

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ

1.1. Аналитические классификации анионов

В форме анионов существуют обычно *p*-элементы IV–VII групп 2, 3, 4 и, реже, 5 и 6 периодов периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В виде анионов в растворе могут быть бор – элемент III группы 2 периода и ионы *d*-элементов в их высших степенях окисления. Для элементов с переменной степенью окисления характерно образование нескольких анионов с различными свойствами (Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^-). Большинство *p*-элементов образуют анионы кислородсодержащих кислот: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , и только для *p*-элементов главных подгрупп VI и VII групп характерно образование анионов бескислородных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Аналитические классификации анионов основаны на их окислительно-восстановительных свойствах, способности образовывать с катионами малорастворимые соединения, на реакциях взаимодействия некоторых анионов с кислотами с выделением газообразных продуктов. В отличие от катионов, общепринятой классификации анионов, учитывающей все эти свойства, не существует.

По классификации, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра, анионы делят на три аналитические группы (табл. 3.1). По окислительно-восстановительным свойствам анионы также обычно делят на три группы (табл. 3.2). По этой классификации групповыми реагентами являются окислители или восстановители, у которых одна из форм окрашена.

Классификация анионов по летучести и прочности свободных кислот основана на использовании в ходе анализа реакций взаимодействия солей с различными кислотами. Некоторые анионы при подкислении образуют летучие ангидриды (CO_2 , SO_2 , NO). При действии H_2SO_4 на кристаллические соли при нагревании начинают в заметной степени улетучиваться HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2S . Концентрированная H_2SO_4 при нагревании проявляет окислительные свойства и окисляет HBr и HI до свободных галогенов Br_2 и I_2 .

Таблица 3.1.

Классификация анионов, основанная на реакциях осаждения

Группа	Анионы	Групповой признак	Групповой реагент
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , F^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Соли бария и серебра не растворимы в воде, но растворимы в HNO_3 , HCl (за исключением BaSO_4).	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
II	S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , IO_3^- , BrO_3^-	Соли бария растворимы, а соли серебра нерастворимы в воде и разбавленной HNO_3 (кроме BrO_3^-).	AgNO_3 в присутствии 2 М HNO_3
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Соли бария и серебра	Отсутствует

	MnO ₄ ⁻ и др.	растворимы в воде	
--	-------------------------------------	-------------------	--

Примечание: выделены анионы, изучаемые в лабораторном практикуме и включенные в состав солей в контрольных смесях веществ.

В практике анализа чаще используют классификацию анионов, основанную на осаждении их солями бария и серебра. Однако групповые реагенты на анионы, в отличие от групповых реагентов на катионы, чаще используют для проверки присутствия групп. В случае отрицательной реакции с групповым реагентом можно не проводить реакции обнаружения отдельных анионов данной группы. Систематический анализ применяют для обнаружения только некоторых анионов, так как разделение анионов на аналитические группы неполное и многократная обработка пробы различными реактивами приводит к загрязнению ее примесями.

Характерной особенностью качественного анализа анионов является система предварительных испытаний (дробного анализа) с использованием различных окислительно-восстановительных (для анионов I и II групп табл. 3.2), кислотно-основных реакций, в том числе сопровождающихся выделением газообразных продуктов.

В лабораторный практикум включены анионы, выделенные в табл. 3.1. Эти анионы образуют со щелочными металлами и аммонием растворимые в воде соли, и в водном растворе бесцветны. Растворимыми в воде являются также все нитраты; большинство сульфатов (за исключением BaSO₄, SrSO₄, PbSO₄ и Hg₂SO₄), хлоридов, бромидов и иодидов (кроме галогенидов Pb²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺, Cu⁺, Bi³⁺).

Таблица 3.2.

Классификация анионов по их окислительно-восстановительным свойствам

Группа	Анионы	Групповой признак	Групповой реагент
I	NO ₂ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , BrO ₃ ⁻	<i>Окислители:</i> выделение свободного иода	KI + H ₂ SO ₄
	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻	<i>Окислители:</i> выделение MnCl ₆ ²⁻ бурого цвета	MnCl ₂ + HCl(конц.)
II	S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻ , AsO ₃ ³⁻	<i>Восстановители:</i> обесцвечивание раствора перманганата калия с образованием Mn ²⁺	KMnO ₄ + H ₂ SO ₄
	S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻	<i>Восстановители:</i> восстановление I ₂ до I ⁻ , исчезновение синей окраски	I ₂ в KI + H ₂ SO ₄ (крахмал)
III	SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CH ₃ COO ⁻ , SiO ₃ ²⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻ (BO ₂ ⁻)	Индифферентные	Отсутствует

Соли щелочных металлов, образованные слабыми кислотами, подвергаются гидролизу и имеют щелочную реакцию растворов, образованные сильными кислотами – не гидролизуются и имеют нейтральную реакцию. Для анионов устойчивых кислот характерны реакции осаждения. Анионы кислот,

неустойчивых в водном растворе ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-}), могут быть обнаружены с помощью реакций разложения, причем во избежание потерь некоторых анионов при действии кислот их обнаружение следует проводить на первых стадиях анализа.

Целый ряд реакций, используемых в качественном анализе катионов, может с изменением последовательности прибавления реагентов использоваться в целях обнаружения анионов. Реакции с органическими реагентами выходят за рамки данных методических указаний.

1.2. Качественные реакции анионов I группы

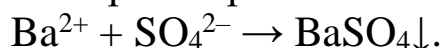
Раствор $BaCl_2$ с анионами I группы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} при pH 7–9 образует осадки белого цвета. Наиболее растворимым является BaS_2O_3 , поэтому $S_2O_3^{2-}$ осаждается ионами Ba^{2+} только из концентрированных растворов и не осаждается ионами Sr^{2+} . Осадки $BaCO_3$, $BaSO_3$, BaS_2O_3 растворяются в минеральных кислотах с выделением газов CO_2 и SO_2 , а растворение BaS_2O_3 сопровождается помутнением раствора вследствие выделения свободной серы. Осадки $Ba_3(PO_4)_2$ и $BaCO_3$ растворимы в уксусной кислоте при обычных условиях, а BaC_2O_4 – при кипячении.

Катионы Ag^+ также осаждают указанные анионы I группы из водных растворов, но осадки растворимы в азотнокислом растворе. Соли свинца этих анионов также малорастворимы в воде.

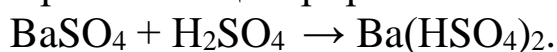
Из многочисленных аналитических реакций анионов предлагается выполнить основные реакции, необходимые для обнаружения анионов при совместном присутствии в смеси веществ.

Реакции обнаружения сульфат-иона, SO_4^{2-}

3.1.1. Хлорид бария с SO_4^{2-} образует белый кристаллический осадок $BaSO_4$, практически нерастворимый в кислотах:



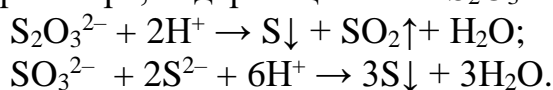
Осадок частично растворим в концентрированной H_2SO_4 :



Предел обнаружения 10 мкг.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора Na_2SO_4 , подкисленного несколькими каплями 2 М HCl , добавляют 1–2 капли раствора $BaCl_2$. Образуется белый осадок $BaSO_4$.

Реакцию с $BaCl_2$ можно сделать селективной для определения SO_4^{2-} после устранения мешающего влияния белого осадка серы, образующегося при подкислении раствора, содержащего ион $S_2O_3^{2-}$ или смесь ионов SO_3^{2-} и S^{2-} :



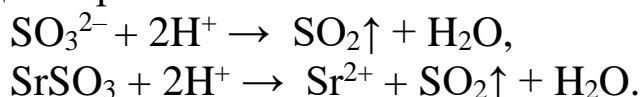
Для этого в испытуемый раствор предварительно следует добавить HCl (1:1), прокипятить с целью удаления SO_2 (и H_2S), белый осадок серы отфильтровать и только после этого добавлять $BaCl_2$.

Сульфат-ионы обнаруживают также микрокристаллоскопической

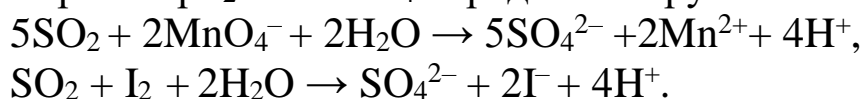
реакцией с солями кальция, по обесцвечиванию родизоната бария, по реакции с карбонатом бария и фенолфталеином в нейтральной среде и др.

Реакции обнаружения сульфит-иона, SO_3^{2-}

3.1.2. Минеральные кислоты разлагают сульфиты (как в водном растворе, так и при действии на соли) с выделением SO_2 , имеющего запах горячей серы:

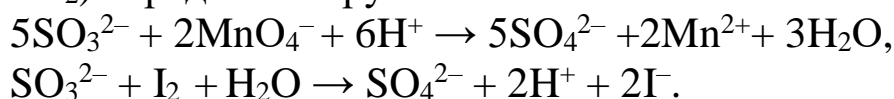


Разложение усиливается при нагревании и понижении pH среды. Выделяющийся SO_2 проявляет восстановительные свойства – обесцвечивает раствор I_2 и $KMnO_4$. Предел обнаружения 20 мкг.



Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора, содержащего SO_3^{2-} , прибавляют 2–3 капли 1 М раствора H_2SO_4 и 1–2 капли разбавленного раствора $KMnO_4$. После нагревания раствор $KMnO_4$ обесцвечивается. Вместо $KMnO_4$ можно использовать раствор I_2 , к которому добавлено несколько капель крахмала. Наблюдается исчезновение синей окраски.

3.1.3. Окислители ($KMnO_4$, I_2) окисляют в растворе ионы SO_3^{2-} до SO_4^{2-} (как и SO_2). Предел обнаружения 5 мкг.



Выполнение реакции. В пробирку помещают 1–2 капли раствора $KMnO_4$, добавляют 3–4 капли 1М раствора H_2SO_4 и по каплям раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания реакционной смеси. В другую пробирку помещают 1–2 капли раствора I_2 , 2–3 капли раствора крахмала и по каплям добавляют раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания реакционной смеси.

Для обнаружения сульфит-ионов используют также его способность восстанавливаться цинком до H_2S , реакции с красителями (обесцвечивание фуксина, малахитового зеленого) и др.

Реакции обнаружения тиосульфат-иона, $S_2O_3^{2-}$

3.1.4. Кислоты разлагают тиосульфаты с выделением тиосерной кислоты, которая распадается на SO_2 и S:



Предел обнаружения 10 мкг.

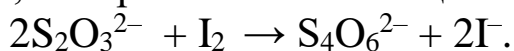
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора $Na_2S_2O_3$ добавляют 2–3 капли 2М раствора HCl . Раствор мутнеет вследствие выделения серы.

Этой реакцией можно обнаружить $S_2O_3^{2-}$ в присутствии всех анионов, за исключением пары SO_3^{2-} и S^{2-} , также выделяющей серу в кислой среде:



В их присутствии $S_2O_3^{2-}$ обнаруживают в растворе после осаждения ионами Sr^{2+} других анионов I группы.

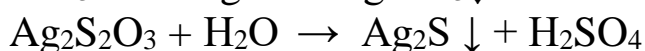
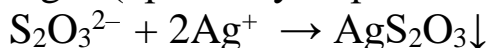
3.1.5. Раствор иода окисляет $S_2O_3^{2-}$ до тетраионат-иона в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде (рН не более 8):



Предел обнаружения 5 мкг.

Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора I_2 добавляют 1 каплю крахмала, 3 – 5 капель (до обесцвечивания) раствора $Na_2S_2O_3$.

3.1.6. Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с $S_2O_3^{2-}$ белый осадок $Ag_2S_2O_3$, который быстро желтеет, буреет и становится черным за счет образования Ag_2S (процесс ускоряется при нагревании):



Черный осадок растворяется при нагревании в разбавленной HNO_3 :



Тиосульфат серебра растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексных соединений. Следовательно, осадок $Ag_2S_2O_3 \downarrow$ может выпасть на холоду только при избытке ионов серебра.

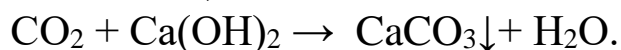
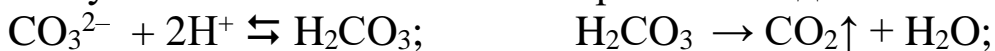
Предел обнаружения 10 мкг.

Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора $Na_2S_2O_3$ добавляют 3 – 5 капель раствора $AgNO_3$, нагревают и перемешивают. Выпавший белый осадок желтеет, буреет и становится черным.

При обнаружении в растворе иона S^{2-} , сразу образующего черный Ag_2S , мешающее влияние сульфид-иона устраняют осаждением его солями свинца в уксуснокислой среде или кадмия в нейтральной.

Реакции обнаружения карбонат-иона, CO_3^{2-}

3.1.7. Минеральные кислоты взаимодействуют с карбонатами и гидрокарбонатами с выделением CO_2 . Аналитическим эффектом является выделение характерных пузырьков газа CO_2 , который вызывает помутнение известковой или баритовой воды:



При большой концентрации CO_2 муть исчезает:



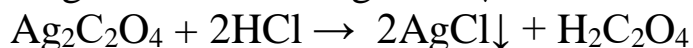
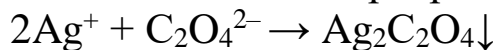
Выполнение реакции. К 5 – 6 каплям раствора Na_2CO_3 добавляют 5 – 6 капель 2 М раствора HCl и наблюдают выделение пузырьков газа без цвета и запаха. Дополнительный аналитический эффект можно получить, используя газоотводную трубку, конец которой помещен в пробирку с известковой водой для улавливания CO_2 . При добавлении кислоты к сухому карбонату реакция происходит бурно («с шипением»).

Помутнение известковой воды происходит и при поглощении SO_2 , выделяющегося из подкисленных растворов сульфита и тиосульфата (реакции 3.1.2 и 3.1.4). Для устранения мешающего влияния ионы $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}

предварительно окисляют до SO_4^{2-} раствором H_2O_2 при нагревании.

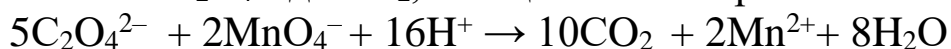
Реакции обнаружения оксалат-иона, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

3.1.8. Нитрат серебра AgNO_3 образует с ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ белый творожистый осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, растворимый в HNO_3 и 25%-ном NH_3 . При действии HCl на оксалат серебра образуется AgCl .



Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора оксалата аммония в трех пробирках добавляют равный объем раствора AgNO_3 . Исследуют растворимость выпавшего осадка в 2М HCl , в 25%-ном NH_3 и в HNO_3 .

3.1.9. Перманганат калия KMnO_4 при нагревании в сернокислой среде окисляет ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ до CO_2 , обесцвечиваясь при этом:



Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора оксалата аммония добавляют 3 – 5 капель раствора серной кислоты, нагревают до 60 – 70 °С и медленно, по каплям прибавляют разбавленный раствор KMnO_4 . Наблюдают обесцвечивание раствора и выделение пузырьков газа. Дополнительный аналитический эффект можно получить, используя газоотводную трубку, конец которой помещен в пробирку с известковой водой для улавливания CO_2 .

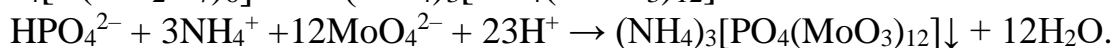
Реакции обнаружения ортофосфат-иона, PO_4^{3-}

3.1.10. Магнезиальная смесь (раствор, содержащий MgCl_2 , NH_3 , NH_4Cl) с ионами PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} образует белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 , нерастворимый в аммиаке, но растворимый в HCl и CH_3COOH . Предел обнаружения 5 мкг.

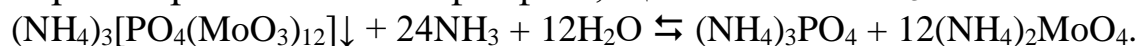


Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавляют 4 – 5 капель магнезиальной смеси и перемешивают. Образуется белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

3.1.11. Молибденовая жидкость (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3) образует с ионами PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ или $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$:



Осадок растворим в избытке фосфата, щелочах и в NH_3 :



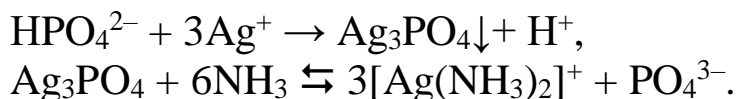
Предел обнаружения фосфата составляет 0,5 мкг и может быть понижен при введении твердого NH_4NO_3 . Необходим избыток молибденовой жидкости.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 1 – 2 капли раствора Na_2HPO_4 , 3 – 5 капель молибденовой жидкости (или 6 – 7 капель концентрированной HNO_3 , несколько кристалликов NH_4NO_3 и 6 – 9 капель

раствора молибдата аммония) и слегка нагревают (40 – 50°C). Образуется желтый кристаллический осадок.

В присутствии ионов-восстановителей: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , большого количества Cl^- происходит восстановление молибдат-иона и $[PO_4(MoO_3)_{12}]^{3-}$ до «молибденовой сини» (соединений молибдена в низших степенях окисления). В таком случае перед обнаружением фосфат-иона восстановители окисляют 6М HNO_3 при кипячении. Ион SiO_3^{2-} в тех же условиях образует молибдосиликат аммония $(NH_4)_4Si(Mo_3O_{10})_4$ желтого цвета, который, в отличие от молибдофосфата аммония, растворим в HNO_3 .

3.1.12. Нитрат серебра образует с ионами PO_4^{3-} (HPO_4^{2-}) осадок желтого цвета Ag_3PO_4 , растворимый в азотной кислоте и концентрированном аммиаке:



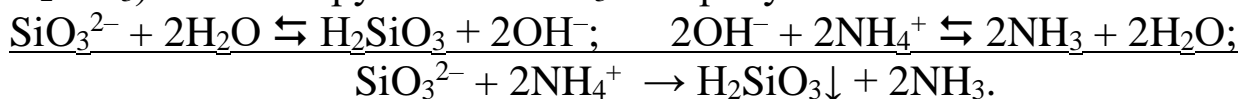
Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавляют 1 – 2 капли раствора $AgNO_3$. Выпавший осадок исследуют на растворимость в HNO_3 и NH_3 .

Реакции обнаружения силикат-иона, SiO_3^{2-}

3.1.13. Разбавленные кислоты при медленном! добавлении к раствору силиката натрия выделяют студенистый осадок (гель) $nSiO_2 \cdot mH_2O$ кремниевых кислот. При неоднократном выпаривании раствора с концентрированной HCl досуха кремниевая кислота переходит в практически нерастворимое в кислотах состояние и при обработке раствором кислоты осаждается (так можно обнаружить SiO_3^{2-} в присутствии всех анионов).

Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора силиката натрия добавляют по каплям, медленно, 2М HCl , нагревая при этом пробирку. Образуется белый студенистый осадок.

3.1.14. Соли аммония выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту полнее, чем кислоты (усиление гидролиза до H_2SiO_3). Так обнаруживают SiO_3^{2-} в присутствии всех анионов:



Выполнение реакции. К 4 – 5 каплям раствора силиката прибавляют 3 капли раствора NH_4Cl и нагревают. Образуется белый студенистый осадок.

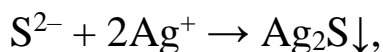
1.3. Качественные реакции анионов II группы

Групповым реагентом на анионы второй группы (из приведенных в табл.3.1, изучаются S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-) является водный раствор $AgNO_3$ в 2М HNO_3 . Из образующихся осадков солей серебра только Ag_2S растворяется в азотной кислоте при нагревании. Бариевые соли указанных анионов растворимы в воде. Эти

анионы обладают восстановительными свойствами, наиболее выраженными у сульфид-иона. Анионы Cl⁻, Br⁻, I⁻ и SCN⁻ образуют сильные одноосновные кислоты и практически не гидролизуются в водном растворе. Для этих анионов характерны также реакции комплексообразования.

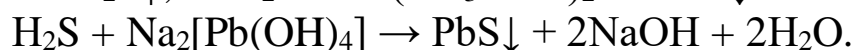
Реакции обнаружения сульфид-иона, S²⁻

3.2.1. Нитрат серебра образует с S²⁻ черный осадок Ag₂S, нерастворимый в NH₃, Na₂S₂O₃, KCN, но растворимый при нагревании в 2 М HNO₃. По образованию Ag₂S сульфид-ион можно обнаружить в присутствии всех анионов.



Выполнение реакции. К 1 – 2 каплям раствора Na₂S прибавляют 1-2 капли раствора AgNO₃. Образуется черный осадок.

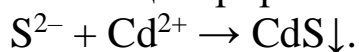
3.2.2. Разбавленные кислоты (H₂SO₄ или HCl) разлагают растворимые и малорастворимые в воде сульфиды с выделением H₂S, который можно обнаружить по характерному запаху тухлых яиц или по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца.



Выполнение реакции. В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора Na₂S и прибавляют 3 – 4 капли раствора H₂SO₄ или HCl. Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят смоченную раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца фильтровальную бумагу и наблюдают образование черного осадка (пятна) PbS.

H₂S ядовит и все работы с его выделением следует проводить под тягой!

3.2.3. Соли кадмия образуют с ионом S²⁻ желтый осадок, растворимый в концентрированной HCl или разбавленной HNO₃:

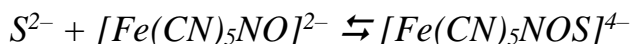


Реакцией с Cd²⁺ можно обнаружить S²⁻ в присутствии всех анионов. Кроме того, осаждение в виде CdS используют для отделения S²⁻ от других серосодержащих анионов. Лучше использовать малорастворимую соль CdCO₃, чтобы оставить в растворе SO₃²⁻.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора Na₂S и прибавляют 3 – 4 капли раствора H₂SO₄ или HCl. Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца, и наблюдают образование черного осадка (пятна) PbS.

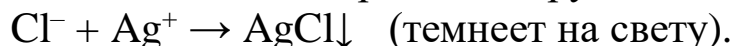
Сульфид-ион вступает в многочисленные реакции осаждения с разными катионами; восстанавливает раствор иода и перманганата с выделением серы и др. Важное аналитическое значение имеет его реакция с нитропруссидом натрия

в щелочной или аммиачной среде с образованием комплексного аниона фиолетового цвета:



Реакции обнаружения хлорид-иона, Cl^-

3.2.4. Нитрат серебра образует с Cl^- белый творожистый осадок $AgCl$, нерастворимый в HNO_3 , но легко растворимый в растворах NH_3 (2.1.2), $(NH_4)_2CO_3$, $Na_2S_2O_3$ и KCN . Предел обнаружения 10 мкг.

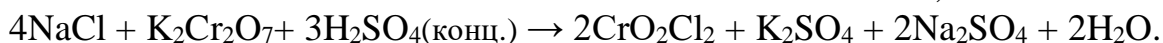
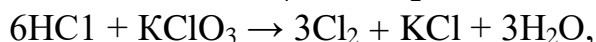
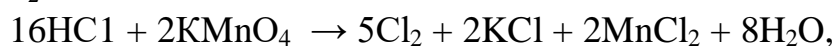


Аналитически важным является свойство осадка $AgCl$ растворяться в 12 %-ном карбонате аммония, в отличие от $AgBr$, AgI , $AgSCN$:



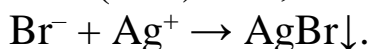
Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$. Образуется белый творожистый осадок. Проверяют его растворимость в растворах указанных веществ.

Обнаружить Cl^- ионы реакциями с нитратом серебра и аммиаком в присутствии больших количеств Br^- , I^- и SCN^- можно после их окисления H_2O_2 в уксуснокислом растворе и связывания Br_2 и I_2 8-оксихинолином. Сильные окислители $KMnO_4$, MnO_2 , PbO_2 и др. в кислой среде окисляют хлорид ионы до Cl_2 , обнаруживаемого по посинению иодид-крахмальной бумаги; $K_2Cr_2O_7$ образует в сернокислой среде с твердыми хлоридами красно-бурые пары хлорида хрома CrO_2Cl_2 :



Реакции обнаружения бромид-иона, Br^-

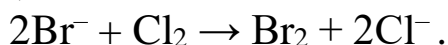
3.2.5. Нитрат серебра образует с Br^- бледно-желтый осадок $AgBr$, нерастворимый в HNO_3 , малорастворимый в NH_3 , практически нерастворимый в $(NH_4)_2CO_3$, и хорошо растворимый в $Na_2S_2O_3$ и KCN .



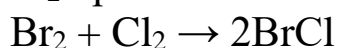
Предел обнаружения 5 мкг.

Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора, содержащего бромид-ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$. Образуется бледно-желтый осадок (окраска зависит от размера частиц).

3.2.6. Хлорная вода - водный раствор Cl_2 (а также $NaClO$, $KMnO_4$, $KBrO_3$, хлорамин и другие окислители в кислой среде) окисляет Br^- -ионы до свободного Br_2 , окрашивающего водный раствор в желто-бурый цвет, а слой органического растворителя ($CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6) – в оранжевый цвет.



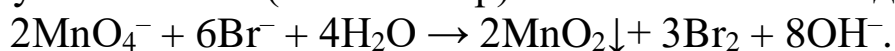
При избытке Cl_2 органический слой становится светло-желтым:



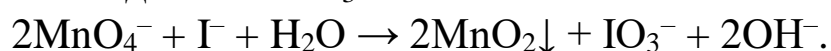
Реакции мешает присутствие Γ^- иона и анионов-восстановителей первой группы.

Выполнение реакции. К 3 – 4 каплям раствора KBr или $NaBr$ добавляют 2 – 3 капли 1М раствора H_2SO_4 , 4 – 5 капель органического растворителя ($CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6) и по каплям при встряхивании хлорную воду. Наблюдают окрашивание органического слоя в оранжевый цвет.

3.2.7. Перманганат калия в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии Cu^{2+} (катализатор) окисляет Br^- -ионы до Br_2 :



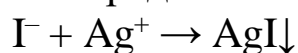
Бром обнаруживают по реакции с флуоресцеином, который с парами брома образует тетрабромфлуоресцеин (эозин) красного цвета. Проведению этой реакции не мешают Γ^- -ионы, так как в этих условиях они окисляются до ионов IO_3^- :



Выполнение реакции. К 4 – 5 каплям раствора KBr добавляют 2 – 3 капли соли Cu^{2+} , 1 – 2 капли 2М раствора $NaOH$ (если $pH < 7$), по каплям раствор $KMnO_4$ до исчезающей красно-фиолетовой окраски, слегка нагревают и подносят к отверстию пробирки фильтровальную бумажку, смоченную флуоресцеином.

Реакции обнаружения иодид-иона, Γ^-

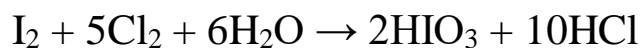
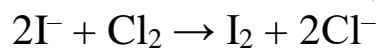
3.2.8. Нитрат серебра образует с ионами Γ^- желтый осадок AgI , нерастворимый в HNO_3 , NH_3 , $(NH_4)_2CO_3$, но хорошо растворимый в $Na_2S_2O_3$ и KCN . Предел обнаружения 1 мкг.



Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора, содержащего ионы Γ^- , добавляют 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$. Образуется желтый осадок.

3.2.9. Хлорная вода окисляет ионы Γ^- до I_2 . Водный раствор приобретает при этом желто-бурый цвет, а слой органического растворителя ($CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6) – красно-фиолетовый цвет.

При избытке хлорной воды происходит дальнейшее окисление иода и органический слой обесцвечивается:

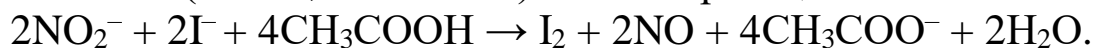


Кроме того, образующийся молекулярный иод обнаруживается реакцией с крахмалом, который образует с I_2 (точнее с I_3^-) комплекс синего цвета.

Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора KI или NaI прибавляют 2 – 3 капли 1М раствора H_2SO_4 , 1 – 2 капли крахмала или 3 – 5 капель органического растворителя ($CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6). Затем по каплям при встряхивании добавляют хлорную воду и наблюдают изменение окраски в соответствии с протекающими реакциями.

3.2.10. Нитрит калия (натрия) в среде H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH

окисляет Γ до I_2 (но не окисляет Br^- -ионы). Реагирующие с иодом ионы-восстановители ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и S^{2-}) мешают реакции.

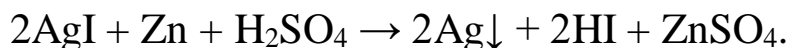


Эту реакцию используют для обнаружения Γ , NO_2^- , их совместного присутствия и для удаления Γ в виде I_2 при нагревании раствора.

Выполнение реакции. В пробирке к 2 – 3 каплям раствора KI прибавляют 1 – 2 капли 1M раствора H_2SO_4 (HCl , CH_3COOH) и 2 – 3 капли раствора $NaNO_2$ или KNO_2 , несколько капель амилового спирта и встряхивают. Органический слой окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Можно использовать 1 – 2 капли раствора крахмала и наблюдать синее окрашивание водного слоя.

Обнаружить Γ -ионы можно реакцией образования ярко-желтого осадка PbI_2 (реакция «золотого дождя» для обнаружения иона Pb^{2+} , 2.1.7); черного осадка BiI_3 , растворяющегося в избытке Γ с образованием желто-оранжевого комплексного иона $[BiI_4]^-$ (2.4.13). Иодид-ионы окисляются в кислой среде многими окислителями: H_2O_2 , $KMnO_4$, $FeCl_3$, $KBrO_3$ и др.

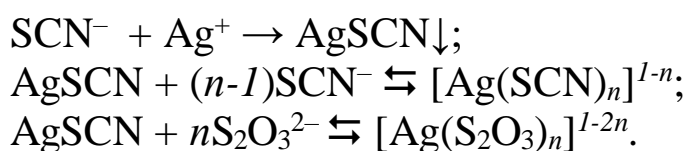
3.2.11. Растворение AgI и $AgBr$ и последовательное обнаружение ионов Γ и Br^- . Растворение проводят в серной кислоте в присутствии восстановителя – металлического цинка:



При совместном присутствии в растворе ионы Γ и Br^- можно обнаружить, добавляя по каплям хлорную воду к сернокислому раствору галогенидов в присутствии органического растворителя. В первую очередь как более сильный восстановитель окисляется Γ до I_2 (красно-фиолетовый цвет органического слоя). Избыток хлорной воды окисляет I_2 до бесцветной HO_3 . Далее происходит окисление Br^- до Br_2 (оранжевый цвет органического слоя), а при большом избытке хлорной воды органический слой становится желтым из-за образования $BrCl$.

Реакции обнаружения тиоцианат-иона, SCN^-

3.2.12. Нитрат серебра образует с SCN^- белый творожистый осадок $AgSCN$. Осадок не растворим в HNO_3 и $(NH_4)_2CO_3$, частично растворим в водном NH_3 , в избытке тиоцианат-ионов и легко растворим в $Na_2S_2O_3$, KCN .



Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора, содержащего SCN^- -ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$. Образуется белый творожистый осадок. Проверяют его растворимость в $KSCN$, $Na_2S_2O_3$, NH_3 и HNO_3 .

3.2.13. Соли железа (III) образуют с SCN^- комплексы кроваво-красного цвета $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$, где $n = 1 - 6$ (самая чувствительная реакция на ион SCN^-) (см. также 2.4.8).

Выполнение реакции. К 1 – 2 каплям раствора, содержащего SCN^- -ионы, добавляют 1 – 2 капли 1М H_2SO_4 и 1 – 2 капли раствора FeCl_3 . Появляется темно-красная окраска. При низкой концентрации SCN^- (розовая окраска) образующиеся комплексы экстрагируют для усиления эффекта, встряхивая раствор с 8 – 10 каплями амилового спирта или диэтилового эфира.

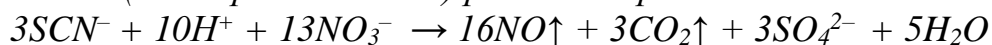
Мешающее влияние оказывают вещества: лиганды для железа (III) (щавелевая, винная, лимонная кислоты, CH_3COO^- ионы, PO_4^{3-} , F^-); ионы, восстанавливающие Fe^{3+} (I- и другие) и ионы, окисляющие SCN^- . Поэтому при анализе смеси анионов SCN^- обнаруживают в осадке AgSCN , из которого ионы SCN^- вытесняют обработкой раствором KBr .

Соли кобальта (II) образуют с SCN^- синие комплексы, недостаточно прочные по сравнению с комплексами железа; соли меди (II) - комплексы изумрудно-зеленого цвета, а осадок $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ имеет черную окраску.

Сера S^{2-} в тиоцианат-ионах окисляется сильными окислителями: KIO_3 (в кислой среде), KMnO_4 (в кислой, щелочной) до серы (VI), при этом выделяется чрезвычайно ядовитая синильная кислота:



Азотная кислота (даже разбавленная) разлагает роданиды:

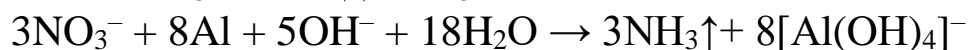


Серная кислота (1:1) разлагает сухие роданиды с выделением ядовитых газов.

1.4. Качественные реакции анионов III группы

Реакции обнаружения нитрат-иона, NO_3^-

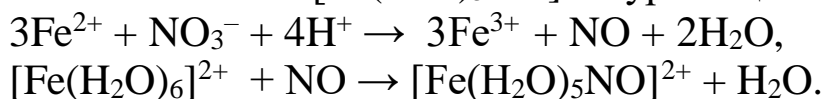
3.3.1. Металлический Al (или Zn) в щелочной среде восстанавливает NO_3^- -ионы до NH_3 :



Выполнение реакции. К 3 – 4 каплям раствора NaNO_3 прибавляют 6 – 8 капель 2М раствора NaOH и немного алюминиевой стружки или цинковой пыли. Смесь осторожно нагревают, предварительно прикрыв пробирку ватой, на которую сверху помещают увлажненную универсальную или фенолфталеиновую индикаторную бумажку. Аммиак обнаруживают по посинению универсальной, покраснению фенолфталеиновой бумажки или по запаху.

При проведении реакции должны отсутствовать ионы NH_4^+ и другие азотсодержащие анионы. NH_4^+ можно удалить длительным кипячением с NaOH .

3.3.2. Сульфат железа(II) в присутствии H_2SO_4 (конц.) восстанавливает NO_3^- до оксида азота (II), который с избытком Fe (II) образует комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ бурого цвета:

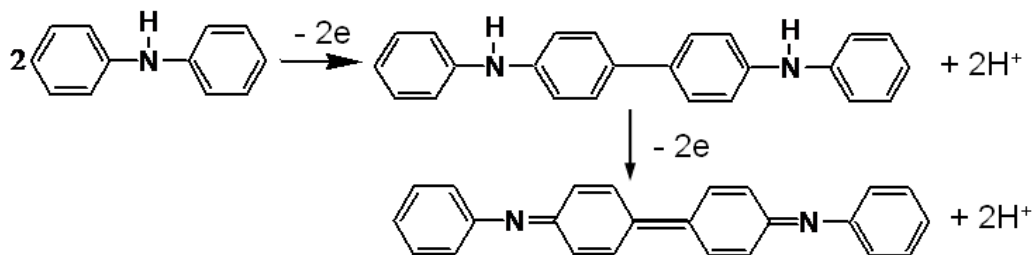


Предел обнаружения 2,5 мкг.

Выполнение реакции: а) на стеклянную пластинку помещают каплю раствора NaNO_3 , 1 – 2 кристаллика FeSO_4 и осторожно каплю H_2SO_4 (конц.). Вокруг кристалликов образуются бурые кольца; б) в пробирку вносят 4 – 6 капель

раствора NaNO_3 , 6 – 8 капль насыщенного раствора FeSO_4 и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную H_2SO_4 . При соприкосновении раствора H_2SO_4 с раствором в пробирке появляется бурое кольцо. Этой реакции мешают ионы NO_2^- (дают такую же реакцию), I^- и Br^- (окисляются серной кислотой до Br_2 и I_2 , раствор буреет); SCN^- (дает красную окраску с Fe^{3+}), анионы-окислители и анионы-восстановители. Поэтому реакцию проводят после осаждения анионов I и II групп, удаления NO_2^- (и ClO_3^-).

3.3.3. Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в сернокислой среде окисляется ионами NO_3^- последовательно до N,N'-дифенилбензидина, а затем до синего дифенилдифенохинондиимина:



Предел обнаружения 0,5 мкг.

Выполнение реакции. На стеклянную пластинку или в пробирку помещают 2 – 3 капли сернокислого раствора дифениламина и 1 – 2 капли раствора NaNO_3 . Появляется интенсивная синяя окраска (которая затем переходит в бурую и желтую вследствие необратимого разрушения продукта окисления).

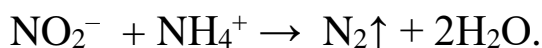
Этой реакции мешает ион NO_2^- (дает такую же реакцию), катионы и анионы-окислители, большие количества I^- (I_2). Поэтому реакцию можно проводить после восстановления окислителей сульфитом в кислой среде, а не восстанавливающийся при этом NO_2^- удаляется в виде азота (**3.3.4**).

Аналитическое значение имеют реакции с нитроном (микрорекристаллоскопическая): в кислой среде NO_3^- образует пучки игольчатых кристаллов нитрата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HNO}_3$; с антипирином, в кислой среде NO_3^- образует нитроантипирин ярко-красного цвета (NO_2^- образует нитрозоантипирин зеленого цвета).

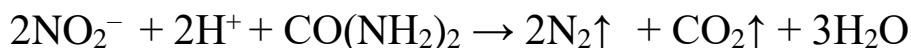
Реакции обнаружения нитрит-иона, NO_2^-

3.3.4. Реакция с солями аммония – реакция удаления NO_2^- .

Ион NO_2^- при нагревании окисляет катионы аммония NH_4^+ до свободного азота N_2 :



Аналогично нитрит-ионы разрушаются до N_2 и при реакции с карбамидом:

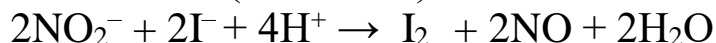


Эти реакции используют для удаления NO_2^- из раствора, в частности, для устранения его мешающего влияния при обнаружении NO_3^- .

Выполнение реакции. В пробирку вносят 5 капль раствора, содержащего ионы NO_2^- , кристаллы NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до получения

насыщенного раствора и осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков газа – азота. Полноту удаления проверяют в капле, взятой из пробирки, используя реакцию с KI в присутствии крахмала (реакции 3.2.10, 3.3.5).

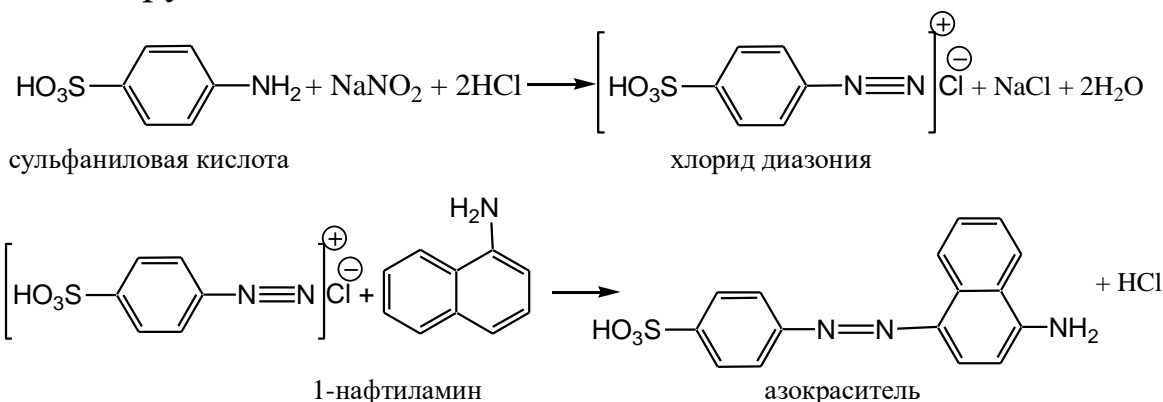
3.3.5. Иодид калия в разбавленных H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH окисляется ионом NO_2^- до I_2 (см. 3.2.10). Реакция высокочувствительна.



Выполнение реакции. В пробирке к 2–3 каплям раствора NaNO_2 или KNO_2 добавляют 1–2 капли 2М раствора HCl или CH_3COOH и 2–3 капли раствора KI, несколько капель органического растворителя и встряхивают. Органический слой окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Для обнаружения I_2 можно использовать также 1–2 капли раствора крахмала, наблюдая появление синего окрашивания в водном растворе.

Реакции мешают другие окислители и восстановители, поэтому в их присутствии NO_2^- обнаруживают после осаждения анионов I и II групп. Ион NO_3^- не мешает обнаружению NO_2^- с помощью этой реакции. Подобные операции необходимы и при обнаружении NO_2^- по обесцвечиванию KMnO_4 в кислой среде.

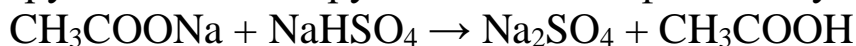
3.3.6. Реактив Грисса (раствор сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина) взаимодействует с ионами NO_2^- в кислой среде с образованием азокрасителя красного цвета. Реакция весьма специфична. Предел обнаружения 0,01 мкг.



Выполнение реакции. В пробирку помещают 1 каплю раствора нитрита, 2 капли 2 М раствора уксусной кислоты и разбавляют 2–3 каплями воды. К полученному раствору добавляют реактив 1–2 капли реактива Грисса. Через несколько секунд раствор окрашивается в красный цвет. При большом содержании нитрита образующееся соединение быстро разрушается или даже не образуется совсем, поэтому следует брать разбавленный раствор нитрита.

Реакции обнаружения ацетат-иона, CH_3COO^-

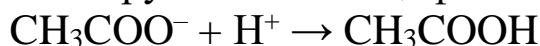
3.3.7. Кристаллический KHSO_4 (или NaHSO_4) при растирании с сухим веществом, содержащем ацетаты, выделяет свободную CH_3COOH , которую можно обнаружить по специфическому запаху:



Предел обнаружения 1 мкг.

Выполнение реакции. В ступку поместить твердое исследуемое вещество, добавить гидросульфат натрия или калия и тщательно растереть. В присутствии ацетат-ионов появляется запах уксусной кислоты.

3.3.8. Разбавленная серная кислота и другие сильные кислоты при взаимодействии с ацетатами выделяют свободную уксусную кислоту, которую можно обнаружить по специфическому запаху:



Предел обнаружения 15 мкг.

Выполнение реакции. К 1 – 2 каплям раствора ацетата прибавить 3 – 4 капли раствора H_2SO_4 (1:1) и нагреть на водяной бане. Выделяющуюся уксусную кислоту можно обнаружить по запаху. Если к 1 – 2 каплям раствора ацетата прибавить 2 – 3 капли этилового спирта и нагреть на водяной бане, появляется приятный фруктовый запах уксусно-этилового эфира.

Обнаружению мешают анионы, образующие в кислой среде продукты с резким запахом. В этом случае анионы I и II групп предварительно осаждают.

3.3.9. Хлорид железа (III) образует с ионами CH_3COO^- при pH 5 – 8 растворимое в воде комплексное соединение красно-бурого цвета (крепкого чая), которое при разбавлении водой и нагревании гидролизуеться с образованием осадка основного ацетата железа(III).



Выполнение реакции. К 6 – 7 каплям раствора ацетата натрия добавляют 2 – 3 капли раствора FeCl_3 . Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При этом из раствора выпадает красно-бурый осадок.

Реакции мешают SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др., образующие осадки с ионом Fe^{3+} , а также SCN^- , Γ^- . В этом случае анионы I и II групп предварительно осаждают.

1.5. Анализ смеси анионов I – III аналитических групп

В данном разделе приведены рекомендации по качественному анализу водного раствора солей, образованных анионами различных аналитических групп с катионами калия, натрия, аммония. Подобный раствор можно получить и при анализе смеси солей более сложного состава, если предварительно удалить катионы большинства других металлов в виде малорастворимых карбонатов, чаще всего, кипячением с насыщенным раствором карбоната натрия.

На первом этапе проводят предварительные испытания: определяют pH раствора, проверяют присутствие анионов I и II аналитических групп, выясняют наличие анионов-окислителей, анионов-восстановителей, проводят пробу на выделение газов. На втором этапе, проводя подробный анализ с учетом рекомендаций по устранению мешающих влияний, обнаруживают отдельные анионы в небольших порциях анализируемого раствора. При необходимости проводят систематический анализ.

В номерах реакций обнаружения, выделенных в скобках жирным шрифтом,

вторая цифра соответствует номеру аналитической группы.

3.5.1. Предварительные испытания

3-1. Определение pH раствора проводят с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если $\text{pH} > 7$, в растворе возможно присутствие всех анионов. Если $\text{pH} < 2$, в растворе отсутствуют анионы слабых неустойчивых кислот: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- или остаются их следы, поэтому их откравают в первую очередь. В кислой среде ($\text{pH} < 5$) не могут одновременно присутствовать SO_3^{2-} и S^{2-} , NO_2^- и I^- – пройдут реакции между ними.

3-2. Проба на присутствие анионов нестойких кислот и выделение газов. Если $\text{pH} > 2$, то к 5 – 6 каплям исследуемого раствора прибавляют 3 – 4 капли 1М раствора H_2SO_4 и слегка нагревают. Выделение газа указывает на возможное присутствие анионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- (CO_2 – бесцветный газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды; SO_2 – бесцветный газ с характерным запахом горящей серы; H_2S – бесцветный газ с характерным запахом, вызывающий почернение бумаги, пропитанной раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; NO_2 – бурый газ с резким запахом). При наличии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и/или SO_3^{2-} и S^{2-} (раствор мутнеет вследствие образования серы без нагревания (3.1.4)). При одновременном присутствии NO_2^- и I^- протекает бурная реакция с выделением иода и NO_2 (3.2.10, 3.3.5).

3-3. Проба на присутствие анионов-восстановителей. 1) к 2 – 3 каплям исследуемого раствора добавляют 1 – 2 капли 1 М раствора H_2SO_4 , 1 – 2 капли раствора I_2 (можно добавить 6 – 8 капель крахмала). В присутствии ионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} окраска иода исчезает; 2) к 2 – 3 каплям анализируемого раствора добавляют 1 каплю 2 М NaOH или 1 каплю 2 М H_2SO_4 (в зависимости от pH раствора) и 1 – 2 капли разбавленного раствора KMnO_4 . В присутствии анионов-восстановителей (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , NO_2^-) происходит обесцвечивание раствора и выпадение бурого осадка. При этом ионы Br^- и I^- окисляются до свободных Br_2 и I_2 , и раствор может приобретать бурую окраску.

3-4. Проба на присутствие анионов-окислителей. 1) на часовое стекло или в пробирку помещают 3 – 4 капли сернокислого раствора дифениламина и 1 каплю исследуемого раствора. Синее окрашивание указывает на присутствие ионов NO_3^- и/или NO_2^- (3.3.3); 2) к 3 – 4 каплям анализируемого раствора добавляют 2 М H_2SO_4 до кислой реакции, несколько капель бензола или хлороформа и 1 – 2 капли раствора KI . Смесь встряхивают. В присутствии анионов окислителей (табл. 3.2) органический слой приобретает розово-фиолетовую окраску.

При одновременном присутствии окислителей и восстановителей нельзя делать окончательные выводы об отсутствии тех или иных анионов по отрицательным или нечетким результатам предварительных испытаний.

3-5. Проба на присутствие анионов I группы. К 2 – 3 каплям исследуемого раствора (создать pH 7 – 9) прибавляют 2 – 3 капли раствора BaCl_2 . Образование осадка белого цвета указывает на присутствие анионов I группы.

При наличии в исследуемом растворе только $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ из I группы анионов осадок

может не выпасть вследствие более высокой растворимости осадка BaS_2O_3 , осаждающегося при большой концентрации $S_2O_3^{2-}$.

3-6. Проба на присутствие анионов II группы. К 2 – 3 каплям исследуемого раствора прибавляют 3 – 5 капель 2 М раствора HNO_3 и 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$, перемешивают. Образование осадка указывает на присутствие анионов II группы. Если среда раствора недостаточно кислая, возможно осаждение анионов I группы.

3.5.2. Обнаружение анионов дробным методом

- ✓ **Обнаружение CH_3COO^- и NO_2^-** выполняют после отделения анионов I и II групп нитратом серебра в нейтральной среде. В отдельных порциях центрифугата проверяют присутствие CH_3COO^- по реакции (3.3.8), а NO_2^- – по реакции (3.3.5).
- ✓ **Обнаружение SO_4^{2-}** – с $BaCl_2$ (3.1.1) с соблюдением условий обнаружения в случае выделения серы.
- ✓ **Обнаружение CO_3^{2-}** – по выделению газа CO_2 (3.1.7).
- ✓ **Обнаружение PO_4^{3-}** – с молибденовой жидкостью (3.1.11).
- ✓ **Обнаружение I^-** – кислотным разложением устраняют мешающее влияние анионов-восстановителей (к 7 – 9 каплям анализируемого раствора добавляют 3 – 5 капель разбавленной HCl , кипятят в течение 3 – 5 мин), разделяют раствор на несколько пробирок и проверяют присутствие I^- реакциями (3.2.9, 3.2.10). В присутствии NO_2^- проверяют наличие I^- в систематическом анализе (раздел 3.5.3).
- ✓ **Обнаружение SCN^-** – по реакции с солями $Fe(III)$ (3.2.13).

Мешающее влияние анионов-восстановителей (в отсутствие I^-) устраняют кислотным разложением: 7 – 9 капель анализируемого раствора с 3 – 5 каплями разбавленной HCl кипятят в течение 3 – 5 мин. В присутствии I^- : 6 – 8 капель исследуемого раствора подкисляют разбавленной HCl (до pH 2 – 3), добавляют 3 – 4 капли амилового спирта или хлороформа и 6 – 8 капель раствора хлорида $Fe(III)$; энергично встряхивают для извлечения образующегося иода в органический слой. В присутствии SCN^- водный слой должен окраситься в красный цвет. Окраска органического слоя (I_2) свидетельствует о присутствии ионов I^- .
- ✓ **Обнаружение $C_2O_4^{2-}$** – по обесцвечиванию $KMnO_4$ (3.1.9).

В присутствии других анионов-восстановителей $C_2O_4^{2-}$ осаждают в виде CaC_2O_4 в уксуснокислой среде (pH 4 – 5) и реакцию с $KMnO_4$ проводят после растворения осадка оксалата кальция в 2М H_2SO_4 .
- ✓ **Обнаружение SiO_3^{2-}** – с солями аммония (3.1.14).

3.5.3. Систематический анализ смеси анионов

К систематическому анализу приступают после получения информации об анионном составе раствора в предварительных испытаниях и дробном анализе.

3-7. Удаление ионов SiO_3^{2-} и S^{2-} (если они обнаружены) следует выполнить перед проведением систематического анализа. Для этого к 1–2 мл анализируемого раствора добавляют раствор $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ до прекращения выделения осадка. После центрифугирования осадок отбрасывают, а центрифугат используют для дальнейшего анализа. Раствор $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ готовят, добавляя по каплям к раствору соли цинка 10%-ный раствор NH_3 до образования осадка; полученный осадок промывают водой и растворяют в нескольких каплях 10%-ного NH_3 .

Удалить S^{2-} из анализируемого раствора можно в виде CdS , используя малорастворимую соль CdCO_3 . Для этого к 1 мл раствора прибавляют немного твердого CdCO_3 и взбалтывают. Осадок отделяют центрифугированием. Полноту осаждения S^{2-} проверяют реакцией с AgNO_3 (3.2.1). Если осаждение неполное, повторяют операцию. Центрифугат анализируют по п.п.3-8, 3-9.

3-8. Осаждение анионов I группы. Берут в пробирку 10-15 капель анализируемого раствора (без SiO_3^{2-} и S^{2-}) или полученного по п. 3-7 центрифугата, доводят среду до нейтральной или слабощелочной, нагревают на водяной бане до 60-70°C, добавляют насыщенный раствор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ до прекращения выделения осадка. Оставляют на 20–30 мин и центрифугируют. Получают *осадок 1* и *раствор 1*. В *растворе 1* можно сделать проверочные реакции на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (3.1.5, 3.1.6) и далее его не использовать.

Осадок 1 может содержать SrSO_4 , SrSO_3 , SrCO_3 , SrC_2O_4 , SrHPO_4 . Его делят на две части и проверяют присутствие ионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-} .

3-9. Обнаружение SO_3^{2-} и проверка присутствия SO_4^{2-} . К одной части *осадка 1* добавляют 2–3 капли 2М раствора HCl , и после взмучивая вносят 1–2 капли раствора I_2 . Если раствор иода обесцвечивается, ион SO_3^{2-} присутствует.

К другой части *осадка 1* добавляют 3–5 капель раствора BaCl_2 (для превращения SrSO_4 в BaSO_4) и 2М раствор HCl до кислой реакции, перемешивают. Если осадок не растворяется, ион SO_4^{2-} присутствует.

3-10. Осаждение анионов II группы. При положительной пробе на анионы II группы к 1–2 мл анализируемого раствора, подкисленного равным объемом 2М раствора HNO_3 , по каплям на холоду добавляют

раствор AgNO_3 до прекращения выделения осадка и центрифугируют. Изучают цвет полученного *осадка 2*, который может содержать AgCl , AgBr , AgI , AgSCN и $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ *осадок 2* темнеет вследствие образования Ag_2S . *Осадок 2* промывают подкисленной HNO_3 водой, *раствор 2* не анализируют.

3-11. Обнаружение анионов II группы. Часть *осадка 2* помещают на предметное стекло, добавляют каплю H_2SO_4 (1:4) и каплю раствора FeCl_3 . В присутствии SCN^- появляется розовая окраска (3.2.13).

К остальной части *осадка 2* прибавляют 8 – 10 капель 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, тщательно перемешивают, центрифугируют и отделяют осадок от центрифугата. В *осадке 3* – AgBr и AgI . В центрифугате обнаруживают Cl^- . Для этого к 3 – 4 каплям раствора добавляют 2М HNO_3 до кислой реакции – разрушение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. В присутствии Cl^- должна появиться муть AgCl (3.2.4).

Для растворения AgBr и AgI из *осадка 3* добавляют несколько капель 2М раствора H_2SO_4 , несколько кусочков цинка или лопаточку цинковой пыли. Оставляют стоять 15 – 20 мин под тягой до полного прекращения реакции. Сливают раствор в чистую пробирку и анализируют его на присутствие I^- и Br^- реакцией с хлорной водой (3.2.11). Присутствие I^- можно проверить реакцией с KNO_2 (3.2.10).

3-12. Отделение анионов III группы и обнаружение NO_3^- . Проводят эти операции, если обнаружен ион NO_2^- . Анионы NO_2^- и CH_3COO^- обнаруживаются в предварительных испытаниях и детальном анализе. При отсутствии NO_2^- ион NO_3^- легко обнаруживается в анализируемом растворе детальным методом реакцией с дифениламином (3.3.3) и этот этап систематического анализа не нужен.

Анионы III группы отделяют путем осаждения анионов I и II групп в виде солей серебра (или свинца). Для этого к 1 мл анализируемого раствора (рН 7 – 8!) добавляют по каплям при перемешивании насыщенный раствор Ag_2SO_4 (или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) до прекращения выделения осадка. Раствор, содержащий анионы III группы, отделяют центрифугированием и анализируют.

Удаление NO_2^- проводят, используя реакцию с NH_4Cl (3.3.4). Для этого в пробирку вносят 6 – 8 капель раствора, содержащего анионы III группы, и кристаллы NH_4Cl до насыщения; затем осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков азота. Полноту удаления проверяют в капле, взятой из пробирки, используя реакцию с KI в присутствии крахмала (3.3.5).

Обнаружение NO_3^- проводят в растворе после удаления NO_2^- . Раствор делят на 2 – 3 порции и, соблюдая условия, проверяют

присутствие иона NO_3^- реакциями 3.3.1-3.3.3.

Контрольные вопросы

1. Почему p - и d -элементы в высшей степени окисления образуют анионы с кислородом?
2. Какие анионы проявляют свойства окислителей?
3. Каким анионам присущи восстановительные свойства?
4. Каким образом классифицируют анионы?
5. Какие анионы образуют с Ag^+ осадки, нерастворимые в кислоте?
6. Как обнаруживают анионы летучих кислот?
7. Почему анионы I группы нельзя осаждать BaCl_2 в кислой среде?
8. Почему анионы II группы необходимо осаждать AgNO_3 в присутствии HNO_3 ?
9. Какими реакциями можно обнаружить SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при совместном присутствии?
10. Какие анионы дают аналитические эффекты при подкислении раствора в случае их совместного присутствия?
11. Как можно обнаружить Cl^- , Br^- , I^- при совместном присутствии?
12. Почему ион NO_2^- не окисляет Br^- ?
13. Отделяя обнаруженный ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ прибавили к анализируемому раствору SrCl_2 . Осадок не выпал. Какой вывод можно сделать?
14. При обнаружении иона PO_4^{3-} для окисления анионов-восстановителей прибавили концентрированный раствор HNO_3 . Что будет наблюдаться, если в анализируемом растворе присутствует I^- ион?
15. При действии на исследуемый раствор смеси анионов хлорной водой слой органического растворителя сразу окрасился в оранжевый цвет? Какой ион присутствует в анализируемой смеси? Какой отсутствует?
16. Почему при обнаружении иона NO_3^- действием Al или Zn в растворе должен отсутствовать ион NH_4^+ ?
17. Почему при обнаружении CH_3COO^- -иона удаляют мешающие ионы действием AgNO_3 в нейтральной среде?
18. При добавлении к исследуемому раствору AgNO_3 в нейтральной среде выпал черный осадок. Какой анион присутствует в растворе?
19. Почему I^- окисляется хлорной водой до IO_3^- а Br^- не окисляется до BrO_3^- ?
20. Почему и какими способами необходимо удалять NO_2^- из раствора?
21. Как можно обнаружить I^- и SCN^- при совместном присутствии?
22. Присутствие каких анионов мешает обнаружению иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и как устраняется их мешающее влияние?
23. Для обнаружения каких анионов необходимо проведение систематического анализа?
24. Как используется в анализе различие в растворимости малорастворимых солей анионов II группы с ионами Ag^+ ?
25. Какие анионы наиболее легко обнаруживаются в присутствии других?