сульфиты, растворимые и нерастворимые в воде, с выделением SO_2 :



SO_2 обнаруживают по обесцвечиванию раствора йода или $KMnO_4$:



$KMnO_4$ окисляет SO_2 частично до серной и дитиновой кислот:



Реакции мешают $S_2O_3^{2-}$ - и S^{2-} -ионы. При подкислении раствора тиосульфата выделяется SO_2 , при подкислении раствора сульфида выделяется H_2S , тоже обесцвечивающий растворы I_2 и $KMnO_4$.

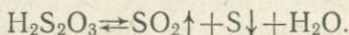
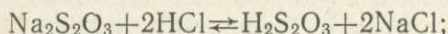
Выполнение реакции. Реакцию проводят в приборе для обнаружения газов. Помещают несколько капель очень разбавленного (бледно-розового) раствора $KMnO_4$ в пробирку-приемник. В другую пробирку вносят несколько капель исследуемого раствора сульфита и прибавляют к нему раствор HCl или H_2SO_4 . Отверстие прибора сейчас же закрывают резиновой пробкой с газоотводной пробкой и наблюдают обесцвечивание раствора $KMnO_4$ под влиянием выделяющегося SO_2 . Окраску раствора в приемнике сравнивают с первоначальной (раствор холостого опыта).

Тиосульфат-ион

$S_2O_3^{2-}$ -ион является анионом тиосерной (или серноватистой) кислоты $H_2S_2O_3$. Эта кислота неустойчива и при выделении в свободном состоянии разлагается с образованием

SO₂ и S. Из тиосульфатов хорошо растворимы в воде соли щелочных металлов, а также соли Co(II), Sr(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Fe(II). Остальные тиосульфаты малорастворимы.

1. Реакция с минеральными кислотами. Кислоты выделяют из растворов тиосульфатов свободную кислоту H₂S₂O₃, которая разлагается на SO₂, S и H₂O:



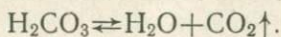
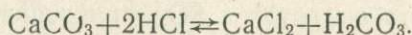
Раствор мутнеет вследствие выделения S. Так как сульфиты в аналогичных условиях выделяют SO₂, а муть серы не образуется, реакция позволяет обнаруживать S₂O₃²⁻ в присутствии SO₃²⁻.

Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора Na₂S₂O₃ прибавляют 1—2 капли разбавленной HCl. Выпадает белый осадок.

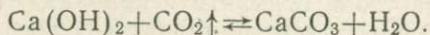
Карбонат-ион

CO₃²⁻-ион является анионом угольной кислоты H₂CO₃, которая неизвестна в свободном состоянии. При получении из солей она разлагается на CO₂ и H₂O. H₂CO₃ весьма слабая кислота. Из средних солей растворимы в воде только соли K⁺, Na⁺, NH₄⁺. Остальные катионы осаждаются в угольной кислоте в виде средних и основных карбонатов, а Al(III), Cr(III), Ti(IV) — в виде гидроксидов.

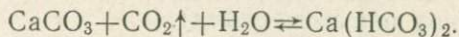
1. Реакция с кислотами. Кислоты разлагают карбонаты с выделением CO₂:



CO₂ можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды, т. е. насыщенных растворов Ca(OH)₂ или Ba(OH)₂:



При длительном насыщении раствора CO₂ помутнение может исчезнуть:



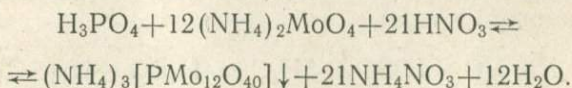
Обнаружению CO₃²⁻ мешает присутствие SO₃²⁻ и S₂O₃²⁻ вследствие образования белого осадка CaSO₃. Мешающее действие этих анионов устраняется прибавлением окислителей KMnO₄, K₂Cr₂O₇, H₂O₂ перед прибавлением кислоты.

Выполнение реакции. Реакцию проводят в приборе для обнаружения газов. В пробирку помещают немного карбоната (сухой препарат) или 5—6 капель раствора, содержащего CO_3^{2-} , и приливают примерно равный объем 2 М раствора HCl . Сейчас же закрывают пробирку пробкой, в которую вставлена запаянная трубка с отверстием. В трубку предварительно помещают 1—2 капли $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Наблюдают помутнение раствора.

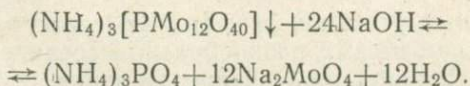
Фосфат-ион

PO_4^{3-} -ион является анионом ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Из солей H_3PO_4 в воде растворимы соли щелочных металлов и NH_4^+ , а также дигидрофосфаты щелочноземельных, например, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$. Остальные соли нерастворимы в воде, но растворяются в минеральных кислотах, а многие также и в уксусной кислоте. Нерастворимы в уксусной кислоте соли FePO_4 и AlPO_4 . Соль V_2PO_4 малорастворима в разбавленной HNO_3 .

1. Реакция с молибденовым реагентом. Молибденовый реагент, т. е. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3 , образует с фосфатами характерный желтый осадок 12-молибдофосфата аммония:



Осадок нерастворим в азотной кислоте, легко растворим в едких щелочах и NH_3 :



Осадок растворим в избытке фосфата, поэтому реагент необходимо прибавлять в большом избытке. Чувствительность реакции повышается при добавлении сухого препарата NH_4NO_3 . Присутствие в растворе восстановителей, таких как SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} и т. д., мешает реакции, так как они восстанавливают гетерополианион до гетерополисина. Мешает также присутствие больших количеств Cl^- .

Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора PO_4^{3-} прибавляют 8—10 капель молибденового реагента и слегка нагревают, до 40—50°C. Выпадает желтый кристаллический осадок. Изучают отношение осадка к действию HNO_3 и NaOH .

2. Реакция с магниальным реагентом. Магниальный реагент, т. е. смесь MgCl_2 с NH_3 и NH_4Cl , выделяет белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 . Эта реакция рассматри-

валась при изучении свойств Mg^{2+} . Реакции мешает AsO_4^{3-} , который образует подобный осадок.

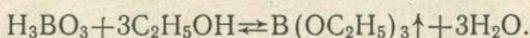
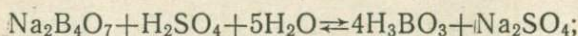
Борат-ион

Ортоборная кислота H_3BO_3 представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета, довольно хорошо растворимое в воде; она относится к числу самых слабых кислот.

Соли борной кислоты отвечают по составу не ортоборной, а метаборной кислоте HBO_2 или тетраборной кислоте $H_2B_4O_7$. Из боратов растворимы в воде лишь соли щелочных металлов. Важнейшим из них является тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, называемый бурой. Растворы боратов бесцветны.

1. Реакция окрашивания пламени. Летучие соединения бора окрашивают бесцветное пламя горелки в зеленый цвет.

Выполнение реакции. В фарфоровой чашке выпаривают 4—5 капель раствора $Na_2B_4O_7$. Сухой остаток после охлаждения обрабатывают 1—2 каплями концентрированной H_2SO_4 , 5—6 каплями этилового (или метилового) спирта, хорошо перемешивают и зажигают. Пламя горящего спирта окрашивается по краям в зеленый цвет за счет летучего соединения борно-этилового эфира:

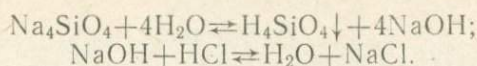


Силикат-ион

В природных условиях существуют и могут быть получены искусственно весьма разнообразные соединения кремния, называемые силикатами. Они представляют собой соли различных кремниевых кислот, состав которых выражается общей формулой $mSiO_2 \cdot nH_2O$. Из них растворимы в воде лишь соли щелочных металлов, называемые растворимыми силикатами. Некоторые нерастворимые в воде силикаты разлагаются минеральными кислотами с образованием свободных кремниевых кислот. Нерастворимые в воде и неразлагаемые кислотами силикаты могут быть переведены в раствор сплавлением со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 , при этом образуются растворимые силикаты щелочных металлов. Растворы силикатов бесцветны.

1. Реакция с кислотами. Разбавленные растворы кислот при прибавлении к довольно концентрированным растворам силикатов выделяют белый студенистый осадок (гель) кремниевых кислот. При быстром прибавлении избытка кислоты, особенно к разбавленным растворам силиката, осадок выпадает не сразу. Для полного выделения кремния раствор не-

сколько раз выпаривают досуха с концентрированным раствором HCl:



Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора Na_4SiO_4 прибавляют 1—2 капли раствора 2 М HCl, раствор нагревают. Выпадает белый аморфный осадок.

Вторая группа анионов

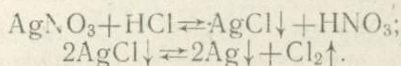
Из анионов II группы в данном пособии представлены Cl^- , I^- , S^{2-} . Групповым реагентом II группы анионов является AgNO_3 в присутствии 2 М HNO_3 , так как образуемые им соли серебра нерастворимы в разбавленной HNO_3 . Ag_2S растворяется в HNO_3 при нагревании. Ионы S^{2-} окисляются азотной кислотой до серы (или даже до SO_4^{2-}), поэтому при испытании на присутствие анионов II группы ее групповым реагентом следует подкислять азотной кислотой не исследуемый раствор, а раствор AgNO_3 . Соли серебра, образованные анионами I и II групп, растворимы либо в воде, либо в разбавленной HNO_3 .

Соли бария анионов II группы растворимы в воде, в этом их отличие от анионов II группы. В водных растворах изучаемые анионы II группы бесцветны.

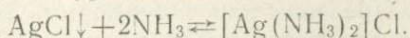
Хлорид-ион

Cl^- является анионом хлористоводородной кислоты HCl. Она представляет собой раствор газообразного хлористого водорода в воде и относится к числу самых сильных минеральных кислот. Из хлоридов малорастворимы в воде AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , а также основные соли Bi(III) , Sb(III) и Sb(V) . Остальные хлориды хорошо растворимы.

1. Реакция с нитратом серебра. AgNO_3 образует с Cl^- белый творожный осадок AgCl , на свету осадок становится серо-фиолетовым, а затем чернеет:



AgCl нерастворим в кислотах HNO_3 , H_2SO_4 . Однако он легко растворяется при действии веществ, способных связывать Ag^+ в комплекс, например NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN. В случае NH_3 реакция идет по уравнению



AgCl , в отличие от AgBr , AgI и AgSCN , растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли Ag^+ прибавляют 2—3 капли разбавленного раствора HCl.

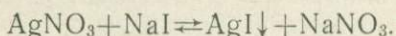
Выпадает белый творожистый осадок. Изучают действие HNO_3 , NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на осадок.

Иодид-ион

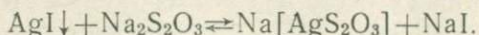
I^- — анион йодистоводородной кислоты HI , представляющей собой раствор йодистого водорода в воде. Эта кислота такая же сильная, как HCl .

Из йодидов нерастворимы в воде соли AgI , PbI_2 , Hg_2I_2 , CuI . Под действием окислителей HI и ее соли окисляются до I_2 .

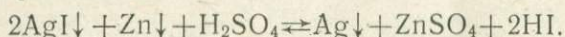
1. Реакция с нитратом серебра. AgNO_3 образует с I^- желтый осадок AgI , нерастворимый в HNO_3 , а также в NH_3 (отличие от AgCl):



AgI растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KCN , образующих с Ag^+ комплексы $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

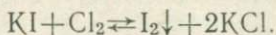


AgI разлагается при действии цинковой пыли в присутствии 1 М раствора H_2SO_4 :

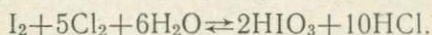


Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли Ag^+ прибавляют 2—3 капли раствора NaI . Выпадает желтоватый аморфный осадок. Изучают действие HNO_3 , NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на осадок.

2. Реакция с хлорной водой. Многие окислители, например H_2O_2 , KMnO_4 , концентрированная H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде, Cl_2 , Br_2 , NaClO , NaBrO , соли $\text{Fe}(\text{III})$, выделяют I_2 из растворов йодидов. Особенно часто применяют для обнаружения I^- хлорную воду или раствор гипохлорита натрия:



При избытке реагента протекает реакция



Наблюдается обесцвечивание раствора.

Реакции мешают S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , являющиеся более сильными восстановителями, чем I^- . Окисление этих анионов может быть достигнуто, например, действием KMnO_4 в кислой среде.

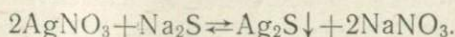
Выполнение реакции. К 1 капле раствора KI прибавляют 2—3 капли H_2O , 2—3 капли 1 М раствора H_2SO_4 и несколько капель бензола или хлороформа. Затем прибавляют по 1 капле хлорной воды или раствора NaClO , каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. Наблюдают появление характерной для I_2 фиолетовой окраски бензольного или хлороформного слоя и исчезновение ее при прибавлении избытка реагента.

Сульфид-ион

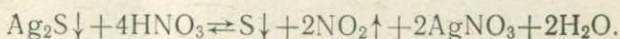
S^{2-} — анион сероводородной кислоты, представляющей собой раствор H_2S в воде. Сероводородная кислота — одна из самых слабых кислот. Сульфиды катионов *s*-элементов растворимы в воде, сульфиды катионов *p*- и *d*-элементов в воде нерастворимы, но растворимы в кислотах. Такие сульфиды, как Al_2S_3 , Cr_2S_3 , TiS_2 , не могут существовать в присутствии воды, так как полностью гидролизуются с образованием гидроксидов.

Различное отношение сульфидов к воде, кислотам, щелочам и сульфидам щелочных металлов используется для разделения катионов по сульфидно-щелочному методу.

1. Реакция с нитратом серебра. $AgNO_3$ образует с S^{2-} черный осадок:

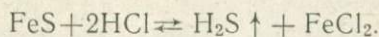
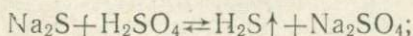


Осадок нерастворим в NH_3 , но растворяется при нагревании в разбавленной HNO_3 :

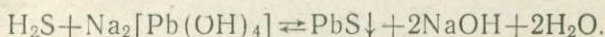
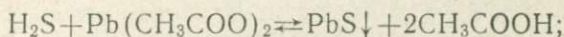


Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора $AgNO_3$ прибавляют 1—2 капли раствора Na_2S , выпадает черный осадок. Изучают отношение осадка к действию HNO_3 .

2. Реакция с кислотами. Разбавленные кислоты, например H_2SO_4 и HCl , разлагают многие сульфиды:



Выделение H_2S можно обнаружить по почернению бумаги, смоченной раствором $Pb(CH_3COO)_2$ или $Na_2[Pb(OH)_4]$:



Не разлагаемые кислотами сульфиды легко можно разложить, смешав их с цинковой пылью и действуя HCl . При этом вместе с водородом выделяется сероводород, который может быть обнаружен указанным выше способом.

Выполнение реакции. Реакцию проводят в газовой камере, поместив на нижнее ее стекло исследуемый сульфид и несколько капель 1 М раствора H_2SO_4 или HCl , а к верхнему стеклу прикрепив бумагу, смоченную раствором соли свинца. Под действием H_2S бумага чернеет.

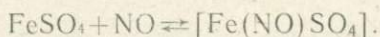
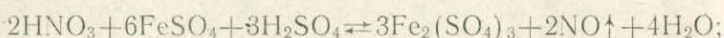
Третья группа анионов

К III группе анионов относятся: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- . Для этих анионов характерно отсутствие группового реагента. Соли бария и серебра их растворимы в воде. Из солей серебра менее других растворимы AgNO_3 , CH_3COOAg , AgClO_4 , которые поэтому могут выпадать в осадок из достаточно концентрированных растворов. Но при разбавлении водой и нагревании они легко растворяются. Анионы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- бесцветны.

Нитрат-ион

NO_3^- — анион азотной кислоты, одной из самых сильных минеральных кислот. HNO_3 — довольно сильный окислитель, способный окислять большое число различных восстановителей. Продуктами восстановления ее чаще всего является NO_2 (при использовании концентрированной HNO_3) или NO (при использовании разбавленной HNO_3). Все нитраты, за исключением основных солей висмута и ртути, растворимы в воде. Для обнаружения NO_3^- применяются в основном реакции его восстановления.

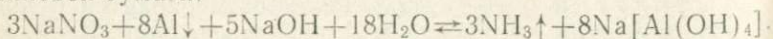
1. Реакция с сульфатом железа(II). В сернокислой среде FeSO_4 реагирует с NO_3^- с образованием комплексного соединения, окрашенного в бурый цвет:



I^- и Br^- мешают реакции, так как в их присутствии выделяются I_2 и Br_2 , дающие сходные окраски. Ионы CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} должны отсутствовать. Ион NO_2^- также дает эту реакцию, причем она идет с разбавленной H_2SO_4 и даже с CH_3COOH .

Выполнение реакции. В каплю исследуемого раствора NO_3^- -иона, помещенную на капельную пластинку или на часовое стекло, вносят небольшой кристалл FeSO_4 , прибавляют каплю концентрированного раствора H_2SO_4 . Вокруг кристалла появляется бурое кольцо.

2. Реакция с алюминием (или цинком). В щелочной среде Al (или Zn) восстанавливает NO_3^- до NH_3 , который фиксируют по посинению лакмусовой или покраснению фенолфталеиновой бумаги:

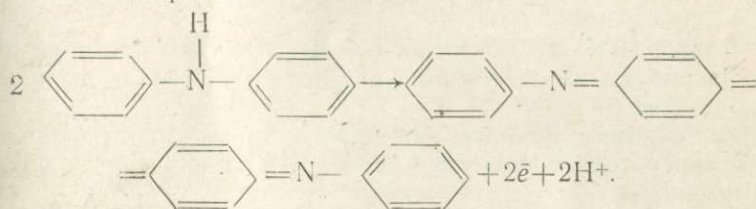


Обнаружению NO_3^- этой реакцией мешает NH_4^+ , который должен быть предварительно удален кипячением со щелочью. Мешают реакции и анионы, содержащие азот, т. е. NO_2^- ,

SCN⁻ и другие, также восстанавливающиеся металлом до NH₃.

Выполнение реакции. В пробирку с 3—4 каплями раствора нитрата прибавляют несколько капель 2 М раствора NaOH и вносят 1—2 кусочка металлического Al. Пробирку закрывают (не слишком плотно) ватным тампоном толщиной около 1 см для задержания брызг щелочи. Поверх тампона помещают кусочек влажной лакмусовой или фенолфталеиновой бумаги и оставляют на несколько минут. Для ускорения реакции содержимое пробирки нужно слегка нагреть, но как только начнется бурное выделение водорода, нагревание следует немедленно прекратить. Наблюдают посинение лакмусовой или покраснение фенолфталеиновой бумаги.

3. Реакция с дифениламином. HNO₃ в кислой среде окисляет дифениламин, что сопровождается появлением интенсивно-синей окраски.

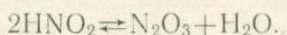


Эту же реакцию дают и другие окислители, имеющие достаточно высокий стандартный потенциал, такие как NO₂⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, Fe³⁺. I⁻-ионы вследствие окисления их до I₂ под действием H₂SO₄ мешают реакции.

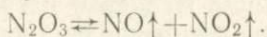
Выполнение реакции. На тщательно вымытое и до суха вытертое часовое стекло или в фарфоровую чашечку помещают 2—3 капли раствора дифениламина в концентрированном растворе H₂SO₄. (Если наблюдается посинение раствора, стекло или чашечка были недостаточно чистыми). Вносят туда же на кончике чистой стеклянной палочки очень немного испытуемого раствора нитрата и перемешивают. Появляется интенсивно-синяя окраска.

Нитрит-ион

NO₂⁻ — анион азотистой кислоты HNO₂, которая существует лишь в разбавленных водных растворах. Она очень легко разлагается на ангидрид и воду:



Азотистый ангидрид устойчив при низких температурах. При комнатной температуре он сразу же разлагается:

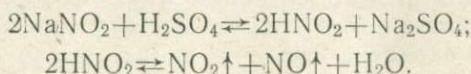


HNO_2 — сравнительно слабая кислота.

Все соли HNO_2 хорошо растворимы в воде. Менее других растворим AgNO_2 , однако он легко растворяется при нагревании. Малорастворимы некоторые комплексные соли, содержащие NO_2^- , например $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и др.

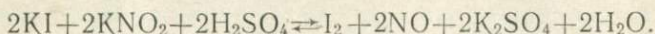
Для NO_2^- характерны те же реакции, что и для NO_3^- . В этих реакциях NO_2^- -ион проявляет свойства окислителя. Однако он может выступать в качестве восстановителя, например в реакции с KMnO_4 и другими сильными окислителями. Отличить ион NO_2^- от иона NO_3^- можно при помощи следующих реакций.

1. Реакция с кислотами. Кислоты разлагают все нитриты с образованием бурого газа:



Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора нитрита прибавляют 1—2 капли раствора 1 М H_2SO_4 , выделяется бурый газ.

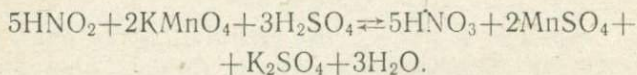
2. Реакция с йодидом калия. KI в присутствии разбавленной минеральной кислоты или CH_3COOH окисляется нитритами до I_2 :



Реакции мешает присутствие других окислителей с достаточно высокими стандартными потенциалами, например MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} и т. д.

Выполнение реакции. К 1—2 каплям раствора KI прибавляют 1 каплю 1 М H_2SO_4 и 1—2 капли раствора NO_2^- . Выделившийся I_2 экстрагируют несколькими каплями бензола или хлороформа. Наблюдают появление характерной для I_2 фиолетовой окраски слоя органического растворителя.

3. Реакция с перманганатом калия. KMnO_4 в сернокислой среде окисляет NO_2^- -ион, что сопровождается обесцвечиванием раствора:



Реакции мешает присутствие других восстановителей, имеющих достаточно низкие стандартные потенциалы, например S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_2^- , I^- , Br^- и др.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли NO_2^- -иона прибавляют 1—2 капли 1 М раствора H_2SO_4 и 1 каплю раствора KMnO_4 . Пробирку нагревают на водяной бане. Наблюдается обесцвечивание раствора.

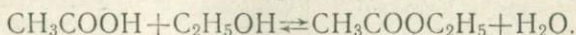
Ацетат-ион

CH_3COO^- — анион сравнительно слабой уксусной кислоты. Соли ее — ацетаты — почти все хорошо растворимы в воде. Менее других растворим ацетат серебра, малорастворимы некоторые основные соли, например $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]\text{OH}$.

1. Реакция с кислым сульфатом натрия или калия. При растирании твердых солей уксусной кислоты с твердыми NaHSO_4 или KHSO_4 выделяется свободная CH_3COOH , которую можно обнаружить по характерному запаху.

Выполнение реакции. Небольшое количество твердого ацетата натрия растирают в маленькой ступке с твердым NaHSO_4 . Появляется резкий запах CH_3COOH .

2. Реакция с этиловым спиртом. В сернокислой среде этиловый спирт реагирует с уксусной кислотой с образованием этилацетата, обладающего характерным приятным запахом:



Аналогично протекает реакция с амиловым спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, образуется амилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, называемый грушевой эссенцией.

Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора CH_3COONa , а лучше к нескольким кристалликам соли прибавляют по 3—4 капли концентрированной H_2SO_4 и этилового спирта; смесь нагревают 1—2 мин на водяной бане, после чего выливают содержимое пробирки в стакан с холодной водой. Появляется приятный запах эфира.

ГЛАВА 2

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 1. Эмиссионный спектральный метод

Для обнаружения элементов используют излучение, испускаемое атомами и простейшими молекулами вещества. Излучение в видимой области спектра характерно для *s*-элементов (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, V). Его можно наблюдать визуально по окрашиванию пламени или изучать спектры испускания, состоящие из линий или полос с определенными длинами волн, с помощью прибора.

Испускаемый свет имеет сложный спектральный состав. Для качественной идентификации спектра разлагают суммарное излучение по длинам волн. Это осуществляется с помощью специального диспергирующего устройства в спектральных аппаратах.

В табл. 5 приведены окраска пламени, основные линии и полосы спектров элементов, наблюдаемые в пламени: светильный газ — воздух.

Таблица 5

Спектральная характеристика некоторых s-элементов

Элемент	Окраска		Расположение и характер линий	Длина волны, нм
	пламени	линии, полосы		
Na	ярко-желтая	желтая		590
K	бледно-фиолетовая	темно-красная	за пределами шкалы	769
Ca	кирпично-красная	зеленая и красная	симметрично относительно линии Na	554; 622
Sr	карминово-красная	оранжевая		605
		карминово-красная	группа линий, появляющихся одновременно	655—688
Ba	желто-зеленая	зеленая	группа довольно слабых линий, появляющихся одновременно	510—580

Наибольшей чувствительностью обладает реакция на Na^+ , который обнаруживается как примесь в воде, газах, реактивах и т. д.

Аппаратура. Для получения и наблюдения спектров служит спектроскоп прямого зрения, представляющий собой оптическую систему от входной щели до детектора. Основная часть спектроскопа — призма. Лучи света разной длины волны после прохождения через призму выходят из нее, преломляясь под разными углами. Средний желтый луч в пучке белого света проходит без отклонения. Лучи большей и меньшей длины волны отклоняются по обе стороны желтого луча. В результате свет, прошедший через призму, оказывается разделенным на компоненты в соответствии с длиной волны каждого из них.

Рабочий диапазон волн составляет 390—760 нм. Источником света служит дуга окислительное пламя горелки Меккера. Удобство работы с пламенем состоит в том, что в его собственном спектре мало линий.

Ширина щели прибора, которую можно менять в пределах от 0 до 0,5 мм, определяет ширину спектральной линии и ее интенсивность. Рабочую ширину щели устанавливают равной 0,05 мм, что соответствует 0,1 деления шкалы.

Методика работы. Вещество вносят в пламя следующим

образом: узкую полоску беззольного фильтра шириной 4—5 мм аккуратно свертывают и закрепляют в петле нихромовой проволоки, впаянной в стеклянную палочку, или трубку. Предварительно проволоку тщательно очищают многократным внесением в концентрированную HCl и прокаливают в пламени до исчезновения его окрашивания. Фильтр смачивают солянокислым раствором испытуемого вещества и вносят проволочку в бесцветную часть конуса пламени. По мере испарения повторяют смачивание раствором, не допуская загорания фильтра. В случае обнаружения K^+ наблюдение ведут через синее стекло (например, флакон с раствором индиго). При использовании спектроскопа на фоне непрерывного спектра появляются спектральные линии соответствующего элемента в виде узких цветных полос. Ориентиром в их расположении служит желтая линия Na. Спектр Sr появляется сразу же после внесения вещества в пламя, спектры K, Ba, Ca становятся заметными через 2 мин.

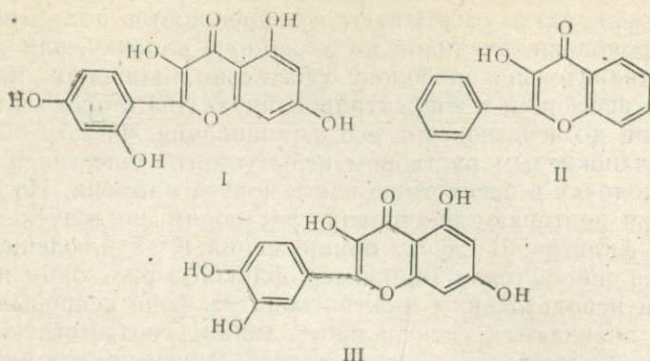
§ 2. Люминесцентный метод

Преимуществом люминесцентных реакций является весьма высокая их чувствительность. Применяя люминесцентный метод анализа, можно обнаруживать чрезвычайно малые количества вещества (до 10^{-12} — 10^{-13} г). Значительное влияние в то же время оказывают и ничтожные количества примесей. Поэтому при проведении люминесцентных реакций высокие требования предъявляются к чистоте реагентов. Особое внимание обращается на тщательность проведения холостого опыта. При высоких концентрациях вещества можно наблюдать уменьшение интенсивности свечения. Оно связано с тем, что флуоресцирующие молекулы образуют ассоциированные комплексы и теряют способность к флуоресценции.

Обычно отмечается довольно низкая селективность люминесцентных реакций. Поэтому необходимо предварительное отделение мешающих ионов или их маскирование. Люминесцентные реакции являются хорошим дополнением к традиционному микро- и полумикроанализу. Большинство реакций предложено для обнаружения катионов.

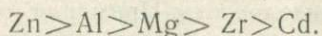
Основные флуоресцентные реагенты. Флуоресценция наиболее характерна для соединений, имеющих циклическое строение с сопряженными двойными связями. Интенсивная флуоресценция наблюдается у полициклических ароматических соединений. Свечение усиливается при наличии в соединениях групп $-OH$, $-OR$, $-NH_2$.

Производные флавона. Наиболее распространенный реагент этой группы — морин (I). Кроме того, применяют флавонол (II) и кверцетин (III).

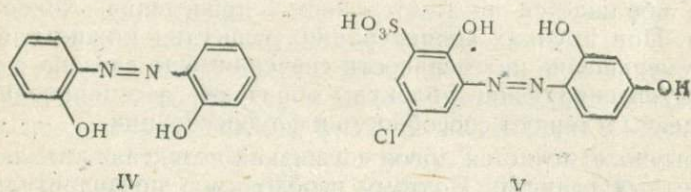


Морин образует флуоресцирующие желтым или желто-зеленым свечением хелаты с Al(III), Be(II), Sn(IV), Zr(IV) и др. В большинстве случаев необходимо отделение мешающих элементов.

8-Оксихиолин. Ряд элементов образует флуоресцирующие хелаты с 8-оксихиолином. Интенсивность флуоресценции в хлороформе уменьшается в ряду



o-Оксиазокрасители. Селективными реагентами являются o, o'-диоксиазобензол (IV) на Mg(II) и люмогаллион (V) на Ga(III):



Аппаратура. В качестве источника возбуждения люминесценции используются ртутно-кварцевые лампы с соответствующими ультрафиолетовыми светофильтрами (УФС-1, -2, -3, -4). Эти светофильтры пропускают ультрафиолетовое излучение и задерживают видимый свет ртутной лампы. Ртутно-кварцевая лампа загорается через 2—5 мин после включения. Повторное зажигание допустимо лишь после охлаждения лампы в течение 5—10 мин.

Смонтированы специальные осветители, например ВЮ-1, который состоит из лампы сверхвысокого давления СВД-120А, заключенной в металлический кожух с отверстием для светофильтра. Для включения лампы в сеть имеется специальное пусковое устройство.

Методика работы. Люминесцентные реакции выполняют различными способами. Можно применять пробирочные и капельные реакции. Обязательным условием является проведение холостого опыта и сравнение результатов реакции, выполненной с испытуемым раствором, и холостого опыта.

Люминесцентные реакции

Реакция Na^+ с цинкуранилацетатом. Люминесцентные свойства соединения состава $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ обусловлены наличием иона UO_2^{2+} . Люминесцентная реакция на Na^+ довольно селективна.

Выполнение реакции. На предметное стекло наносят 1 каплю испытуемого раствора, осторожно подсушивают над пламенем микрогорелки. Полученное пятно смачивают каплей раствора реагента. Влажное пятно рассматривают под УФ-лучами кварцевой лампы. В присутствии ионов Na^+ появляется желто-зеленое свечение.

Реакция Mg^{2+} с 8-оксихинолином. Наибольшее применение находит люминесцентная реакция, основанная на свечении оксихинолината магния. Селективность реакции можно повысить, используя экстракцию.

Выполнение реакции. а) На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю испытуемого раствора и 1 каплю этанольного раствора 8-оксихинолина. Образующийся оксихинолинат магния обрабатывают каплей 10%-ного раствора NH_3 . При облучении влажного пятна УФ-светом наблюдается зеленое свечение.

б) К 3—4 каплям испытуемого раствора в пробирке прибавляют такое же количество капель раствора реагента и 10%-ного раствора NH_3 . Экстрагируют 5 каплями CHCl_3 и наблюдают зеленое свечение органической фазы под УФ-лучами.

Реакции Ca^{2+} . Наибольшее распространение получила флуоресцентная реакция Ca^{2+} с 8-оксихинолином. Можно также использовать соединение кальция с флуорексоном или кальцеином, люминесцирующее ярким зеленым цветом. Люминесценция растворов самого реагента, наблюдаемая при pH 7—9, исчезает при pH 12.

Выполнение реакции с 8-оксихинолином. На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю испытуемого раствора и прибавляют по 1 капле 4 M раствора КОН и 0,03%-ного этанольного раствора 8-оксихинолина. В УФ-свете наблюдают зеленое свечение, обусловленное присутствием ионов Ca^{2+} .

Выполнение реакции с флуорексоном. К 3—5 каплям раствора реагента добавляют по каплям 1 M раствор КОН до исчезновения флуоресценции самого реагента. Если

при этом свечение не исчезает, осторожно по каплям добавляют раствор ЭДТА (до слабого свечения). Затем добавляют испытуемый раствор. При облучении УФ-светом наблюдают интенсивное зеленое свечение.

Реакция Zn^{2+} с 8-(*n*-тозиламино) хинолином. Реакцию выполняют в водно-ацетоновой среде при $pH \sim 8-10$.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям испытуемого раствора добавляют раствор реагента в ацетоне и доводят pH раствора до 8—10 добавлением $NaOH$. При облучении УФ-светом наблюдается ярко-зеленое свечение.

Реакция Cu^{2+} с люмокупференом. Для обнаружения Cu^{2+} применяют каталитическую люминесцентную реакцию с люмокупференом. Реакцию проводят при $pH 8-10$.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2—3 капли раствора $CuSO_4$, добавляют 2—3 капли раствора реагента в ацетоне и доводят pH раствора до 8—10 добавлением $NaOH$. Через 3—5 мин при облучении УФ-светом появляется зеленое свечение.

Реакции Al^{3+} . На Al^{3+} известно довольно много органических люминесцентных реагентов. Наибольшее применение нашли салицилаль-о-аминофенол (манганон), 8-оксихинолин, некоторые оксифлавоновые красители (морин, кверцетин).

Выполнение реакции с 8-оксихинолином.
а) На фильтровальную бумагу наносят по капле испытуемого раствора, ацетатного буферного раствора ($pH \sim 6,5$) и этанольного раствора реагента. При рассмотрении влажного пятна в УФ-лучах наблюдается неяркое зеленоватое свечение.

б) К 3—4 каплям испытуемого раствора в пробирке прибавляют 3—4 капли раствора реагента и экстрагируют 5 каплями $CHCl_3$. В УФ-свете наблюдают зеленое свечение органической фазы.

Выполнение реакции с манганоном. В пробирке к нейтральному раствору, содержащему Al^{3+} , прибавляют несколько капель 5%-ного раствора CH_3COONa и каплю 5%-ного раствора CH_3COOH ($pH \sim 5,0-5,5$). К полученному раствору прибавляют 3—5 капель 0,1%-ного этанольного раствора реагента и подкисляют при перемешивании 0,2 М раствором HNO_3 или HCl . При облучении УФ-светом возникает желто-зеленая люминесценция.

Реакция VO_2^- с ализариновым красителем. Люминесцентные реакции на VO_2^- -ион основаны на образовании люминесцирующих соединений с органическими реагентами. Одним из первых предложен реагент ализариновый красный. Его раствор в концентрированной H_2SO_4 при облучении УФ-светом люминесцирует желтым светом. В присутствии H_3BO_3 свечение становится красным.

Выполнение реакции. Каплю 0,2%-ного раствора реагента в концентрированной H_2SO_4 слабо нагревают в не-

большой пробирке с каплей испытуемого раствора и 1 мл концентрированного раствора H_2SO_4 . В присутствии H_3BO_3 желтое свечение раствора переходит в красное.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ГЛАВА 1

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ

ДРОБНЫЙ МЕТОД

Предварительные испытания. 1. Обращают внимание на окраску раствора: аквакомплексы ряда катионов имеют характерную окраску, которая при достаточной концентрации данного катиона легко обнаруживается в водном растворе.

2. Устанавливают pH раствора. Каплю испытуемого раствора помещают на универсальную индикаторную бумагу и сравнивают окраску с цветовой шкалой pH.

3. Если в анализируемом объекте имеется осадок, испытывают его отношение к кислотам 2 М CH_3COOH и 2 М HCl . Растворяют в подходящей кислоте и полученный раствор присоединяют к основному раствору.

4. В исходном растворе дробным методом обнаруживают ряд катионов.

Обнаружение и удаление NH_4^+ . Анализ смеси катионов начинают с обнаружения иона NH_4^+ , так как он будет введен в ходе анализа с соответствующими реагентами. Реакции обнаружения иона NH_4^+ : со щелочью в газовой камере; с реагентом Несслера. Катион NH_4^+ мешает обнаружению K^+ , поэтому перед проведением реакций на K^+ ионы NH_4^+ необходимо удалить или связать.

а) Для удаления иона NH_4^+ к раствору в фарфоровой чашке добавляют концентрированный раствор HNO_3 , выпаривают под тягой досуха, и остаток прокаливают на песочной бане. Добавление кислоты, выпаривание и прокаливание повторяют несколько раз до полного удаления NH_4^+ . Для проверки полноты его удаления остаток после прокаливания растворяют в воде и к отдельной порции раствора (1—2 капли, перенесенные на предметное стекло) добавляют реагент Несслера. Реакцию считают отрицательной, если не появляется даже слабая окраска раствора.

б) Для связывания иона NH_4^+ используют реакцию с формальдегидом в щелочной среде. К 2—3 каплям раствора добавляют равный объем 40%-ного раствора CH_2O и каплю фенолфталеина, затем по каплям раствор Na_2CO_3 до появле-

ния устойчивой красной окраски. Если при этом образуется осадок карбонатов и гидроксидов, содержащее пробирки нагревают 1—2 мин, центрифугируют, осадок отбрасывают, а в растворе (после подкисления 2 М раствором CH_3COOH до исчезновения красной окраски) обнаруживают катион K^+ .

Обнаружение K^+ и Na^+ . Для удаления мешающих катионов применяют реакцию осаждения их в виде гидроксидов или карбонатов при действии соответствующего карбоната (K_2CO_3 — при обнаружении Na^+ и Na_2CO_3 — при обнаружении K^+). К испытуемому раствору добавляют раствор Na_2CO_3 или K_2CO_3 до щелочной реакции, центрифугируют, осадок отбрасывают. Центрифугат подкисляют CH_3COOH до рН 4—5. Выполняют следующие реакции на ионы K^+ и Na^+ .

а) Реакция K^+ с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Образование желтого осадка, не разлагающегося при нагревании, указывает на присутствие ионов K^+ . Можно выполнить микрокристаллоскопическую реакцию с $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$.

б) Реакция Na^+ . Переносят каплю раствора на предметное стекло, выпаривают до появления каемки вокруг капли и после охлаждения обнаруживают Na^+ микрокристаллоскопически с никельурацилацетатом.

в) Проверочные реакции на K^+ и Na^+ . Используют реакции окрашивания пламени. Окрашенное пламя наблюдают визуально или с применением спектроскопа прямого зрения.

Обнаружение Ca^{2+} . а) Микрокристаллоскопическая реакция с H_2SO_4 : К 1—2 каплям испытуемого раствора добавляют 1 каплю 2 М раствора H_2SO_4 , дают постоять несколько минут, отделяют осадок от раствора. 1 каплю центрифугата переносят на предметное стекло, выпаривают до появления каемки и рассматривают кристаллы под микроскопом. В присутствии Ca^{2+} образуются характерные игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

б) Реакция с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ после предварительного удаления мешающих ионов. К 3—4 каплям испытуемого раствора добавляют 25%-ный раствор NH_3 до рН 8—9 (по универсальной индикаторной бумаге), вносят металлический цинк в виде порошка, нагревают до кипения при перемешивании, центрифугируют. Большинство мешающих ионов образует осадок гидроксидов или металлов. К центрифугату добавляют 2 М раствор CH_3COOH и раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагревают. В присутствии Ca^{2+} образуется белый кристаллический осадок.

Обнаружение Mg^{2+} . Реакция с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. К 3 каплям испытуемого раствора добавляют немного порошка металлического цинка, взбалтывают, нагревают, добавляют 3 капли насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и снова нагревают. Центрифугируют, отделяют осадок от раствора и отбра-

сывают. К раствору добавляют по 3 капли насыщенных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 3 капли 25%-ного раствора NH_3 до щелочной реакции и 2—3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 , перемешивают, затем нагревают в кипящей водяной бане в течение 1 мин. Центрифугируют, отделяют раствор от осадка, который отбрасывают. К полученному раствору добавляют по 3—4 капли растворов NH_4Cl , Na_2HPO_4 и NH_3 (до pH 8—9). В присутствии Mg^{2+} образуется белый кристаллический осадок.

Обнаружение Fe^{2+} и Fe^{3+} . Эти катионы необходимо обнаруживать из первоначального раствора, поскольку в ходе анализа при действии ряда групповых реагентов (H_2S , NaOH и H_2O_2 и др.) происходит изменение степени окисления железа.

- а) Реакция Fe^{2+} с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- б) Реакция Fe^{3+} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- в) Реакция Fe^{3+} с NH_4NCS . К 1—2 каплям испытуемого раствора добавляют 1—2 капли 4 М раствора HCl , 2 капли 15%-ного раствора NH_4NCS , несколько капель воды и экстрагируют изоамиловым спиртом. Органический слой окрашивается в красный цвет.

Обнаружение Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} . Указанные катионы обладают специфическими реакциями, что позволяет обнаруживать их в отдельных порциях первоначального раствора:

- а) Реакция Co^{2+} с NH_4NCS . К 2—3 каплям испытуемого кислого раствора добавляют раствор CH_3COONa для создания pH 4—5, немного сухой соли NH_4F для связывания Fe^{3+} в комплекс, сухой соли NH_4NCS и экстрагируют изоамиловым спиртом. В присутствии Co^{2+} слой органического растворителя окрашивается в синий цвет.

- б) Реакция окисления Mn^{2+} до MnO_4^- . К 1—2 каплям испытуемого раствора добавляют 1—2 капли концентрированного раствора HNO_3 , несколько капель воды, несколько крупинок NaBiO_3 , взбалтывают и центрифугируют. В присутствии Mn^{2+} раствор окрашивается в фиолетово-малиновый цвет.

- в) Реакция Ni^{2+} с диметилглиоксимом. К 1—2 каплям испытуемого раствора добавляют $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ для связывания Fe^{3+} и Cu^{2+} , водный раствор NH_3 до запаха и 1—2 капли раствора диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} образуется характерный осадок ало-красного цвета.

- г) Реакция Cr^{3+} с ЭДТА (комплексомом III). К 3—4 каплям испытуемого раствора прибавляют 3—4 капли 30%-ного раствора CH_3COOH , 3—4 капли раствора CH_3COONa и избыток (~12 капель) 5%-ного раствора ЭДТА. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане. В присутствии Cr^{3+} появляется фиолетовая окраска комплексного соединения Cr^{3+} с ЭДТА.

§ 1. Карбонатный метод

Метод применяется для разделения катионов s-элементов на две группы катионов.

I группа: K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} ; II группа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$ осаждает $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $CaCO_3$, нерастворимые в воде. Осаждение ведется в аммиачном буферном растворе при pH 9, 2, обеспечивающем полноту разделения групп. В этих условиях $(MgOH)_2CO_3$ и $Mg(OH)_2$ не образуются.

Выполнение анализа

Предварительные испытания. Выполняют согласно пунктам (2) и (3) «Дробного метода». Если осадок нерастворим в кислотах, присутствуют сульфаты катионов II группы.

Обнаружение NH_4^+ приведено также в «Дробном методе».

Анализ осадка сульфатов. Для перевода сульфатов катионов II группы в растворимое состояние их превращают сначала в соответствующие карбонаты. Осадок сульфатов обрабатывают избытком (10—15 капель) насыщенного раствора Na_2CO_3 , добавляют немного сухой соли Na_2CO_3 и содержимое пробирки нагревают в течение 5—10 мин на кипящей водяной бане, перемешивая время от времени стеклянной палочкой. Центрифугируют, раствор отбрасывают. Обработку осадка раствором и сухой солью Na_2CO_3 повторяют 2—3 раза. Затем осадок тщательно промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на SO_4^{2-} . Промытый осадок карбонатов растворяют в 3—4 каплях 2 М раствора CH_3COOH . В растворе обнаруживают катионы II группы, как указано ниже.

Осаждение катионов II группы в виде карбонатов. К отдельной порции испытуемого раствора (2 капли) добавляют 2 М раствора NH_3 до щелочной реакции, 1 каплю раствора NH_4Cl , 2—3 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$ и нагревают. В присутствии катионов II группы образуется осадок. Если проба положительна, в испытуемом растворе проводят разделение катионов I и II группы. Для этой цели в растворе создают pH ~ 9 добавлением растворов NH_3 и NH_4Cl , нагревают и добавляют избыток (10—15 капель) раствора $(NH_4)_2CO_3$. Содержимое пробирки перемешивают, нагревают 2—3 мин и центрифугируют. Отделяют осадок от раствора. Проверяют полноту осаждения карбонатов. Осадок содержит $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$. Раствор — катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и избыток NH_4^+ .

Удаление катиона NH_4^+ . Раствор после отделения карбонатов подкисляют 2 М раствором HNO_3 до кислой реакции,

переносят в фарфоровую чашку и далее поступают согласно рекомендации «Дробного метода».

Анализ осадка карбонатов. Осадок BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 растворяют при нагревании в 5—7 каплях 2 М раствора CH_3COOH .

Обнаружение и отделение Ba^{2+} . К 1—2 каплям полученного раствора добавляют по 1—2 капли растворов CH_3COONa и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В присутствии Ba^{2+} образуется желтый осадок. Если Ba^{2+} обнаружен, ко всему раствору добавляют несколько капель раствора CH_3COONa до pH 4—5 и по каплям раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до тех пор, пока раствор над осадком не приобретет желтую окраску. Нагревают и центрифугируют.

Осаждение Sr^{2+} и Ca^{2+} . К полученному центрифугату добавляют 2 М раствор NH_3 до щелочной реакции и насыщенный раствор Na_2CO_3 , нагревают. Образующийся осадок карбонатов отделяют, промывают водой и растворяют в 3—4 каплях 2 М раствора CH_3COOH .

Обнаружение и отделение Sr^{2+} . К 1—2 каплям раствора добавляют 2—3 капли насыщенного раствора CaSO_4 , нагревают. В присутствии Sr^{2+} через некоторое время появляется белая муть. Если Sr^{2+} обнаружен, ко всему раствору добавляют избыток (5—6 капель) насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и несколько капель 2 М раствора NH_3 , нагревают 5—10 мин. Центрифугируют. Осадок SrSO_4 отделяют от раствора.

Обнаружение Ca^{2+} . К раствору добавляют 3—4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагревают. В присутствии Ca^{2+} образуется белый осадок.

Анализ раствора катионов I группы. Раствор, полученный после удаления солей NH_4^+ , делят на три части для обнаружения катионов I группы.

Обнаружение Mg^{2+} : а) реакцию образования $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выполняют в пробирке или микрокристаллоскопически;

б) реакцию с хинализарином выполняют в сравнении с холостым опытом. В отсутствие Mg^{2+} появляется фиолетовая окраска реагента в щелочной среде. В присутствии Mg^{2+} образуется осадок синего цвета.

Обнаружение K^+ и Na^+ выполняют по рекомендациям «Дробного метода».

§ 2. Кислотно-щелочной метод

Метод основан на различной растворимости: хлоридов и сульфатов в воде; гидроксидов в воде, щелочи и аммиаке.

Групповыми реагентами являются хлористоводородная и серная кислоты, щелочь, водный раствор аммиака. По отно-

шению к групповым реагентам все катионы принято делить на шесть групп (табл. 6).

Таблица 6

Классификация катионов в кислотно-щелочном методе анализа

Нумерация групп	Катионы	Групповой реагент	Краткая характеристика соединений
I	$Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}$	HCl	хлориды нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот
II	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	H_2SO_4	сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот
III	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn(II), Sn(IV), As(III), As(V)$	NaOH (избыток)	гидроксиды растворимы в избытке щелочи
IV	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Bi^{3+}, Sb(III), Sb(V)$	водный раствор NH_3	гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиака
V	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}$	водный раствор NH_3	гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи, но растворимы в избытке аммиака
VI	K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}	отсутствует	после выполненных операций по кислотно-щелочной схеме анализа катионы остаются в растворе

В настоящем пособии кислотно-щелочной метод предлагается для анализа смеси ряда катионов *p*- и *d*-элементов: $Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}$. В зависимости от действия групповых реагентов они могут быть разделены следующим образом:

1. $Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}$ осаждаются в виде нерастворимых в воде хлоридов при действии HCl. Pb^{2+} может быть также выделен в виде сульфата при действии H_2SO_4 .

2. $Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}$ образуют растворимые анионные формы при обработке раствора избытком NaOH. Хром переходит в высшую степень окисления при добавлении к щелочному раствору H_2O_2 .

3. Fe^{3+} и Fe^{2+}, Mn^{2+} осаждаются в виде гидроксидов в степени окисления (III) и (IV) соответственно при обработке избытком NaOH и H_2O_2 . Образующиеся гидроксиды нерастворимы в избытке раствора NH_3 .

4. $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}$ образуют растворимые в воде аммиачные комплексные соединения при действии избытка NH_3 .

Выполнение анализа

1. Предварительные испытания выполняют по пунктам 1, 2, 3 «Дробного метода».

2. Дробное обнаружение катионов: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} (см. «Дробный метод»).

3. Осаждение катионов Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} в виде хлоридов и сульфата свинца и анализа осадка.

К 1—2 мл испытуемого раствора или раствора со взмученным осадком добавляют 2—3 капли 6 М раствора HCl и 1—2 капли 1 М раствора H_2SO_4 до полноты осаждения хлоридов и PbSO_4 . Раствор с осадком нагревают на водяной бане при перемешивании, охлаждают, центрифугируют, отделяют осадок от раствора (раствор I). Осадок промывают холодной водой с добавлением капли 2 М раствора HCl для понижения растворимости PbCl_2 (осадок I).

Анализ осадка I. Осадок, содержащий PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , анализируют методом последовательного растворения отдельных компонентов в различных реагентах.

Обнаружение Pb^{2+} . Осадок обрабатывают горячей водой, в которой растворяется PbCl_2 , центрифугируют раствор горячим, отделяют осадок и в центрифугате обнаруживают Pb^{2+} следующими реакциями:

а) К 1—2 каплям раствора добавляют 1—2 капли раствора CH_3COOH , 1—2 капли раствора CH_3COONa и K_2CrO_4 . В присутствии Pb^{2+} образуется желтый осадок PbCrO_4 , растворимый в избытке NaOH .

б) К нескольким каплям раствора добавляют 1—2 капли 20%-ного раствора $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, водного раствора NH_3 до рН 8—9 и экстрагируют свинец 0,002%-ным раствором дитизона в CCl_4 . Органический слой окрашивается в красный цвет.

в) К 1—2 каплям раствора добавляют KI . Образующийся желтый осадок растворяют в нескольких каплях воды и 2 М раствора CH_3COOH при нагревании. После охлаждения выпадает PbI_2 в виде блестящих золотистых кристаллов.

Разделение и обнаружение Ag^+ и Hg_2^{2+} . а) К осадку после удаления PbCl_2 добавляют несколько капель 25%-ного раствора NH_3 . Почернение осадка указывает на присутствие в нем Hg_2Cl_2 .

б) Содержимое пробирки после добавления NH_3 тщательно перемешивают и центрифугируют. В центрифугате содержится $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. К части центрифугата добавляют раствор HNO_3 до кислой реакции (проверить по индикаторной бумаге). В присутствии Ag^+ выделяется белый осадок или муть.

в) Если Hg_2^{2+} обнаружен, то осадок, полученный после действия NH_3 , можно обработать при слабом нагревании

0,5 М раствором HCl и бромной водой. В полученном центрифугате обнаруживают Hg^{2+} для подтверждения наличия Hg_2Cl_2 в осадке I.

Растворение $PbSO_4$ и обнаружение Pb^{2+} . Осадок после растворения хлоридов обрабатывают при нагревании 2 М раствором NaOH и центрифугируют, если нужно. Центрифугат, содержащий $[Pb(OH)_4]^{2-}$, подкисляют раствором CH_3COOH до кислой реакции и проводят проверочные реакции на Pb^{2+} с K_2CrO_4 , KI или с дитизоном.

4. Разделение катионов пероксидно-щелочным методом.

К раствору I добавляют 2 М раствор NaOH до щелочной реакции и затем его избыток до полного растворения амфотерных гидроксидов. По каплям добавляют 3%-ный раствор H_2O_2 , осторожно перемешивают и нагревают при перемешивании на водяной бане. Избыток H_2O_2 удаляют кипячением. Содержимое пробирки охлаждают, центрифугируют. Отделяют раствор от осадка. Раствор содержит $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ и CrO_4^{2-} (раствор II). Состав осадка: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, HgO (осадок II).

Анализ раствора II. К щелочному раствору II для отделения алюминия добавляют небольшими порциями сухой NH_4Cl при перемешивании до появления отчетливого запаха NH_3 , нагревают. В присутствии Al^{3+} образуется осадок $Al(OH)_3$. В растворе остаются ионы CrO_4^{2-} и $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Полученную смесь центрифугируют, отделяют осадок от раствора.

Обнаружение Al^{3+} . Осадок $Al(OH)_3$ растворяют при нагревании в 2 М растворе HCl или CH_3COOH и обнаруживают Al^{3+} с ализариновым красным: к 1—2 каплям полученного раствора добавляют 2—3 капли раствора реагента и 2 М раствор NH_3 . Через некоторое время выделяется красный хлопьевидный осадок.

Обнаружение CrO_4^{2-} . Желтый цвет раствора указывает на наличие в нем ионов CrO_4^{2-} . Для подтверждения присутствия CrO_4^{2-} проводят реакцию образования надхромовой кислоты. К части раствора добавляют по каплям при хорошем перемешивании H_2SO_4 (1:4). Желтый цвет раствора должен при этом сохраняться. Раствор охлаждают, добавляют 1—2 капли 3%-ного раствора H_2O_2 , несколько капель эфира и наблюдают появление синего окрашивания эфирного слоя на фоне белой бумаги. Надхромовая кислота неустойчива и синяя окраска раствора быстро исчезает.

Отделение и обнаружение Zn^{2+} . К другой части раствора, содержащего CrO_4^{2-} и $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, добавляют 4—5 капель раствора Na_2S . В присутствии ионов цинка образуется белый осадок ZnS , растворимый в HCl, и довольно большое количество серы, которая не растворяется в кислоте. Осадок ZnS растворяют в 2 М растворе HCl, удаляют

кипячением под тягой H_2S , полученный раствор отделяют от выделившейся серы и выполняют проверочные реакции на Zn^{2+} .

а) Микрокристаллоскопическая реакция. К части кислого раствора добавляют CH_3COONa до pH 4—5. Каплю этого раствора помещают на предметное стекло, добавляют $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ и наблюдают под микроскопом образование характерных кристаллов $Zn[Hg(SCN)_4]$.

б) Реакция с дитизоном. К 2—3 каплям кислого раствора добавляют CH_3COONa до pH 4—5 и экстрагируют раствором дитизона в CCl_4 . В присутствии Zn^{2+} органический слой окрашивается в красный цвет.

5. Разделение катионов аммиачным методом

Осадок II обрабатывают 2 М раствором HNO_3 и несколькими каплями раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка (раствор III).

Анализ раствора III. К раствору III, содержащему ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , добавляют 25%-ный раствор NH_3 до явно щелочной реакции, 2—3 капли раствора NH_4Cl и 1—2 капли 3%-ного раствора H_2O_2 , нагревают при перемешивании, охлаждают, центрифугируют, отделяют осадок от раствора. Осадок промывают разбавленным раствором NH_3 . В осадке содержатся $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ (осадок III); в растворе — $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ (раствор IV).

Обнаружение Mn^{2+} . Небольшую часть осадка III обрабатывают при нагревании 2 М раствором HNO_3 и несколькими каплями 3%-ного раствора H_2O_2 , кипятят на водяной бане до полного удаления H_2O_2 . Ион Mn^{2+} обнаруживают реакцией окисления до MnO_4^- висмутатом натрия.

Анализ аммиачного раствора (раствор IV). Аммиачные комплексы меди и никеля окрашены в синий цвет, комплекс $Co(III)$ — темно-бурого цвета. По окраске раствора можно судить о присутствии указанных катионов.

Отделение Cu^{2+} и Hg^{2+} . Можно провести действием Na_2S (или $Na_2S_2O_3$). К аммиачному раствору добавляют 2 М раствора H_2SO_4 до слабокислой реакции и затем раствор Na_2S (или постепенно несколько кристаллов $Na_2S_2O_3$), нагревают. При добавлении Na_2S образуется CuS и HgS , при действии $Na_2S_2O_3$ — Cu_2S , HgS , S. Центрифугируют и отделяют осадок от раствора (раствор V: Co^{2+} , Ni^{2+}).

Анализ осадка сульфидов меди и ртути. Осадок промывают водой с добавлением 1—2 капли раствора Na_2S . Промытый осадок обрабатывают при нагревании 3 М раствором HNO_3 . При этом растворяется сульфид меди. Раствор отделяют от осадка. В растворе выполняют реакции на Cu^{2+} .

а) Реакция с NH_3 . К 1—2 каплям азотнокислого раствора добавляют избыток водного раствора NH_3 . В присутствии Cu^{2+} раствор окрашивается в синий цвет.

б) Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Если реакция с NH_3 неотчетлива, к аммиачному раствору добавляют CH_3COOH до слабокислой реакции, 2—3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Появление красно-бурого осадка указывает на присутствие меди.

в) Реакция с дитизоном. К 1—2 каплям азотнокислого раствора добавляют разбавленный раствор NH_3 до pH 1—2, экстрагируют насыщенным раствором дитизона в $CHCl_3$. В присутствии меди слой органического растворителя окрашивается в красный цвет.

Растворение HgS и обнаружение Hg^{2+} . Осадок после растворения сульфида меди в азотной кислоте обрабатывают царской водкой, кислоты удаляют выпариванием раствора (*не досуха*). К остатку добавляют несколько капель воды. Обнаруживают Hg^{2+} следующими реакциями.

а) Реакция с $[SnCl_4]^{2-}$. К кислому раствору добавляют по каплям раствор $H_2[SnCl_4]$. В присутствии Hg^{2+} образуется белый осадок Hg_2Cl_2 , который постепенно темнеет вследствие образования Hg .

б) Реакция с дифенилкарбазидом. К 2—3 каплям раствора добавляют каплю 2 М раствора HNO_3 и раствор дифенилкарбазида. В присутствии Hg^{2+} образуется осадок синего или фиолетового цвета.

Анализ раствора V. Обнаружение Co^{2+} . Предварительно «Дробным методом» Co^{2+} был обнаружен реакцией с NH_4NCS . Кроме того, можно выполнить микрорентгенографическую реакцию с $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$.

Обнаружение Ni^{2+} . Присутствие Ni^{2+} в растворе проверяют реакцией с диметилглиоксимом.

Схема разделения катионов кислотнo-щелочным методом приведена в табл. 7.

При использовании кислотнo-щелочного метода для полного анализа катионов всех шести групп (см. табл. 6) необходимо внести следующие дополнения:

1. Обнаруживают «Дробным методом» катионы: NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} (с. 109—111).

2. Катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} (частично Ca^{2+}) осаждают в виде сульфатов совместно с $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbSO_4$ (осадок I, с. 115). Анализ осадка $BaSO_4$, $SrSO_4$ ($CaSO_4$) проводят после растворения $PbSO_4$ (с. 116) по методике, приведенной на с. 112—113.

3. Катионы Sb^{3+} и Bi^{3+} осаждают также совместно с осадком I в виде $SbOCl$ и $BiOCl$, которые растворяют в 6 М растворе HCl после обработки осадка I раствором NH_3 (с. 115). Полученный раствор присоединяют к раствору I (с. 115).

4. Ионы $Sn(II)$ и IV), $As(III)$ и (V) при пероксидно-щелочной обработке переводят в раствор II и затем $Sn(OH)_4$ осаждают совместно с $Al(OH)_3$, а $[AsO(OH)_4]^-$ остается в

Схема разделения катионов некоторых p - и d -элементов кислотнo-щелочным методом

Предварительные испытания и обнаружение Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+}
 Действие 6M HCl и 2M H_2SO_4

Осадок I: $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbSO_4$ Действие горячей H_2O Осадок: $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbSO_4$ Действие 25%-го раствора NH_3

Осадок:
 $[NH_2Hg]Cl$, Hg , $PbSO_4$
 Действие 0,5 M HCl, Br_2

Раствор:
 $[Ag(NH_3)_2]^+$
 Обнаруже-
 ние Ag^+

Осадок:
 $PbSO_4$
 Действие
 2 M
 NaOH

Раствор:
 $[HgBr_4]^{2-}$
 Обнаруже-
 ние Hg^{2+}

Раствор:
 $[Pb$
 $(OH)_4]^{2-}$
 Обнару-
 жение
 Pb^{2+}

Раствор: Pb^{2+}
 Обнаруже-
 ние Pb^{2+}

Раствор I: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}
 Действие 2 M NaOH, 3%-го раствора H_2O_2 , нагревание

Осадок II: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$,
 $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_2$,
 $Cu(OH)_2$, HgO

Действие 2 M HNO_3 , H_2O_2 , нагревание

Раствор III: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ,
 Cu^{2+} , Hg^{2+}

Действие 25%-го раствора NH_3 ,
 NH_4Cl , H_2O_2 , нагревание

Осадок III:
 $Fe(OH)_3$,
 $MnO(OH)_2$
 Обнаруже-
 ние Mn^{2+}

Раствор IV:

 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ Действие 2 M H_2SO_4 , Na_2S ($Na_2S_2O_3$)

Осадок:
 CuS (Cu_2S), HgS

Действие
 3 M HNO_3 ,
 нагревание

Осадок:
 HgS

Действие

царской

водки,

нагрева-
ниеОбна-
руже-
ние Cu^{2+}

Раствор:

 $[HgCl_4]^{2-}$ Обнару-
жение Hg^{2+}

Раствор V:

 Co^{2+} , Ni^{2+} Обна-
руже-
ние Co^{2+} , Ni^{2+} Раствор:
 Al^{3+} Обна-
руже-
ние Al^{3+}

Раствор II: $[Al(OH)_4]^-$,
 $[Zn(OH)_4]^{2-}$, CrO_4^{2-}

Действие сухого
 NH_4Cl , нагревание

Осадок:

 $Al(OH)_3$

Раствор:

 CrO_4^{2-} , $[Zn$ $(NH_3)_4]^{2+}$ Обна-
руже-
ние CrO_4^{2-} , Zn^{2+} Действие
2 M HCl
или
 CH_3COOH Раствор:
 Al^{3+} Обна-
руже-
ние Al^{3+}

растворе, содержащем CrO_4^{2-} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (с. 116). Ионы $\text{Sn}(\text{IV})$ и $\text{As}(\text{V})$ обнаруживают согласно описанию соответствующих реакций (с. 68 и 70).

5. Ионы $\text{Sb}(\text{V})$ осаждают совместно с осадком II (с. 116). При его обработке 2 М раствором HNO_3 и H_2O_2 (с. 117) сурьма остается в осадке в виде HSbO_3 , которую растворяют в концентрированном растворе HCl и в полученном растворе обнаруживают $\text{Sb}(\text{V})$ (с. 71).

6. Катион Bi^{3+} при обработке раствора III аммиаком (с. 117) переходит в осадок III. Часть осадка III растворяют в 2 М растворе HNO_3 , добавляют NaCl , $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и раствор NH_3 для выделения BiOCl . Полученный осадок обрабатывают раствором Na_2SnO_2 для подтверждения присутствия Bi^{3+} .

7. Катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} и Cd^{2+} при обработке раствора III аммиаком переходят в раствор IV (с. 117). Cd^{2+} обнаруживают в растворе V (с. 118) (после отделения Cu^{2+} и Hg^{2+} сухой солью $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) действием Na_2S при pH 0,5—1.

§ 3. Сульфидно-щелочной метод

Метод основан на различной растворимости: 1) хлоридов и карбонатов в воде; 2) сульфидов и гидроксидов в кислотах и сульфиде натрия.

Групповыми реагентами в той последовательности, в которой ими действуют на анализируемую смесь, являются хлористоводородная кислота, сульфид натрия, карбонат аммония.

По отношению к групповым реагентам все катионы принято делить на пять групп (табл. 8).

В настоящем пособии сульфидно-щелочной метод предлагается для анализа смеси ряда катионов *p*- и *d*-элементов: Al^{3+} , $\text{Sn}(\text{IV})$, Pb^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . В соответствии с действием групповых реагентов катионы могут быть разделены следующим образом:

1. Ag^+ , Pb^{2+} ; при действии HCl осаждаются в виде нерастворимых в воде хлоридов.

2. Cu^{2+} , Cd^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$; осаждаются в виде нерастворимых в воде сульфидов при действии Na_2S при pH ~ 0,5. При последующей обработке осадка раствором Na_2S сульфид олова (IV) растворяется с образованием тиосоли.

3. Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} осаждаются в виде нерастворимых в воде сульфидов (или гидроксидов).

Выполнение анализа

1. **Предварительные испытания.** Выполняются по пунктам (1), (2), (3) «Дробного метода».

2. **Дробное обнаружение катионов:** Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} (см. «Дробный метод»).

Таблица 8

Классификация катионов на группы в сульфидно-щелочной схеме анализа

Нумерация групп	Катионы	Групповой реагент	Краткая характеристика соединений
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных растворах кислот
II	1 подгруппа Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg(II) 2 подгруппа As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn(II) , Sn(IV)	Na_2S при $\text{pH} \sim 0,5$	сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Na_2S при $\text{pH} \sim 9,2$	2 подгруппы растворяются в сульфиде натрия с образованием тиосолей
IV	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	сульфиды (или гидроксиды) нерастворимы в воде, растворимы в разбавленных кислотах
V	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	отсутствует	сульфиды растворимы в воде. Карбонаты нерастворимы в воде. $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ растворяется в солях аммония

3. Осаждение катионов Pb^{2+} и Ag^+ в виде хлоридов и сульфата свинца и анализ осадка. Предварительно выполняют пробу на присутствие I группы катионов. Для этого к отдельной порции испытуемого раствора (2 капли) со взмученным осадком добавляют 1—2 капли 6 М раствора HCl . В присутствии катионов I группы образуется белый осадок. В случае положительного результата осаждают эту группу катионов из исследуемого раствора.

К 1—2 мл испытуемого раствора со взмученным осадком (1—2 мл) добавляют 2—3 капли 6 М раствора HCl , перемешивают и центрифугируют. Проверяют полноту осаждения. Осадок промывают холодной водой с добавлением 1—2 капель 2 М раствора HCl для понижения растворимости PbCl_2 (осадок I).

Анализ осадка I. Осадок содержит PbCl_2 , AgCl , PbSO_4 , его анализ проводят по методике с. 116.

4. Осаждение II группы катионов в виде сульфидов и анализ осадка.

Для того чтобы осаждение катионов II группы в виде сульфидов было полным, необходимо создать кислотность, приблизительно равную 0,3 М, т. е. $\text{pH} \sim 0,5$. К отдельной пор-

ции раствора I (2 капли) прибавляют 25%-ный раствор NH_3 до щелочной реакции (рН 9—10), устраняют избыток аммиака, прибавляя по каплям 2 М раствор HCl до рН ~7. Создают кислотность 0,3 М, прибавив к раствору равный объем 0,6 М раствора HCl . Пробирку с раствором нагревают и прибавляют по каплям раствор Na_2S (*Среда должна оставаться кислой.*) Разбавляют содержимое пробирки приблизительно равным объемом холодной дистиллированной воды и вновь прибавляют 1—2 капли раствора Na_2S .

В присутствии катионов II группы образуется желтый (отсутствие Cu^{2+}) или черный осадок. Если проба дала положительный результат, из раствора I таким же образом осаждают катионы II группы. Осадок центрифугируют, центрифугат испытывают на полноту осаждения раствором Na_2S , предварительно проверив кислотность раствора. Осадок промывают водой, содержащей для предотвращения пептизации осадка NH_4Cl . Осадок содержит SnS_2 , CuS , CdS , PbS (так как свинец осаждается в виде PbCl_2 и PbSO_4 не полностью) (осадок II). Раствор содержит катионы III группы (раствор II).

Отделение сульфидов меди и кадмия от сульфида олова и обнаружение олова. Осадок II обрабатывают 10 каплями раствора Na_2S при слабом нагревании в течение 2—3 мин и при перемешивании. Разбавив содержимое пробирки 10 каплями воды, осадок центрифугируют и отделяют от раствора, затем обрабатывают сульфидом натрия еще раз. Центрифугаты, полученные после обеих обработок, соединяют. Осадок промывают водой, содержащей NH_4Cl . Состав осадка III: CuS , CdS (PbS). Состав раствора III: Na_2SnS_3 .

Обнаружение Sn (IV): а) Раствор III подкисляют концентрированным раствором CH_3COOH , который прибавляют по каплям (при постоянном перемешивании) до кислой реакции рН ≤ 5 . Пробирку с осадком несколько минут нагревают на водяной бане. Выпадение желтого осадка SnS_2 свидетельствует о присутствии олова.

б) Осадок SnS_2 нагревают в течение 3—5 мин с 5—6 каплями 6 М раствора HCl , отделяют от выделившейся серы. В растворе, содержащем $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, подтверждают присутствие Sn (IV) микрокристаллоскопической реакцией: к капле полученного раствора на предметном стекле прибавляют 1 каплю 2 М раствора NH_3 . Если образуется осадок, подкисляют каплей 2 М раствора HCl , после чего слабо нагревают до появления каемки. Образование октаэдрических кристаллов указывает на присутствие олова.

в) К части раствора $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ в пробирке прибавляют кусочки металлического магния. После окончания растворения магния прибавляют 1—2 капли концентрированной HCl и слегка нагревают. После охлаждения обнаруживают Sn (II)

действием HgCl_2 . Выпадает белый осадок Hg_2Cl_2 , чернеющий при избытке Sn(II) .

Анализ осадка сульфидов меди, кадмия (и свинца). Осадок III обрабатывают 5 каплями воды и 10 каплями 6 М раствора HNO_3 . Для ускорения реакции прибавляют немного KNO_2 или NaNO_2 , нагревают содержимое пробирки на водяной бане. Нерастворившийся остаток серы центрифугируют или собирают стеклянной палочкой и отбрасывают.

Раствор помещают в фарфоровую чашку, прибавляют к нему 5—6 капель 1 М раствора H_2SO_4 и выпаривают до появления густого белого тумана серной кислоты (*под тягой!*). После охлаждения к содержимому в чашке осторожно прибавляют 10—12 капель дистиллированной воды и переносят содержимое чашки в коническую пробирку. Осадок PbSO_4 отделяют центрифугированием и отбрасывают. Состав раствора IV: Cu^{2+} , Cd^{2+} .

Обнаружение Cu^{2+} . а) К 1—2 каплям раствора IV добавляют 3—4 капли NH_4Cl , водный раствор аммиака до слабощелочной среды и 2—3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется характерный красно-бурый осадок.

б) К раствору IV добавляют по каплям 25%-ный раствор NH_3 . Появляется синее окрашивание $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Отделение Cu от Cd . Раствор IV нейтрализуют до слабокислой реакции, постепенно добавляют по одному кристаллику $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и нагревают. Осадок Cu_2S и S центрифугируют, отделяют от раствора, промывают водой, содержащей NH_4Cl .

Обнаружение Cd . К раствору после удаления меди добавляют 2 М раствор HCl до сильнокислой среды и раствор Na_2S (*среда должна оставаться кислой*). Затем к раствору по каплям добавляют аммиак: При $\text{pH}=0,5-1$ в присутствии кадмия образуется желтый осадок CdS .

5. Разделение катионов пероксидно-щелочным методом

Подготовка раствора к разделению катионов III группы. Раствор II переносят в фарфоровую чашку и упаривают с 5—6 каплями 6 М раствора HNO_3 . Осадок серы центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат разбавляют 5—6 каплями воды.

Отделение Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , от Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} . К последнему центрифугату прибавляют 30%-ный раствор NaOH до щелочной реакции. Катионы III группы выпадают в виде гидроксидов. Прибавляют еще 5—8 капель того же раствора NaOH и 4—5 капель 3%-ного раствора H_2O_2 . После прекращения бурной реакции жидкость несколько минут нагревают на водяной бане. Получив осадок, обращают внимание на его цвет, осадок промывают и центрифугируют. Состав осадка IV: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Состав раствора V: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, CrO_4^{2-} .

Анализ раствора V. Обнаружение и отделение CrO_4^{2-} . Желтая окраска раствора V свидетельствует о присутствии в нем CrO_4^{2-} и, значит, о наличии Cr^{3+} в первоначальном растворе. Для подтверждения присутствия CrO_4^{2-} проводят реакцию образования надхромовой кислоты (с. 117).

Если CrO_4^{2-} присутствует, его удаляют осаждением в виде BaCrO_4 . К раствору V прибавляют 30%-ного раствора CH_3COOH до pH 4—5, после чего нагревают и осаждают хромат раствором BaCl_2 . Добившись полного осаждения, осадок BaCrO_4 центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат (раствор VIII) используют для обнаружения Zn^{2+} и Al^{3+} .

Обнаружение Al^{3+} . К части раствора VIII прибавляют несколько капель насыщенного раствора NH_4Cl и NH_3 до pH ~9 и несколько минут нагревают на водяной бане. Выпадает белый хлопьевидный осадок. Выполняют проверочные реакции с ализариновым красным и алюминоном (с. 67).

Обнаружение Zn^{2+} . Выполняют микрокристаллоскопическую реакцию с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и реакцию с дитионом (с. 118).

Анализ осадка IV. Осадок IV растворяют при нагревании в нескольких каплях 1 M раствора H_2SO_4 и 2—3 каплях раствора KNO_2 . Разложение избытка KNO_2 достигают нагреванием раствора на водяной бане в течение 2—3 мин (раствор VI).

Обнаружение Co^{2+} . Предварительно дробным методом Co^{2+} был обнаружен реакцией с NH_4NCS . Кроме того, можно выполнить микрокристаллоскопическую реакцию с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

6. Отделение Fe^{3+} , Mn^{2+} от Ni^{2+} и Co^{2+} аммиачным методом. К раствору VI прибавляют до щелочной реакции 25%-ный раствор NH_3 и еще избыток в 5—6 капель. Далее вносят 4—5 капель 3%-ного раствора H_2O_2 и нагревают содержимое пробирки до прекращения выделения пузырьков кислорода. Осадок центрифугируют, тщательно промывают (для удаления Cl^-). Состав раствора VII: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Состав осадка V: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Обнаружение Ni^{2+} . 1—2 капли раствора VII обрабатывают 3—4 каплями аммиачного раствора диметилглиоксима. Выпадает красный осадок.

Обнаружение Mn^{2+} . Взмутив осадок V в нескольких каплях воды, каплю мутной жидкости вносят в смесь 5 капель 6 M HNO_3 и 10 капель воды и прибавляют немного порошка NaBiO_3 . Перемешав, смесь оставляют на 1—2 мин, затем избыток NaBiO_3 отделяют центрифугированием. Наблюдают малиново-фиолетовую окраску.

Обнаружение Fe^{3+} . Часть осадка V растворяют в HCl и на полученный раствор действуют $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или NH_4NCS .

Таблица 9

Схема разделения некоторых *p*- и *d*-элементов сульфидно-щелочным методом

Предварительные испытания и обнаружение Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}
 Действие 6 М HCl

Осадок I: PbCl_2 , AgCl
 Действие горячей HCl

Раствор I: Al^{3+} , Sn(IV) , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} .
 Действие Na_2S , $\text{pH} \sim 0,5$

Осадок:
 AgCl
 Действие
 25%-ного
 раствора
 NH_3

Раствор:
 Pb^{2+}
 Обнаруже-
 ние Pb^{2+}

Раствор:
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 Обнаруже-
 ние Ag^+

Осадок II: SnS_2 , CuS , CdS(PbS)
 Действие Na_2S

Раствор II: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ,
 Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Осадок III: CuS ,
 CdS(PbS)
 Действие HNO_3
 Упаривание с H_2SO_4

Раствор III:
 Na_2SnS_3
 Обнаруже-
 ние Sn(IV)

Упаривание с HNO_3
 Действие 30%-ного раствора NaOH
 и 3%-ного раствора H_2O_2

Осадок
 PbSO_4
 не иссле-
 дуется

Раствор IV:
 Cu^{2+} , Cd^{2+}

Обнаруже-
 ние Cu^{2+}
 Действие
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Осадок IV: Fe(OH)_3 ,
 MnO(OH)_2 , Co(OH)_3 ,
 Ni(OH)_2
 Действие H_2SO_4 , KNO_2

Раствор V:
 $[\text{Al(OH)}_4]^-$, $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$,
 CrO_4^{2-} .
 Действие 2 BaCl_2

Раствор VI: Fe^{3+} , Mn^{2+} ,
 Co^{2+} , Ni^{2+}
 Обнаружение Co^{2+}
 Действие NH_3 и
 3%-ного раствора H_2O_2

Осадок
 BaCrO_4
 не иссле-
 дуется

Раствор
 VIII:
 $[\text{Al(OH)}_4]^-$,
 $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$

Раствор VII:
 $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$,
 $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$
 Обнаруже-
 ние Ni^{2+}

Осадок V:
 Fe(OH)_3 ,
 MnO(OH)_2
 Действие
 H_2SO_4
 Обнаруже-
 ние Mn^{2+} ,
 Fe^{3+}

Обнаруже-
 ние Zn^{2+} ,
 Al^{3+}

Осадок Cu_2S
 не иссле-
 дуется

Раствор
 Cd^{2+}
 Обнаруже-
 ние Cd^{2+}

Схема разделения катионов сульфидно-щелочным методом представлена в табл. 9.

При использовании сульфидно-щелочного метода для полного анализа катионов всех пяти групп (см. табл. 8) необходимо внести следующие дополнения:

1. Обнаруживают «Дробным методом» катионы: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} (с. 110—112).

2. Катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} (частично Ca^{2+}) осаждают в виде сульфатов совместно с PbCl_2 , AgCl , PbSO_4 действием 1 М H_2SO_4 и 6 М HCl . Осадок содержит также Hg_2Cl_2 . Анализ осадка проводят по методике, приведенной на с. 119.

3. Катионы Sb^{3+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} осаждают совместно с осадком II в виде сульфидов. При последующей обработке осадка раствором Na_2S сурьма (III, V) и ртуть (II) переходят в раствор III в виде $[\text{Sb}_3\text{S}]^{3-}$, $[\text{SbS}_3]^-$, $[\text{HgS}_2]^{2-}$ совместно с SnS_3^{2-} . Сульфид висмута остается в осадке III вместе с CuS , CdS (PbS).

4. Анализ раствора III проводят следующим образом:

а) обнаружение и отделение Hg^{2+} . К части раствора III прибавляют твердый NH_4Cl и слабо нагревают. Ртуть выделяется в виде черного сульфида HgS . В случае положительного результата осаждают HgS из всего раствора III. Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей NH_4Cl . Осадок HgS растворяют в царской водке и обнаруживают Hg реакциями, приведенными на с. 119.

б) Обнаружение сурьмы проводят из солянокислого раствора, содержащего $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, реакциями, приведенными на с. 71.

5. Висмут после растворения осадка сульфидов (осадок III) в HNO_3 обнаруживают по реакции выделения основной соли висмута и по реакции со станнитом.

В случае присутствия висмута его отделяют от меди и кадмия осаждением NH_3 в виде основной соли или гидроксида.

§ 4. Фосфатно-аммиачный метод

Метод основан на различной растворимости: хлоридов и сульфатов в воде; фосфатов в аммиаке и щелочи, уксусной и хлористоводородной кислотах.

Групповыми реагентами служат: хлористоводородная и азотная кислоты; гидрофосфат аммония, водный раствор аммиака.

В соответствии с действием групповых реагентов катионы могут быть разделены на следующие группы:

1. Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} при действии HCl осаждаются в виде хлоридов.

2. Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV), As(III), As(V); при действии HNO_3 Sb(V) и Sn(IV) осаждаются в виде метакислот и адсорбируют H_3AsO_4 .

3. Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} ; при действии $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и избытка водного раствора NH_3 осаждаются в виде фосфатов.

4. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ; при действии $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и избытка водного раствора NH_3 образуют растворимые аммиачные комплексные соединения.

5. K^+ , Na^+ , NH_4^+ ; не имеют группового реагента. В посobie фосфатно-аммиачный метод предлагается для анализа смеси катионов I, III, IV, V групп (табл. 10).

Таблица 10

Классификация катионов в фосфатно-аммиачном методе анализа

Нумерация групп	Катионы	Групповой реагент	Краткая характеристика соединений
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных растворах кислот
II	As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV)	HNO_3	метасурьмяная и метаоловянная кислоты нерастворимы в воде и адсорбируют H_3AsO_4
III	1 подгруппа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} 2 подгруппа: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и водный раствор NH_3	фосфаты нерастворимы в воде и в избытке NH_3 фосфаты катионов 1 подгруппы растворимы в CH_3COOH ; фосфаты катионов 2 подгруппы — в HCl
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	водный раствор NH_3	фосфаты растворимы в избытке NH_3 с образованием аммиачных комплексов
V	K^+ , Na^+ , NH_4^+	нет	хлориды, сульфаты, нитраты и фосфаты растворимы в воде

Выполнение анализа

1. Предварительные испытания. Выполняются по пунктам «Дробного метода» (см. с. 109).

2. Дробное обнаружение катионов: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} (см. «Дробный метод»).

3¹. Отделение осадка сульфатов и его анализ. а) Отделе-

¹ Эту операцию проводят в том случае, если предварительные испытания показали наличие сульфатов в анализируемой системе (осадок не растворяется в кислотах).

ние сульфатов. Порцию (1—2 мл) раствора со взмученным осадком переносят в пробирку, добавляют 2—3 капли 1 М раствора H_2SO_4 , перемешивают и центрифугируют. Проверяют полноту осаждения, отделяют осадок от раствора и промывают 2—3 каплями горячей дистиллированной воды (*промывные воды сохранить!*).

б) Обнаружение Ca^{2+} . В промывных водах, куда может перейти наиболее растворимый сульфат — CaSO_4 , проводят микрокристаллоскопическое обнаружение Ca^{2+} . Для этой цели каплю исследуемого раствора упаривают до каемки, не добавляя никаких реагентов, и рассматривают кристаллы под микроскопом.

в) Отделение PbSO_4 и обнаружение Pb^{2+} . Промытый осадок сульфатов обрабатывают при перемешивании 2—3 каплями 30%-ного раствора NaOH . После центрифугирования и отделения осадка в растворе обнаруживают Pb^{2+} : раствор подкисляют CH_3COOH до $\text{pH} < 7$ и проводят реакции с K_2CrO_4 , KI , или дитизоном (см. с. 91, 115).

г) Переведение осадка BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 в карбонаты и его анализ (см. с. 112).

4. Осаждение катионов I группы в виде хлоридов. К отдельной порции исследуемого раствора (2 капли) со взмученным осадком добавляют 1—2 капли 6 М раствора HCl . В присутствии катионов I группы образуется белый осадок. Если проба на присутствие катионов I группы дала положительный результат, из исследуемого раствора осаждают катионы I группы. Порцию раствора (1—2 мл) со взмученным осадком переносят в пробирку, добавляют 2—3 капли 6 М раствора HCl , перемешивают и центрифугируют. Проверяют полноту осаждения, отделяют осадок от раствора, промывают холодной водой с добавлением капли 2 М раствора HCl для понижения растворимости PbCl_2 . Осадок I содержит хлориды I группы, раствор I — катионы III, IV, V групп.

5. Анализ осадка I (см. с. 115).

6. Осаждение катионов III группы в виде фосфатов. а) К отдельной порции раствора I (2 капли) добавляют при перемешивании 4 капли 2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 25%-ный водный раствор NH_3 до явного запаха. В присутствии катионов III группы образуется белый осадок. Если проба дала положительный результат, из раствора I осаждают фосфаты катионов III группы, окислив предварительно $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

б) Окисление Fe^{2+} . К порции раствора I (1—2 мл) добавляют каплю концентрированного раствора HNO_3 и нагревают. Если в предварительных испытаниях Fe^{2+} не было обнаружено, эту реакцию опускают.

в) К порции раствора I, где проведено окисление железа, добавляют при перемешивании по каплям 1 мл 2 М

раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 25%-ный водный раствор NH_3 до явного запаха, систему центрифугируют, проверяют полноту осаждения и отделяют осадок от раствора. Осадок промывают 2 М водным раствором NH_3 .

Состав осадка II: $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4 , MnNH_4PO_4 , FePO_4 , AlPO_4 , CrPO_4 , BiPO_4 . Состав раствора II: K^+ , NH_4^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

7. Анализ осадка II. В основу анализа осадка II положена различная растворимость фосфатов катионов III группы в CH_3COOH , HCl , NaOH .

а) Отделение фосфатов, растворимых в CH_3COOH (I подгруппа катионов III группы). Осадок II переносят в фарфоровую чашку и обрабатывают при нагревании и перемешивании 4—5 каплями 2 М раствора CH_3COOH , центрифугируют и отделяют осадок III от раствора III.

Состав осадка III: FePO_4 , AlPO_4 , CrPO_4 , BiPO_4 . Состав раствора III: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} .

б) Анализ осадка фосфатов, нерастворимых в CH_3COOH .

Отделение Cr(VI) и Al(III) от Fe(III) и Bi(III) . Осадок III переносят в фарфоровую чашку и при нагревании и перемешивании обрабатывают 2—3 каплями 30%-ного раствора NaOH и 1—2 каплями 30%-ного раствора H_2O_2 . Систему центрифугируют и отделяют осадок IV от раствора IV. Состав осадка IV: BiPO_4 , FePO_4 . Состав раствора IV: CrO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Обнаружение Bi(III) . В осадке IV следует обнаружить только Bi(III) (железо (III) обнаружено ранее). Для этой цели осадок обрабатывают $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$; почернение осадка указывает на присутствие Bi(III) (см. с. 72).

Отделение и обнаружение Al^{3+} . К порции раствора IV (2—3 капли) прибавляют при перемешивании небольшими порциями сухой NH_4Cl до отчетливого запаха NH_3 и нагревают. В присутствии Al^{3+} образуется белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ или AlPO_4 . Осадок отделяют, растворяют в 2 М растворе CH_3COOH и проводят дополнительную реакцию обнаружения Al^{3+} с помощью ализаринового красного (см. с. 67).

Обнаружение Cr(VI) . Дополнительно к дробному обнаружению Cr^{3+} из исходного раствора здесь можно провести обнаружение Cr(VI) в виде надхромовой кислоты (см. с. 76).

8. Анализ раствора II. а) Отделение Cu^{2+} и Cd^{2+} в виде сульфидов (см. с. 117). Состав осадка VII: Cu_2S , HgS . Состав раствора VII: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} .

б) Анализ осадка VII и обнаружение Cu^{2+} и Hg^{2+} (см. с. 118).

в) Анализ раствора VII. Отделение и обнаруже-

Предварительные испытания и обнаружение NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ,
 Окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с помощью HNO_3
 Действие 6 М HCl

Осадок I (см. 131) Раствор I: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ,
 Действие 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, изб. 25%-ного раствора NH_3

Осадок II: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$,
 MgNH_4PO_4 , MnNH_4PO_4 , AlPO_4 , FePO_4 , CrPO_4 , BiPO_4
 Действие 2 М CH_3COOH , нагревание

Осадок III: FePO_4 , BiPO_4 ,
 AlPO_4 , CrPO_4
 Действие 30%-ного NaOH ,
 30%-й H_2O_2 , нагревание

Раствор III: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ,
 Mg^{2+} , Mn^{2+}
 Действие концентрированной HNO_3 ,
 твердого KBrO_3 , нагревание

Осадок IV:
 FePO_4 ,
 BiPO_4
 Действие
 HCl , на-
 гривание

Раствор IV:
 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$,
 CrO_4^{2-}
 Действие 2 М
 CH_3COOH , 2 М
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Осадок V:
 H_2MnO_3 ,
 H_2PbO_3
 Действие 6 М
 HNO_3 , 3%-ной
 H_2O_2 нагр-
 вание

Раствор V: Ca^{2+} ,
 Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+}
 Действие $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
 CH_3COONa (рН 4,5)

Осадок VI:
 BaCrO_4

Раствор VI:
 Ca^{2+} , Sr^{2+} ,
 Mg^{2+}
 Действие
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
 нагревание

Раствор:
 Fe^{3+} , Bi^{3+}
 Обнаруже-
 ние Bi^{3+}

Осадок:
 AlPO_4
 Действие
 2 М HCl
 Раствор:
 Al^{3+}
 Обнару-
 жение
 Al^{3+}

Раствор: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 Обнаружение
 Cr(VI)

Раствор: Mn^{2+} ,
 Pb^{2+}
 Действие 2 М
 H_2SO_4

Осадок:
 PbSO_4
 Действие
 6 М
 NaOH
 Раствор
 $(\text{Pb}(\text{OH})_3)^-$
 Обнару-
 жение
 Pb^{2+}

Раст-
 вор:
 Mn^{2+}
 Обна-
 руже-
 ние
 Mn^{2+}

Осадок:
 SrSO_4
 Осадок:
 CaC_2O_4

Раствор:
 Ca^{2+} , Mg^{2+}
 Действие
 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Раствор:
 Mg^{2+}
 Обнару-
 жение
 Mg^{2+}

ние Zn^{2+} . К порции раствора VII (3—4 капли) прибавляют при перемешивании 30%-ный раствор NaOH или 1 М раствор Na_2CO_3 и нагревают. Осадок VIII центрифугируют, проверяют полноту осаждения и отделяют от раствора VIII. Состав осадка VIII: $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$. Состав раствора VIII: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$. В растворе VIII обнаруживают только Zn^{2+} . Для этой цели порцию раствора (2—3 капли) подкисляют 2 М раствором CH_3COOH до кислой реакции и проводят

фосфатно-аммиачным методом

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+}

Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}

Раствор II: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 Действие 2 М H_2SO_4 , 2М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Осадок VII: HgS ,
 Cu_2S , S
 Действие HNO_3

Осадок:
 HgS , S
 Действие
 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$

Раствор:
 Cu^{2+}
 Обнаруже-
 ние Cu^{2+}

Раствор:
 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$
 Обнаруже-
 ние Hg^{2+}

Раствор VII: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Co^{2+} ,
 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}
 Действие 30%-ного NaOH или насыщенного
 Na_2CO_3

Осадок VIII: $\text{Co}(\text{OH})_2$,
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$
 Действие 2 М H_2SO_4

Раствор IX: Co^{2+} , Ni^{2+} ,
 Cd^{2+}
 Действие Na_2S , HCl
 (рН 0,5—1)

Осадок
 CdS

Раствор Co^{2+} , Ni^{2+}
 Дробное обнару-
 жение Co^{2+} , Ni^{2+}

Раствор VIII:
 K^+ , Na^+ , NH_4^+ ,
 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
 Действие
 CH_3COOH

Раствор X: K^+ ,
 Na^+ , NH_4^+ , Zn^{2+}
 Обнаружение Zn^{2+}

Осадок I: PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2
 Действие горячей H_2O

Осадок: AgCl , Hg_2Cl_2
 Действие 25%-го раствора NH_3

Раствор: Pb^{2+}
 Обнаружение Pb^{2+}

Осадок: Hg^0 , $[\text{NH}_2\text{Hg}]^+\text{Cl}$
 Действие 0,5 М HCl , Br_2

Раствор: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 Обнаружение Ag^+

Раствор Hg^{2+}
 Обнаружение Hg^{2+}

микрорекристаллоскопическую реакцию или реакцию с дити-
 зоном (см. с. 87, 91).

Отделение и обнаружение Cd^{2+} . Осадок VIII
 растворяют при перемешивании в 2 М растворе H_2SO_4 . К пор-
 ции сернокислого раствора (2—3 капли) добавляют 1—2
 капли раствора Na_2S (раствор должен оставаться кислым)

и затем по каплям 2 М раствор NH_3 . При pH 0,5—1 в присутствии Cd^{2+} образуется желтый осадок CdS .

После центрифугирования и отделения CdS в растворе остаются Co^{2+} и Ni^{2+} .

Обнаружение Co^{2+} и Ni^{2+} . В дополнение к дробным реакциям обнаружения Ni^{2+} и Co^{2+} в исходной анализируемой смеси здесь можно провести в отдельных порциях раствора проверочные реакции на Ni^{2+} с диметилглиоксимом и Co^{2+} с роданидом аммония (см. с. 80, 91).

Схема разделения катионов фосфатно-аммиачным методом приведена в табл. 11.

МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ

Анализ смеси анионов основан на их аналитической классификации (табл. 12), т. е. на различной растворимости бариевых и серебряных солей соответствующих кислот. Большинство анионов можно обнаружить дробным путем. Однако некоторые из них для своего обнаружения требуют выполнения систематического анализа. Раствор, который анализируется на анионы, не должен содержать никаких катионов, кроме K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Все остальные катионы, если они присутствовали в исходной смеси, должны быть удалены кипячением с насыщенным раствором карбоната натрия. Такую «содовую вытяжку» готовят для обнаружения анионов (кроме CO_3^{2-}) при анализе различных твердых образцов. Здесь будет рассмотрен метод анализа раствора, содержащего некоторые из анионов трех аналитических групп: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , Cl^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , где все катионы, кроме K^+ , Na^+ и NH_4^+ , отсутствуют.

Выполнение анализа

Предварительные испытания.

1. Определение pH раствора. Если среда щелочная, то возможно присутствие всех анионов. Если среда кислая ($\text{pH} \leq 2$), то в растворе не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот, т. е. CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , и не могут сосуществовать одновременно I^- и NO_2^- .

2. Проба на присутствие анионов-восстановителей (SO_3^{2-} , I^-). К порции исследуемого раствора (2—3 капли) добавляют каплю 2 М раствора NaOH , 1—2 капли разбавленного раствора KMnO_4 (светло-розового цвета) и нагревают на бане. В присутствии восстановителей выделяется бурый осадок $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. Проба на присутствие анионово-окислителей (NO_2^-). К порции подкисленного 2 М H_2SO_4 исследуемого раствора (2—3 капли) добавляют 2—3 капли хлороформа или бензола, 1—2 капли 0,5 М KI и содержимое про-

Таблица 12

Классификация анионов

Номер группы	Анионы	Групповой реагент	Краткая характеристика соединений
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_2^- , BO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), SiO_4^{4-} , F^-	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе	соли бария малорастворимы в воде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_3^-	AgNO_3 в присутствии 2 М HNO_3	соли серебра малорастворимы в воде и разбавленной HNO_3 (Ag_2S растворяется в HNO_3 при нагревании)
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^-	группового реагента нет	соли бария и серебра растворимы в воде

бирки встряхивают. В присутствии окислителей слой органического растворителя окрашивается выделившимся I_2 в розово-фиолетовый цвет.

Примечание. При одновременном присутствии анионов-окислителей и анионов-восстановителей в исследуемом растворе отрицательные результаты, полученные по пробам (2) и (3), требуют дополнительной проверки в систематическом ходе анализа.

4. Проба на совместное присутствие анионов I^- и NO_2^- . К пробе исходного раствора (2—3 капли) добавляют 1—2 капли свежеприготовленного крахмала и по каплям 2 М раствор CH_3COOH до кислой реакции. При одновременном присутствии I^- и NO_2^- раствор становится темносиним или черным от выделившегося йода.

Примечание. Если в анализируемом растворе одновременно присутствует и анион SO_3^{2-} , выделяющийся I_2 может обесцвечиваться под действием SO_3^{2-} , и отрицательный результат опыта также требует проверки в систематическом ходе анализа.

5. Проба на присутствие анионов летучих кислот (SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^-). К порции исследуемого раствора (3—4 капли) добавляют по каплям 2 М раствор H_2SO_4 до кислой реакции и нагревают на водяной бане. В присутствии SO_3^{2-} и CO_3^{2-} выделяется бесцветный газ; в присутствии NO_2^- — красно-бурый NO_2 с резким запахом.

Дробное обнаружение анионов: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- .

Обнаружение SO_4^{2-} . К порции исходного раствора (2—3 капли) добавляют 1—2 капли 0,25 М раствора BaCl_2 (или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). Систему центрифугируют, отделяют осадок и обрабатывают его 2—3 каплями 2 М раствора HCl . Если осадок не растворяется, то присутствует анион SO_4^{2-} .

Обнаружение CO_3^{2-} . Порцию исходного раствора помещают в специальную пробирку (см. с. 95), добавляют 1—2 капли 2 М раствора HNO_3 и наблюдают помутнение капли известковой воды от выделяющегося газа CO_2 .

Обнаружение PO_4^{3-} . К порции исходного раствора (2—3 капли) добавляют 2—3 капли 6 М раствора HNO_3 и кипятят на водяной бане для окисления мешающих реакции восстановителей. Затем добавляют 6—8 капель молибденового реагента. В присутствии аниона PO_4^{3-} выделяется желтый (не белый!) осадок.

Обнаружение BO_2^- . Порцию исходного раствора (3—4 капли) выпаривают в фарфоровой чашке на песочной бане под тягой, охлаждают и проводят реакцию образования борноэтилового эфира (см. с. 96).

Осаждение анионов I группы в виде бариевых солей

(см. табл. 13)

К порции раствора (2—3 капли), имеющего нейтральную или слабощелочную среду, добавляют по каплям 0,25 М раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. В присутствии анионов I группы образуется белый осадок. Если проба на присутствие анионов I группы дала положительный результат, то из исследуемого раствора осаждают анионы I группы¹. Для этого порцию раствора (1—2 мл), имеющего нейтральную или слабощелочную среду, обрабатывают 0,25 М раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, перемешивают и центрифугируют. Проверяют полноту осаждения, осадок отделяют и промывают холодной водой. Состав осадка I: BaSO_4 , BaSO_3 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$. Состав раствора I: Cl^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- .

Анализ осадка I. Все анионы этого осадка обнаруживаются в исходном растворе дробно. Здесь следует проверить только присутствие SO_3^{2-} , если дробная реакция его обнаружения дала отрицательный результат.

Обнаружение SO_3^{2-} . Порцию осадка в специальной пробирке (см. с. 93) обрабатывают 2—3 каплями 2 М раствора HCl и обнаруживают выделившийся SO_2 по реакции с KMnO_4 .

Осаждение анионов II группы в виде серебряных солей

К порции раствора I (2—3 капли) добавляют на холоду по каплям 0,1 М раствор AgNO_3 , подкисленный 2 М HNO_3 .

¹ Если из первой группы анионов присутствует только BO_2^- , то при действии $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ осадок может не выпасть.

Т а б л и ц а 13

Схема разделения анионов трех аналитических групп

Предварительные испытания. Дробное обнаружение SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , VO_2^-
 Действие 0,25 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при pH 7—9

<p>Осадок I: BaSO_4, BaSO_3, BaCO_3, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ Действие 2 М HCl</p>	<p>Раствор I: Cl^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^- Действие 0,1 М AgNO_3, 2М HNO_3</p>	<p>Раствор III: NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^- Обнаруже- ние NO_2^- и CH_3COO^-</p>
<p>Осадок II: BaSO_4 (не иссле- дуется)</p>	<p>Раствор II: H_3PO_4, HBO_2, $(\text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{CO}_3)$ Обнаружение SO_3^{2-}</p>	<p>Осадок III: AgCl, AgI Действие 2 М раствора NH_3</p>
	<p>Осадок IV: AgI Действие Zn^0, H_2SO_4</p>	<p>Раствор IV: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ Обнаруже- ние Cl^-</p>
	<p>Раствор V: I^- Обнаруже- ние I^-</p>	

Отдельная порция исходной смеси
 Действие насыщенного раствора Ag_2SO_4 pH 7—8

<p>Осадок: Ag_2SO_4, Ag_2SO_3, Ag_2CO_3, Ag_3PO_4, AgBO_2, AgCl, AgI (не исследуется)</p>	<p>Раствор: NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^- Действие твердого NH_4Cl, нагревание</p>
	<p>Раствор VII: NO_3^-, CH_3COO^- Обнаружение NO_3^-</p>

В присутствии анионов II группы выделяется осадок. Если проба на присутствие анионов II группы дала положительный результат, то из раствора I осаждают анионы II группы. Для этой цели к порции раствора I (1—2 мл) добавляют по каплям на холоду 0,1 М раствор AgNO_3 , - подкисленный 2 М HNO_3 . Систему перемешивают, центрифугируют, проверяют полноту осаждения, осадок отделяют и промывают дистиллированной водой. Состав осадка III: AgCl , AgI ; состав раствора III: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

Анализ осадка III. Обнаружение Cl^- . Осадок серебряных солей обрабатывают при перемешивании 2 М раствором NH_3 . При этом осадок AgCl растворяется, а AgI не растворяется ($\text{ПР}_{\text{AgCl}} > \text{ПР}_{\text{AgI}}$). Отделяют осадок от раствора. Состав осадка IV: AgI , состав раствора IV: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. В растворе IV проводят реакцию обнаружения Cl^- . Для этой цели к порции раствора IV (2—3 капли) добавляют по каплям при перемешивании 2 М раствор HNO_3 до кислой реак-

ции. При этом разрушается аммиачный комплекс серебра, и в присутствии аниона Cl^- в растворе выделяется белый аморфный осадок AgCl .

Обнаружение I^- проводится в том случае, если дробная реакция в исходном растворе дала отрицательный результат. К осадку IV добавляют 2—3 капли 1 М раствора H_2SO_4 , 1—2 кусочка гранулированного цинка и оставляют на 5—10 мин. После этого раствор отделяют от осадка центрифугированием, кипятят до прекращения выделения газа, охлаждают и проводят реакцию обнаружения I^- с хлорной водой или раствором KNO_2 .

Анализ раствора III. В отдельных порциях этого раствора проводят обнаружение NO_2^- и CH_3COO^- . Анион NO_3^- введен с групповыми реагентами $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 , поэтому его обнаруживают из отдельной порции исходной смеси.

Обнаружение NO_3^- . Для обнаружения NO_3^- используют порцию (1—2 мл) исходной смеси, в которой осаждают анионы I и II аналитических групп действием насыщенного раствора Ag_2SO_4 при pH 7—8. После центрифугирования и проверки полноты осаждения осадок отделяют (его не анализируют); в растворе могут присутствовать NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- . Перед обнаружением NO_3^- с помощью мочевины или хлористого аммония удаляют NO_2^- (если он был обнаружен при анализе раствора III). Для этой цели к порции (2—3 капли) исследуемого раствора анионов III группы добавляют, например, сухой хлористый аммоний до насыщения и нагревают ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$). После этого проводят реакцию обнаружения NO_3^- с сульфатом железа(III) или после восстановления металлическим алюминием с реагентом Несслера.

Схема разделения анионов представлена в табл. 13.

АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ

В качестве испытуемого объекта может быть представлена искусственная смесь соединений изученных катионов и анионов.

Ионы, включаемые в состав сухого вещества.

Катионы: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ .

Анионы: SO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , VO_2^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

1. Предварительные наблюдения. Прежде чем приступить к анализу испытуемого объекта, необходимо провести его визуальное изучение. Обращают внимание на окраску вещества и делают при этом некоторые заключения. Помещают немного вещества на предметное стекло и внимательно рассматривают под микроскопом. Нередко можно установить при этом неоднородность образца и получить приблизитель-

ное представление о вероятном числе составляющих компонентов. Наблюдают цвет, форму и величину частиц.

2. Предварительные испытания с отдельными небольшими порциями вещества дают полезные сведения при выборе рациональных методов переведения образца в раствор и анализа.

Окрашивание пламени и идентификация спектров испускания. Летучие соли ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} способны окрашивать пламя газовой горелки. Появление зеленой окраски характерно также для солей бора и меди; окрашивание пламени в бледно-голубой цвет — для летучих соединений свинца. Для наблюдений используют спектроскоп прямого зрения (см. табл. 5).

Образование газообразных продуктов и возгонов при прокаливании. Небольшое количество испытуемого вещества через воронку с длинным отростком помещают в специальную трубку для накаливания. Осторожно нагревают на пламени микрогорелки. При этом можно наблюдать следующие явления: выделение воды, появление белого или окрашенного налета за счет возгонки некоторых веществ, изменение окраски вещества и выделение летучих продуктов разложения.

а) Появление в трубке капель воды указывает на присутствие в испытуемом веществе соединений, содержащих кристаллизационную воду либо выделяющих воду при термическом разложении.

б) Появление белого налета указывает на присутствие в сухом образце солей аммония. Образование темного налета возможно при наличии в образце йодидов в присутствии окислителей.

в) У некоторых веществ с повышением температуры меняется способность поглощать свет. Например, ZnO из белого превращается в желтый.

г) Выделение летучих продуктов разложения характерно для карбонатов (выделяется CO_2), для нитратов и нитритов тяжелых металлов (NO_2), для йодидов в присутствии окислителей (I_2 , фиолетовые пары), для солей аммония (NH_3).

Действие кислот на сухой образец. а) При обработке образца 2 М раствором HCl или H_2SO_4 могут выделяться следующие газы: CO_2 , H_2S , NO_2 .

б) При обработке концентрированным раствором H_2SO_4 могут выделяться бесцветные и окрашенные газы. К бесцветным газам относятся: HCl , CO_2 , NO . К окрашенным — Cl_2 , I_2 , NO_2 .

Обнаружение NH_4^+ , VO_2^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- . Указанные ионы рекомендуется обнаружить непосредственно из сухого образца.

а) NH_4^+ — в газовой камере.

б) VO_2^- — по реакции образования борнометилового эфира, который окрашивает пламя газовой горелки в зеленый цвет.

в) CO_3^{2-} — по помутнению баритовой воды после разложения образца кислотой в приборе для обнаружения газообразных продуктов.

г) CH_3COO^- — по характерному запаху уксуса, появляющемуся при растирании образца в ступке с сухой солью KHSO_4 . Реакции мешает выделение других газообразных веществ с резким запахом.

3. Переведение сухого вещества в растворимое состояние.

Растворение испытуемого образца рекомендуется проводить методом отдельных вытяжек. Для этого часть вещества обрабатывают последовательно водой, 2 М раствором CH_3COOH , 2 М раствором HCl , концентрированным раствором HCl , концентрированным раствором HNO_3 , 30%-ным раствором NaOH , 25%-ным раствором NH_3 , цинком в среде H_2SO_4 и насыщенным раствором Na_2CO_3 .

Переведение в раствор и анализ компонентов, растворимых в воде. Пробу обрабатывают при нагревании и перемешивании водой. При неполном растворении центрифугируют, осадок отделяют от раствора. Выпаривают на предметном стекле 1—2 капли центрифугата, чтобы установить по появлению налета на стекле, произошло ли растворение части испытуемого образца. Растворение в воде продолжают до тех пор, пока не убедятся в полном извлечении растворимой в воде фракции испытуемого вещества. Полученную водяную вытяжку упаривают до небольшого объема и анализируют на катионы и анионы.

Проводят все необходимые предварительные испытания. В зависимости от тех или иных заключений выбирают наиболее рациональный ход анализа катионов. При этом можно использовать:

а) дробный метод анализа для обнаружения катионов: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} .

б) систематические методы: кислотно-щелочной, сульфидно-щелочной, аммиачно-фосфатный (см. табл. 7, 9, 11).

в) экстракционные и хроматографические методы.

Обнаружение анионов проводят после предварительного осаждения карбонатов и гидроксидов, нерастворимых в воде.

Переведение в раствор и анализ компонентов, растворимых в CH_3COOH . Нерастворимый в воде остаток обрабатывают 2 М раствором CH_3COOH и нагревают. При этом в раствор переходят все карбонаты и фосфаты двухзарядных ионов металлов и некоторые оксиды (MgO , ZnO).

В полученном растворе обнаружение катионов проводят обычным образом, выполнив предварительно все возможные реакции. Из анионов обнаруживают PO_4^{3-} -ион.

Переведение в раствор и анализ компонентов, растворимых в HCl. а) Нерастворимый в CH_3COOH остаток обрабатывают 2 М раствором HCl при нагревании. При этом растворяются сульфиды: FeS, ZnS, MnS, оксиды: FeO, Fe_2O_3 , ZnO, NiO, CoO, PbO переходит в PbCl_2 . Растворяются основные соли Fe^{3+} , Cr^{3+} , образовавшиеся ранее при обработке водой. Частично растворяются CuO, CaSO_4 . Полученный раствор отдельно не анализируют.

б) Нерастворимый в 2 М растворе HCl остаток обрабатывают концентрированным раствором HCl при нагревании. При этом растворяются оксиды: Cr_2O_3 , CuO, MnO_2 , PbO_2 ; частично переходят в раствор AgCl , PbCl_2 .

Переведение в раствор и анализ компонентов, растворимых в HNO_3 . Если остаток после предыдущих вытяжек не окрашен в темный цвет, то обработку азотной кислотой не проводят. Окрашенный же остаток обрабатывают концентрированным раствором HNO_3 при нагревании. При этом растворяется CuS. Азотнокислый раствор упаривают досуха, остаток обрабатывают водой, отделяют серу. В полученном растворе обнаруживают ион SO_4^{2-} , присутствие которого подтверждает наличие в образце сульфида. В случае положительной реакции на SO_4^{2-} можно сделать проверочные реакции на Cu^{2+} или присоединить данный раствор к предыдущей вытяжке (HCl).

Анализ вещества, нерастворимого в кислотах. а) Часть оставшегося после обработки кислотами остатка обрабатывают при нагревании 30%-ным раствором NaOH. В раствор переходит PbSO_4 . Полученный раствор подкисляют CH_3COOH и обнаруживают ионы Pb^{2+} и SO_4^{2-} .

б) Другую часть остатка обрабатывают 25%-ным раствором NH_3 для растворения AgCl . В полученном аммиачном растворе подтверждают присутствие ионов Ag^+ и Cl^- добавлением к раствору HNO_3 до кислой реакции — по образованию осадка или мути AgCl .

в) Часть осадка после щелочной вытяжки обрабатывают цинком в сернокислой среде. При этом в раствор переходят ионы Cl^- , I^- . В осадке образуется металлическое Ag.

г) Оставшийся осадок BaSO_4 , SrSO_4 , (CaSO_4) обрабатывают при нагревании и непрерывном перемешивании в течение нескольких минут насыщенным раствором Na_2CO_3 (можно добавить, кроме этого, и сухую соль Na_2CO_3), центрифугируют. В центрифугате обнаруживают ион SO_4^{2-} . Осадок тщательно промывают водой и растворяют при нагревании в 30%-ном растворе CH_3COOH . В полученном растворе обнаруживают катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , (Ca^{2+}).

4. Анализ испытуемого вещества на анионы. Обнаружение ряда анионов выполняется предварительными испытаниями попутно с обнаружением катионов в отдельных вытяжках.

ках. Многие заключения об отсутствии тех или иных анионов можно сделать на основании растворимости солей обнаруженных катионов. Поэтому обычно сначала проводят обнаружение катионов, а затем анионов.

Для анализа вещества на анионы необходимо соответствующим образом подготовить раствор; из раствора должны быть удалены все катионы за исключением Na^+ и K^+ . Это достигается кипячением части сухого испытуемого образца с насыщенным раствором Na_2CO_3 . Выполняют анализ анионов согласно схеме в табл. 13.

ГЛАВА 2

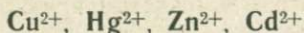
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 1. Экстракционный метод

При разделении катионов применяют ограниченное число реагентов, увеличивая избирательность экстракции регулированием рН водной фазы и маскированием отдельных ионов. Экстракцию проводят в делительных воронках. После добавления к испытуемому раствору всех реагентов и экстрагента делительную воронку закрывают стеклянной пробкой и, придерживая пробку указательным пальцем, взбалтывают или плавно переворачивают воронку в течение нескольких минут. После расслаивания фазы разделяют. Если водную фазу используют для дальнейшей экстракции, она должна находиться в делительной воронке (если водная фаза — нижний слой, ее сливают через кран в другую воронку, если — верхний, то сливают органическую фазу, а водную оставляют в той же воронке).

При экстракции к органической фазе в делительную воронку добавляют необходимый водный раствор и далее поступают аналогично тому, как это делали при экстракции.

Для анализа экстракционным методом предлагается комбинация из нескольких катионов.



Прежде чем приступить к разделению катионов, предварительно обнаруживают Cu^{2+} диэтилдитиокарбаминатом натрия (ДЭДТК натрия). Для отделения Cu^{2+} из кислого раствора применяют ацетилацетон. Разделение и обнаружение Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} выполняют с помощью дитизона, используя различие экстракции их дитизонатов в зависимости от рН и маскирование. Hg^{2+} экстрагируют при рН 1—2, а Zn^{2+} и Cd^{2+}

разделяют в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, предотвращающего экстракцию кадмия.

Выполнение анализа

Предварительное обнаружение Cu^{2+} . К нескольким каплям испытуемого раствора добавляют 2—3 капли 2 М раствора HCl , несколько капель 1%-ного раствора ДЭДТК натрия и CHCl_3 . Встряхивают 1 мин. В присутствии Cu^{2+} органическая фаза окрашивается в коричнево-желтый цвет.

Отделение и обнаружение Cu^{2+} . К испытуемому раствору добавляют 2 М раствора HNO_3 до pH 1—2 и 1 мл ацетилацетона, встряхивают 1 мин. После расслаивания фазы разделяют. К водной фазе добавляют еще 0,5 мл ацетилацетона, встряхивают 1 мин и снова фазы разделяют. К органической фазе добавляют несколько капель 1%-ного раствора ДЭДТК натрия и CHCl_3 , встряхивают. В присутствии Cu^{2+} органический слой окрашивается в коричнево-желтый цвет.

Отделение и обнаружение Hg^{2+} . К водной фазе (в. ф. 1) при pH 1—2 добавляют раствор дитизона в CCl_4 и встряхивают 3 мин, фазы разделяют. Водную фазу (в. ф. 2) оставляют в делительной воронке. Оранжевая окраска органической фазы свидетельствует о наличии Hg^{2+} . Для проверки органическую фазу промывают водой, реэкстрагируют ртуть 1—1,5 мл 1 М раствора KI с добавлением 3—4 капель 2 М раствора H_2SO_4 . Энергично встряхивают, фазы разделяют. К реэкстракту добавляют 2 М раствор NH_3 до pH 8 и экстрагируют раствором дитизона в CCl_4 . В присутствии Hg^{2+} органическая фаза окрашивается в оранжевый цвет.

Отделение и обнаружение Zn^{2+} . К водной фазе (в. ф. 2) добавляют сухую соль CH_3COONa до pH 4—5, затем сухую соль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (половину шпателя) и экстрагируют раствором дитизона в CCl_4 в течение 3 мин. Дитизонат цинка экстрагируется, а кадмий остается в водной фазе (в. ф. 3). В присутствии Zn^{2+} органический слой окрашивается в красный цвет.

Обнаружение Cd^{2+} . К водной фазе (в. ф. 3) добавляют 2 М раствор NH_3 до pH 8 и экстрагируют раствором дитизона в CCl_4 . В присутствии Cd^{2+} органическая фаза окрашивается в красный цвет.

Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

Co^{2+} и Ni^{2+} обнаруживают дробным методом. Для отделения Cu^{2+} применяют ацетилацетон, а для обнаружения — ДЭДТК натрия, который служит также для группового выделения Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} при pH 2—3. После реэкстракции Cd^{2+} обнаруживают дитизоном.

Выполнение анализа

Предварительное обнаружение Co^{2+} и Ni^{2+} .
а) К 1—2 каплям испытуемого раствора в пробирке добавляют немного сухой соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, несколько крупинок NH_4F и сухую соль NH_4NCS . Экстрагируют изоамиловым спиртом. В присутствии Co^{2+} органический слой окрашивается в синий цвет.

б) К 1—2 каплям испытуемого раствора добавляют 1—2 капли 20%-ного раствора $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 1—2 капли 10%-ного раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и раствор NH_3 до pH 9. Экстрагируют насыщенным раствором диметилглиоксима в CHCl_3 . В присутствии Ni^{2+} органический слой окрашивается в желтый цвет.

Отделение и обнаружение Cu^{2+} . В испытуемом растворе создают 2 М раствором HNO_3 pH 1—2 и экстрагируют медь в течение 1 мин 1 мл ацетилацетона. После расслоения фазы разделяют и к водной фазе добавляют еще 0,5 мл ацетилацетона, встряхивают 1 мин, фазы разделяют. В водной фазе (в. ф. 1) находятся Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Экстракты, содержащие ацетилацетонат меди, объединяют. Добавляют несколько капель 1%-ного раствора ДЭДТК натрия и CHCl_3 . В присутствии Cu^{2+} — органический слой коричнево-желтого цвета.

Экстрагирование кобальта, никеля, кадмия. К водной фазе (в. ф. 1) при pH 2—3 добавляют 1%-ный раствор ДЭДТК натрия до прекращения образования осадка и 1—2 мл CHCl_3 . Встряхивают 1 мин, фазы разделяют. В экстракте находятся диэтилдитиокарбаминаты кобальта, никеля, кадмия (о. ф. 1). Экстракт окрашен в зеленый или зелено-желтый цвет, если присутствуют Co^{2+} и Ni^{2+} .

Отделение и обнаружение Cd^{2+} . Для реэкстракции кадмия готовят следующий раствор: к 1—1,5 мл 1 М раствора NaCl добавляют половину шпателя сухой соли NaCl и 7—8 капель 2 М раствора HCl . Этот раствор добавляют к о. ф. 1 и встряхивают 1—2 мин. В реэкстракте находится кадмий в виде хлоридного комплекса. К нему добавляют 2 М раствор NH_3 до pH 8, несколько капель дитизона в CCl_4 и встряхивают. Красный цвет органической фазы свидетельствует о присутствии Cd^{2+} .

§ 2. Хроматографические методы

Бумажная хроматография

Метод основан на различии R_f разделяемых ионов:

$$R_f = \frac{l}{L},$$

где l — смещение зоны данного компонента; L — смещение фронта подвижной фазы (рис. 12).

В определенных экспериментальных условиях для системы растворителей HCl—ацетон (8% концентрированной HCl, 5% H₂O, 87% ацетона) установлены значения R_f для ряда катионов (табл. 14). Разделение двух катионов практически возможно, если $R'_f - R''_f \geq 0,1$.

Следовательно, в верхней зоне восходящей хроматограммы будут находиться Fe(III), Cd(II), Zn(II), которые нельзя разделить в данной подвижной фазе. Затем также практически в одной

Таблица 14

Значения R_f некоторых катионов

Катион	R_f	Катион	R_f
Cr ³⁺	0,02	Pb ²⁺	0,70
Ni ²⁺	0,13	Cu ²⁺	0,77
Al ³⁺	0,15	Zn ²⁺	0,94
Mn ²⁺	0,25	Cd ²⁺	1,0
Co ²⁺	0,54	Fe ³⁺	1,0

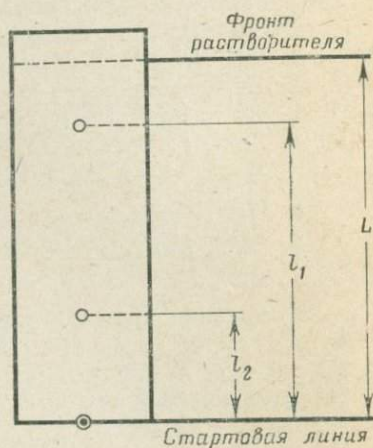


Рис. 12. Схема хроматограммы

зоне расположены Cu(II) и Pb(II), далее Co(II) и несколько ниже — Mn(II); Al(III) и Ni(II) — непосредственно над пятном, образующимся при нанесении на бумагу исследуемого раствора, и практически в самом пятне — Cr(III).

Если величины R_f не известны, то предварительно определяют положение зон разделяемых ионов. Для этой цели готовят индивидуальные хроматограммы для каждого иона описанным ниже способом.

Эффективность бумажной хроматографии зависит также от избирательности и чувствительности реакций, используемых для обнаружения разделяемых компонентов.

По технике выполнения хроматография на бумаге чрезвычайно проста. В указаниях к выполнению работы рассмотрен метод получения и анализа восходящей одномерной хроматограммы.

Аппаратура. Разделение проводят в закрытых камерах. Для этого используют цилиндры с притертыми крышками, к которым крепятся с помощью крючка полосы бумаги определенных размеров (например, шириной 2 см, длиной ~ 20 см). Подвижная фаза (система растворителей) должна быть вне-

сена в камеру заранее для насыщения атмосферы камеры парами растворителя (высота органической фазы 0,5—1 см).

Приготовление раствора для контрольной или учебной работы. В пробирку вносят по 1 капле каждого раствора хлоридов соответствующих катионов. Pb^{2+} вводят в виде раствора нитрата. Испытуемый раствор должен содержать 2—3 катиона (из предлагаемых ниже комбинаций). Если при смешении исходных растворов образуется осадок, его можно растворить в капле 6 М раствора HCl.

Рекомендуются следующие комбинации катионов:

1. Al^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} ;
2. Cr^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} ;
3. Cr^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ;
4. Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ;
5. Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ;
6. Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ;
7. Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ;
8. Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

Получение хроматограммы. На расстоянии 2 см от края бумажной полосы карандашом проводят стартовую линию, на которой намечают размер пятна (кружок, $d=2-3$ мм). Капилляром в центр кружка наносят каплю испытуемого раствора так, чтобы пятно не расплывалось за пределы намеченного кружка (*капилляр прижать к бумаге, а не капать*). Чем меньше размер пятна, тем более четкой получится хроматограмма. Подсушивают пятно над песочной баней и повторяют операцию 2—3 раза. Опускают в камеру полосу бумаги с нанесенным пятном испытуемого раствора так, чтобы она погружалась в растворитель не более, чем на 0,5 см. Бумага не должна касаться стенок цилиндра. Можно подготовить и одновременно опустить в камеру несколько бумажных полос при условии, что они не будут касаться друг друга и стенок камеры. Закрывают камеру крышкой. Время хроматографирования — примерно 2 ч. Расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя должно быть не менее 10 см. По истечении положенного времени хроматограмму вынимают из камеры и тщательно высушивают над песочной баней. Измеряют высоту подъема фронта растворителя L . Рассчитывают высоту подъема каждого катиона из заданной комбинации: $l=R_f/L$, где R_f — табличное значение или экспериментально найденное по индивидуальным хроматограммам.

Проявляют хроматограмму, пользуясь соответствующими реагентами-проявителями (табл. 15). Для этой цели капилляром с реагентом прикасаются только к участку хроматограммы, где расположена зона каждого катиона, т. е. на высоте l , расходуя при этом 1—2 капли реагента. Доказательством присутствия того или иного катиона в испытуемом ра-

створе являются: 1) расположение зоны в соответствии с величиной R_f ;

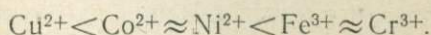
Таблица 15
Проявление хроматограммы

Катион	Реагенты	Цвет зоны
Cr^{3+}	смесь 2 М NaOH и 3%-й H_2O_2 (1:1), бензидин	синий
Ni^{2+}	диметилглиоксим, пары NH_3	красный
Al^{3+}	ализариновый красный, пары NH_3	розовый
Mn^{2+}	пары NH_3 , бензидин	синий
Co^{2+}	насыщенный раствор NH_4NCS , несколько кристаллов сухого NH_4NCS , ацетон	синий
Pb^{2+}	KI	желтый
Cu^{2+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	буро-красный
Zn^{2+}	дитизон в CCl_4	красный
Cd^{2+}	Na_2S	желтый

2) характерная окраска пятна при проявлении данного катиона на хроматограмме.

Ионообменная хроматография

Разделение и обнаружение катионов. Метод основан на различной сорбируемости катионов в соответствии с их сорбционным рядом:



В качестве катионообменника можно использовать специально приготовленный оксид алюминия. Если через колонку, заполненную им, пропустить испытуемый раствор, содержащий несколько катионов, то они поглощаются сорбентом в разной степени и занимают в колонке различные положения. В нижней части располагаются катионы с меньшей сорбирующей способностью, в верхней — с большей. Если катионы окрашены, а катионообменник белого цвета, то в колонке образуются окрашенные зоны.

Приготовление раствора для контрольной или учебной работы. Смешивают в равных объемах (по 1 мл) растворы следующих солей:

1. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$;
2. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; FeCl_3 ;

3. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
4. NiCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
5. NiCl_2 , FeCl_3 ;
6. FeCl_3 , CuSO_4 ;
7. FeCl_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 .

Получение хроматограммы. В колонку, наполненную катионообменным оксидом алюминия, вносят 1 мл испытуемого раствора. Пропускают через колонку. Как только верхний уровень раствора достигнет уровня сорбента, прибавляют в колонку 1 мл дистиллированной воды, которую также пропускают через его слой. Наблюдают появление окрашенных зон отдельных катионов.

Отделение PO_4^{3-} -иона от катионов. Сущность метода состоит в пропускании испытуемого раствора через колонку с катионообменником; при этом происходит поглощение катионов, в то время как PO_4^{3-} -ионы остаются в растворе. Для вытеснения раствора, содержащего PO_4^{3-} -ионы из пор сорбента, последний промывают водой. Затем обрабатывают кислотой для элюирования катионов.

Общие указания к методике. 1. Испытуемый раствор должен иметь возможно максимальное значение pH, но не содержать при этом осадка основных солей. Если испытуемый раствор содержит осадок, его растворяют в минимальном количестве 2 М раствора HCl, избыток которой удаляют несколькими каплями разбавленного раствора NH_3 . Если испытуемый раствор достаточно кислый, к нему добавляют по каплям раствор NH_3 до появления слабой мути, которую растворяют в 1—2 каплях 2 М раствора HCl.

2. В процессе хроматографирования обращают внимание на хороший контакт катионообменника с раствором. Сорбент всегда должен быть покрыт раствором или водой.

3. Испытуемый и регенерирующий растворы, а также воду необходимо прибавлять в колонку небольшими порциями, спуская каждый раз уровень жидкости до уровня сорбента.

4. После удаления ионов PO_4^{3-} катионообменник должен быть регенерирован, т. е. полностью отмыт от катионов раствором HCl и затем водой до отрицательной реакции на Cl^- .

Методика отделения. В колонку загружают катионообменник КУ-2 так, чтобы он полностью был покрыт водой. В испытуемом растворе создают необходимую кислотность раствора (см. указание 1), разбавляют раствор до 30 мл и пропускают через колонку со скоростью 1—2 капли в секунду. В вытекающем растворе проверяют полноту сорбции катионов с помощью насыщенного раствора Na_2CO_3 . Если катионы сорбированы неполностью, то снова в растворе создают требуемую кислотность и пропускают его еще раз через колонку. Затем катионообменник промывают водой до отрицательной реакции на ион PO_4^{3-} . После этого в колонку добавляют

5—10 мл 4 М раствора HCl, пропуская его со скоростью 1—2 капли в секунду. Кислоту пропускают через катионообменник дважды.

Перед обнаружением катионов полученный раствор упаривают до 1—2 мл.

Примечание. Катионы NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} обнаруживают предварительно перед удалением PO_4^{3-} -ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., «Химия», 1973.
2. Алимарин И. П., Фадеева В. И., Дорохова Е. Н. Демонстрационный эксперимент по общему курсу аналитической химии. М., «Химия», 1974.
3. Мурашова В. И., Тананаева А. Н., Ховякова Р. Ф. Качественный химический дробный анализ. М., «Химия», 1976.
4. Бессероводородные методы полумикроанализа. Под общ. ред. проф. А. П. Крешкова. М., «Высшая школа», 1971.
5. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1978.
6. Тарасевич Н. И., Семенов К. А., Хлыстова А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., Изд-во Моск. ун-та, 1973.
7. Белявская Т. А., Большова Т. А. Хроматографический анализ неорганических веществ. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970.
8. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1963.
9. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М., «Химия», 1971.
10. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М., «Мир», 1978.
11. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Л., «Химия», 1978.
12. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. М., «Химия», 1978.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Теоретическая часть</i>	6
Введение	6
Глава 1. Основы химических методов обнаружения и разделения элементов	7
Аналитические реакции	7
Химическое равновесие	10
§ 1. Гомогенное равновесие	13
Кислотно-основное равновесие	13
§ 2. Гетерогенное равновесие	17
Равновесие в системе раствор — осадок	17
§ 3. Окислительно-восстановительное равновесие	21
§ 4. Равновесие процесса комплексообразования с неорганическими и органическими лигандами	25
Глава 2. Основы физических и физико-химических методов обнаружения, разделения и концентрирования элементов	31
Спектральные (оптические) методы обнаружения элементов	31
Экстракционный и хроматографические методы обнаружения, разделения и концентрирования элементов	36
§ 1. Экстракция	36
§ 2. Хроматография	45
<i>Практическая часть</i>	51
Введение	51
<i>Методы обнаружения элементов</i>	51
Глава 1. Химические методы	52
§ 1. Техника выполнения основных операций	52
§ 2. Аналитические реакции катионов <i>s</i> -элементов	57
§ 3. Аналитические реакции катионов <i>p</i> -элементов	64
§ 4. Аналитические реакции катионов <i>d</i> -элементов	73
§ 5. Аналитические реакции анионов	90
Глава 2. Физические методы	103
§ 1. Эмиссионный спектральный метод	103
§ 2. Люминесцентный метод	105
<i>Методы разделения элементов</i>	109
Глава 1. Химические методы	109
Методы разделения катионов	109
Дробный метод	109
Систематические методы	112
§ 1. Карбонатный метод	112
§ 2. Кислотно-щелочной метод	113
§ 3. Сульфидно-щелочной метод	120
§ 4. Фосфатно-аммиачный метод	126
Метод разделения анионов	132
Анализ твердых образцов	136
Глава 2. Физико-химические методы	140
§ 1 Экстракционный метод	140
§ 2. Хроматографические методы	142
Литература	148

Нина Николаевна Ушакова
Елена Ростиславовна Николаева
Светлана Александровна Моросанова

ПОСОБИЕ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Заведующая редакцией
Н. М. Глазкова

Редактор
Л. И. Чиркова

Художественный редактор
Ю. М. Добрянская

Технический редактор
Е. Д. Захарова

Корректоры М. И. Эльмус, М. С. Клочкова

Тематический план 1981 г. № 138
ИБ № 1081

Сдано в набор 17.12.80. Подписано к печати 23.09.81. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага тип. № 3. Усл.-печ. л. 9,5. Уч.-изд. л. 8,89. Изд. № 1233. Зак. № 746.
Тираж 12000 экз. Цена 45 коп.

Издательство
Московского университета
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография № 8 Управления издательств, полиграфии и книжной торговли
Мосгорисполкома, Москва, Товарищеская ул., 4

В издательстве
Московского
университета
в 1982 г.
выходит книга

**ЩУКИН Е. Д., ПЕРЦОВ А. В., АМЕЛИНА Е. А.
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

В учебнике изложены основные разделы коллоидной химии: учение о поверхностных явлениях, свойствах адсорбционных слоев, получении и свойствах дисперсии систем, их устойчивости и стабилизации, структурообразовании в таких системах. В книге нашли отражение и такие направления коллоидной химии, как механизм действия поверхностно-активных веществ, лиофильность дисперсных систем и самопроизвольное диспергирование, а также новое направление в науке о дисперсных системах и поверхностных явлениях — физико-химической механике.

Для студентов химических факультетов университетов и вузов.

В издательстве
Московского
университета
в 1982 г.
выходит книга

НОВОЕ В БИООРГАНИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

Под ред. К. Мартинека

В монографии проанализированы с физико-химических позиций связи между ферментативным (биологическим) и гомогенным (химическим) катализом и подчеркивается общность их механизмов. Наряду с теоретическими аспектами освещено современное состояние и перспективы применения ферментов, особенно в иммобилизованном виде, в органическом синтезе, химическом анализе (биолюминесцентный метод), медицине и химической технологии.

Книга предназначена для научных и научно-технических работников, интересующихся проблемами кинетики и катализа, а также может быть использована студентами, аспирантами и преподавателями химических и биологических специальностей.

Цена 45 коп.

3643

