

БЕССЕРОВОДОРОДНЫЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФ. А. П. КРЕШКОВА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов
нехимических специальностей
высших учебных заведений



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1979.

А. П. Крешков, К. Н. Мочалов, Ю. Я. Михайленко,
А. Н. Яровенко, С. Л. Рогатинская

Рецензент:
проф. В. Д. Пономарев
(Пятигорский фармацевтический ин-т)

Бессероводородные методы качественного
Б53 полумикроанализа: Учеб. пособие для вузов
/Крешков А. П., Мочалов К. Н., Михайлен-
ко Ю. Я. и др.; Под ред. Крешкова А. П. —
2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа,
1979. — 271 с., ил.

В пер.: 65 к.

Описываются наиболее применяемые в учебных лабораториях бессероводородные методы качественного анализа катионов: химические (аммиачно-фосфатный, кислотно-основный, бифталатный, сульфидно-основный и тиацетамидный), физические и физико-химические (спектральный, люминесцентный, хроматографический, экстракционный и полярографический). Особое внимание уделено систематическому ходу анализа, разделению и обнаружению катионов и анионов, а также идентификации природных соединений, промышленных продуктов и технических материалов.

Б 20506—261 45—79 1804000000
001(01)—79

543
ББК 24.4

В последнее время в связи с перестройкой учебных планов и учебных программ по химии для нехимических вузов возникла необходимость нового методического подхода к преподаванию аналитической химии. Особое место в нем отводится учебной научно-исследовательской работе студентов, причем перед ними ставят конкретную задачу — идентифицировать неизвестное вещество и количественно определить в нем содержание главного компонента («основы») или примесные компоненты. Такие определения осуществляются рационально с привлечением не только химических, но и физических и физико-химических (инструментальных) методов анализа, без которых немислима система современного химико-аналитического контроля производства и обучения студентов.

Качественный анализ — это первый, чрезвычайно важный этап в изучении аналитической химии. В течение многих десятилетий по традиции преподавание качественного анализа в высших учебных заведениях нашей страны и за рубежом осуществлялось по сероводородному методу. Последний относительно хорошо отработан, строго последователен, но имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его использование. Прежде всего, он требует много времени. Кроме того, токсичность сероводорода обуславливает необходимость специально оборудованных лабораторий с мощными вентиляционными установками. Многие вузы нехимического профиля не имеют соответствующих условий для безопасной работы по этому методу.

В связи с этим в последние годы в вузах все шире используют различные варианты бессероводородных методов анализа. Этому в значительной мере способствовало первое издание настоящего учебного пособия, вышедшее в свет в 1971 г. При подготовке второго издания книги авторы учли многочисленные замечания и пожелания преподавателей вузов и студентов, высказанные по первому изданию. Не выходя за рамки учебных программ вузов, авторы существенно переработали материал, дополнив его некоторыми новыми вариантами методов анализа.

По сравнению с первым во втором издании больше внимания уделено использованию в качественном анализе современных физических и физико-химических методов идентификации неизвестного вещества. Современные тенденции развития аналитической химии выразились в более широком использовании методов разделения, концентрирования и обнаружения микропримесей. Значительное место отведено качественному обнаружению микропримесей, ме-

тодам отделения микропримесей от основного вещества, а также сочетанию этих важных химико-аналитических приемов с инструментальными методами определения.

Во втором издании введено в ряде случаев использование органических аналитических реагентов, а также некоторые новые методические подходы, облегчающие самостоятельную работу студентов в лаборатории. Например, в отличие от традиционного рассмотрения действия одних и тех же реагентов на катионы и анионы отдельных групп (по вертикали) в настоящем издании предлагается порядок действия реагентов на катионы и анионы всех аналитических групп (по горизонтали), что, как показывает опыт, представляет неоспоримые преимущества для изучения качественного анализа при ограниченном числе часов, отводимых на практические занятия студентов.

Авторы признательны всем, кто высказал ценные замечания, советы и пожелания по первому изданию книги, и глубоко благодарны рецензенту второго издания заведующему кафедрой аналитической химии Пятигорского фармацевтического института профессору В. Д. Пономареву за тщательный просмотр рукописи.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Сероводородный и бессероводородные аналитические методы обнаружения катионов и анализа их смесей

Метод анализа, в котором в качестве группового реагента применяют сероводород, называют сероводородным методом. Он основан на образовании сульфидов или других сернистых соединений при взаимодействии с сероводородом катионов (Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} и др.) или анионов (AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{GeCl}_6]^-$, MoO_4^{2-} и др.).

Методы анализа, в которых сероводород применяют не в качестве группового реагента для разделения отдельных групп катионов, а для обнаружения или отделения индивидуальных ионов, образующих с S^{2-} -ионами характерные соединения, называют *методами с ограниченным применением сероводорода*.

Методы анализа без применения сероводорода называют *бессероводородными*.

Сероводородный метод анализа с применением в качестве группового реагента H_2S . В сероводородном методе катионы объединяются в пять аналитических групп, которые последовательно отделяют друг от друга действием следующих групповых реагентов: хлористоводородной кислоты, сероводорода в кислой среде, сульфида в аммиачной среде и карбоната аммония. Групповые реактивы перечислены в той последовательности, в которой они прибавляются к анализируемой смеси катионов.

К *первой аналитической группе катионов* (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}) относятся катионы, не имеющие общего группового реактива, способного одновременно осадить в виде определенных соединений (хлоридов, сульфатов, сульфидов, карбонатов, гидроксидов и т. п.) все катионы этой группы при их совместном присутствии.

К *второй аналитической группе катионов* (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) относятся катионы, осаждаемые в присутствии водного раствора $\text{NH}_3^* + \text{NH}_4\text{Cl}$ общим групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в виде нерастворимых в воде карбонатов. Катионы 2-й группы в отличие от катионов 3, 4 и 5-й групп не осаждаются сульфидом аммония или сероводородом в виде сульфидов.

* Следует иметь в виду, что в водных растворах аммиака не существует недиссоциированных молекул гидроксида аммония, т. е. молекул состава NH_4OH (Крешков А. П. Основы аналитической химии, М., Химия, 1976, т. I, с. 27).

К третьей аналитической группе катионов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) относятся катионы, осаждаемые в виде нерастворимых в воде сульфидов и гидроксидов общим групповым реактивом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии водного раствора $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Катионы 3-й аналитической группы в отличие от катионов 4-й и 5-й аналитических групп не осаждаются сероводородом из раствора хлористоводородной кислоты в виде сульфидов.

К четвертой аналитической группе (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg_2^{2+} , Sn^{2+} , As^{V} , As^{III} , Sb^{V} , Sb^{III} , Sn^{IV}) относятся катионы, осаждаемые из растворов хлористоводородной кислоты общим групповым реагентом H_2S в виде сульфидов и сернистых соединений. Эта группа подразделяется на две подгруппы: 1-я подгруппа: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg_2^{2+} -ионы, сульфиды которых нерастворимы в полисульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$; 2-я подгруппа: As^{V} , As^{III} , Sb^{V} , Sb^{III} , Sn^{IV} , Sn^{2+} -ионы, сернистые соединения которых растворимы в полисульфиде аммония.

К пятой аналитической группе катионов (Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$) относятся ионы, осаждаемые общим групповым реагентом — хлористоводородной кислотой в виде нерастворимых хлоридов. Катионы пятой аналитической группы, как и катионы четвертой аналитической группы, осаждаются H_2S в виде сульфидов.

Как видно из приведенной схемы классификации, при действии сероводорода на раствор сложной анализируемой смеси катионов всех групп катионы первой и второй групп не выпадают в осадок в виде нерастворимых в воде сульфидов, а сульфиды и сернистые соединения катионов отдельных групп могут быть осаждены в определенной последовательности. Эта последовательность обуславливается концентрацией сульфид-ионов в растворе, которая в свою очередь непосредственно зависит от концентрации ионов водорода в анализируемом растворе. Она приблизительно обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода:

$$[\text{S}^{2-}] \approx \frac{10^{-23}}{[\text{H}^+]^2}.$$

Таким образом, регулируя $[\text{H}^+]$, можно создавать желаемую концентрацию сульфид-ионов в растворе.

Значения произведения растворимости у сульфидов катионов 3, 4 и 5-й групп очень малы, а именно: для 3-й группы — порядка 10^{-15} — 10^{-23} , для 4-й и 5-й групп — порядка 10^{-29} — 10^{-60} . Поэтому для осаждения сульфидов катионов этих двух последних групп требуется меньшая концентрация сульфид-ионов в растворе, чем для 3-й группы*.

Следовательно, создавая в растворе такую величину $[\text{S}^{2-}]$, которая достаточна для достижения произведения растворимости сульфидов катионов 4-й и 5-й групп при $\text{pH} \approx 0,3$ и недостаточна

* При одной и той же концентрации ионов металла, которая практически бывает приблизительно одинаковой, при анализе учебных задач $[\text{Me}] \approx 10^{-2}$ моль/л.

для достижения произведения растворимости сульфидов катионов 3-й группы, можно полностью выделить в осадок катионы 4-й и 5-й групп, сохранив катионы 3-й группы в растворе. Повышая далее $[\text{S}^{2-}]$ в этом растворе путем увеличения pH (приблизительно до 9 единиц), выделяют в осадок сульфиды и гидроксиды катионов 3-й группы. На этом основана аналитическая классификация катионов в сероводородном методе. Приведенная нами выше схема отражает лишь общий характер деления катионов на группы без учета деталей и различных вариантов, например, деления на подгруппы, выделения Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} -ионов в отдельную группу и т. д.

Классический сероводородный метод применяется уже почти сто лет; он непрерывно развивается и совершенствуется. Его теоретические основы достаточно хорошо разработаны, чего нельзя сказать еще о бессероводородных методах.

Как отмечалось выше, сероводородный метод имеет и ряд существенных недостатков. С его помощью нельзя полностью разделить некоторые катионы (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и др.). Некоторые сульфиды легко окисляются до сульфатов, а, как известно, сульфаты кальция, стронция и бария выделяются в осадок и теряются в процессе систематического хода анализа. Токсичность сероводорода вызывает необходимость в соответствующих приспособлениях и оборудовании специальных лабораторий.

Методы анализа с применением заместителей H_2S . Методы анализа, основанные на использовании заместителей H_2S , базируются на тех же принципах, что и классический сероводородный метод. В качестве заместителей H_2S используют различные соединения, образующие в водной среде сульфид-ионы: тиомочевину, тиоацетамид, тиосульфат и другие вещества, выделяющие сероводород при их введении в анализируемый раствор, вследствие чего воздух лабораторных помещений загрязняется меньше. Некоторые авторы относят к заместителям H_2S сульфид аммония, сульфид натрия, полисульфиды, а также различные смеси сульфидов с другими реагентами.

Замена сероводорода другими серусодержащими соединениями почти не устраняет недостатки, присущие сероводородному методу, а во многих случаях создает еще дополнительные затруднения, например обильное выделение элементарной серы, нечеткое деление катионов на группы и т. п.

Бессероводородные методы анализа. В бессероводородных методах анализа или совсем исключается применение соединений, содержащих сульфидную серу, или допускается ограниченное их использование — для обнаружения отдельных видов ионов. Эти методы получают в настоящее время все большее распространение, так как они свободны от многих недостатков, присущих сероводородному методу. Практически ими можно пользоваться почти в любых лабораториях, не имеющих специально приспособленных помещений.

В бессероводородных методах, предлагаемых в данном руководстве, полностью сохраняется принцип систематического хода анализа, что дает возможность на практике ознакомиться с реакциями осаждения — растворения, окисления — восстановления, комплексообразования и разрушения комплексных соединений, а также с процессами гидролитического расщепления, действием буферных растворов и т. д.

§ 2. Систематический и дробный методы анализа

Систематический анализ. Полный анализ исследуемого образца можно проводить, соблюдая определенную последовательность обнаружения индивидуальных ионов. Такой метод называют *систематическим анализом*. Систематический анализ проводят, как правило, из одной порции первоначального раствора, используя групповые реактивы, дающие общую реакцию с большой группой ионов.

Разделение ионов внутри группы выполняют в определенной последовательности: группы разделяют на подгруппы, а затем в пределах одной подгруппы разделяют индивидуальные ионы и обнаруживают их при помощи индивидуальных реакций.

Для разделения ионов на группы применяют различные методы: 1) осаждение в виде малорастворимых соединений; 2) избирательную адсорбцию; 3) восстановление металлов в соответствии с их индивидуальными потенциалами; 4) экстракцию; 5) комплексообразование и т. д.

На отношении к действию определенных групповых реактивов основана и аналитическая классификация ионов, которая может быть различной в разных методах систематического анализа.

Дробный анализ. Метод анализа, основанный на применении реакций, которыми можно обнаруживать индивидуальные ионы в любой последовательности, не прибегая к определенной схеме систематического анализа, называют *дробным анализом*.

Например, при открытии Co^{2+} -ионов в сложной смеси ионов действием SCN^- -ионов мешающее влияние Fe^{3+} -ионов устраняют добавлением F^- -ионов, связывающих Fe^{3+} -ионы в комплексные $[\text{FeF}_6]^{3-}$ -ионы. При открытии Zn^{2+} -ионов в смеси, содержащей Ca^{2+} -, Al^{3+} -, Cr^{3+} -ионы, мешающее влияние последних устраняют, добавляя смесь водных растворов NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; при этом выпадает осадок, содержащий CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а в растворе образуются ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, которые обнаруживаются известными реакциями.

Дробный анализ можно проводить с помощью специфических реакций, т. е. характерных реакций на определенные ионы. Такова, например, реакция открытия Fe^{3+} -ионов в сложной смеси других ионов действием SCN^- -ионов, сопровождающаяся образованием кроваво-красного окрашивания.

Дробный анализ не требует много времени и позволяет открывать сложные ионы, минуя длительные операции последовательно-го отделения одних ионов от других; он дает возможность быстро определить ограниченное число ионов, содержащихся в смеси, состав которой приблизительно известен. Однако дробному анализу свойственны некоторые недостатки.

§ 3. Дробные методы обнаружения некоторых катионов

Любое дробное определение проводят по одной и той же схеме: сначала устраняют мешающие ионы, затем обнаруживают искомый ион какой-либо характерной реакцией. Устранение мешающих ионов может быть осуществлено с помощью самых разнообразных реакций — осаждения, комплексообразования и т. п. (см. § 2).

1. Обнаружение K^+ -ионов в присутствии других катионов, основанное на предварительном отделении мешающих катионов. В пробирку помещают 3—4 капли исследуемого раствора и 2—3 капли 2 н. раствора карбоната натрия, не содержащего ионов калия. Смесь нагревают на водяной бане до полного удаления выделяющегося аммиака, образующегося за счет NH_4^+ -ионов. Образовавшийся осадок отделяют центрифугированием. Полученный раствор нейтрализуют уксусной кислотой и открывают K^+ -ионы одной из известных реакций.

2. Обнаружение K^+ -ионов в присутствии NH_4^+ -ионов, основанное на использовании $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. В пробирку помещают 3—5 капель исследуемого раствора и 2—3 капли 2 н. раствора карбоната натрия, не содержащего ионов калия. Смесь нагревают на водяной бане для ускорения выделения осадка. Это нагревание не преследует цели удаления ионов аммония и поэтому может быть кратковременным.

Осадок отделяют центрифугированием, и к полученному раствору прибавляют 3—5 капель 3 н. раствора NaOH и 2—3 капли раствора $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Образование белого нерастворимого в кислотах осадка указывает на присутствие K^+ -ионов.

Эта методика, позволяющая обнаруживать ионы калия в присутствии других катионов без предварительного удаления ионов аммония, значительно удобнее методики, описанной в п. 1.

3. Обнаружение NH_4^+ -ионов в присутствии других катионов. Щелочи при нагревании разлагают соли аммония с выделением аммиака.

4. Обнаружение Na^+ -ионов в присутствии других катионов. В пробирку помещают 3—5 капель исследуемого раствора и 2—3 капли 2 н. раствора карбоната калия. Смесь нагревают на водяной бане до полного удаления NH_3 . Осадок отделяют центрифугированием. Полученный раствор нейтрализуют уксусной кислотой и открывают Na^+ -ионы одной из известных реакций.

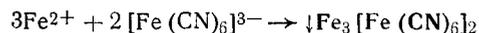
5. Обнаружение Ba^{2+} -ионов в присутствии других катионов. 5—6 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 6 н. водный раствор NH_3 до щелочной реакции и полученную смесь нагревают почти до кипения. При этом выпадают осадки гидроксидов многих элементов, но гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов остаются в растворе. Осадки отделяют центрифугированием. 2—3 капли полученного раствора переносят на фильтровальную бумагу, пятно смачивают свежеприготовленным спиртовым раствором родизоната натрия и затем 2 н. раствором HCl . При наличии Ba^{2+} -ионов образуется ярко-красное окрашивание.

6. Обнаружение Sr^{2+} -ионов в присутствии других катионов. Sr^{2+} -ионы в присутствии других катионов открывают родизонатом натрия, как было указано выше. Открытию Sr^{2+} -ионов мешают катионы тяжелых металлов, которые отделяют от ионов стронция кипячением с водным раствором NH_3 . Образующийся при этом осадок отфильтровывают или отделяют центрифугированием, а Sr^{2+} -ионы обнаруживают в фильтрате или центрифугате.

Примечание. Открытие Mg^{2+} -ионов в присутствии других катионов требует предварительного удаления катионов тяжелых металлов.

7. Обнаружение Mn^{2+} -ионов в присутствии других катионов. 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, приливают избыточное количество гидроксида натрия. При этом выпадает осадок гидроксидов, нерастворимых в избытке едкого натра, в том числе и $Mn(OH)_2$. Осадок отделяют центрифугированием, промывают дистиллированной водой до полного удаления Cl^- -ионов, мешающих открытию Mn^{2+} -ионов в виде MnO_4^- , затем осадок растворяют в концентрированной азотной кислоте. К раствору добавляют небольшое количество PbO_2 , смесь нагревают. В случае присутствия Mn^{2+} -ионов появляется фиолетово-красное окрашивание раствора, вызываемое образованием марганцовой кислоты $HMnO_4$.

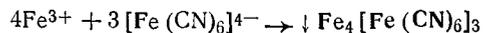
8. Обнаружение Fe^{2+} -ионов. Fe^{2+} -ионы с $K_3[Fe(CN)_6]$ образуют осадок синего цвета гексацианоферрата-(III) железа (II) (так называемую турнбулеву синь):



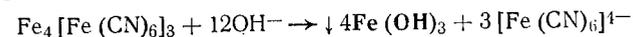
Реакция пригодна для обнаружения Fe^{2+} -ионов в сложной смеси катионов всех других аналитических групп.

Выполнение реакции. 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2—3 капли 2 н. раствора хлористоводородной кислоты и 1—2 капли гексацианоферрата-(III) калия. В случае присутствия Fe^{2+} -ионов образуется интенсивно синий осадок. Реакцию проводят при $pH \sim 3$.

9. Обнаружение Fe^{3+} -ионов. Fe^{3+} -ионы с $K_4[Fe(CN)_6]$ образуют темно-синий осадок гексацианоферрата-(II) железа (III) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (так называемую берлинскую лазурь), не растворимый в хлористоводородной кислоте:



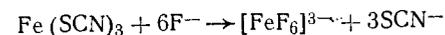
Реакцию следует проводить при $pH < 3$. Под влиянием свободной щелочи происходит разложение осадка:



Проведению реакции мешают анионы, образующие с ионами Fe^{3+} комплексные соединения (фосфат-, оксалат-, фторид-, тартрат-ионы и др.).

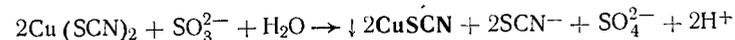
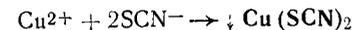
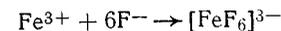
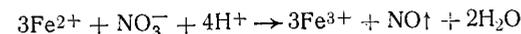
10. Обнаружение Cr^{3+} -ионов в присутствии катионов других аналитических групп. Каплю исследуемого раствора помещают на часовое стекло, прибавляют 2—3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода и 2—3 капли 6 н. раствора гидроксида натрия. Полученную смесь слегка нагревают, затем при помощи капиллярной трубочки переносят раствор вместе с осадком на фильтровальную бумагу так, чтобы осадок задерживался на бумаге в месте прикосновения к ней капилляра. CrO_4^{2-} -ионы диффундируют к периферии пятна, вокруг осадка образуется кольцо, содержащее CrO_4^{2-} -ионы. Кольцо смачивают уксуснокислым бензидином. При наличии CrO_4^{2-} -ионов образуется синее пятно.

11. Обнаружение Co^{2+} -ионов в сложной смеси катионов всех аналитических групп. *Выполнение реакции.* 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют кристаллический NH_4SCN и 0,5 мл амилового спирта. Содержимое пробирки взбалтывают; если слой амилового спирта окрашивается в красный цвет (присутствуют Fe^{3+} -ионы), то прибавляют несколько кристаллов NH_4F до исчезновения красной окраски:



В присутствии Co^{2+} -ионов слой амилового спирта окрашивается в синий цвет.

12. Обнаружение Ni^{2+} -ионов в присутствии катионов других аналитических групп. Открытию Ni^{2+} -ионов диметилглиоксимом мешают Fe^{2+} -, Cu^{2+} -ионы. Чтобы их устранить, Fe^{2+} -ионы переводят действием азотной кислоты в Fe^{3+} -ионы, которые затем связывают в бесцветные $[FeF_6]^{3-}$ -ионы. Cu^{2+} -ионы переводят в осадок в присутствии Na_2SO_3 действием SCN^- -ионов:



Осадок роданида меди (I) отделяют центрифугированием, к полученному раствору прибавляют водный раствор NH_3 , 2—3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} -ионов образуется красный осадок диметилглиоксимата никеля.

13. Обнаружение Cd^{2+} -ионов в сложной смеси катионов других аналитических групп. К 2—3 каплям исследуемого раствора добавляют в избытке суспензию сульфида свинца и нагревают почти до

кипения в течение 2 мин для осаждения ионов, мешающих обнаружению Cd^{2+} -ионов. При этом осаждаются Ag_2S , HgS , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS и др., а Pb^{2+} -ионы, перешедшие в раствор, удаляют в виде $PbSO_4$. Осадок отделяют центрифугированием, раствор подкисляют, добавляют сероводородной воды. В присутствии Cd^{2+} -ионов образуется желтый осадок CdS .

14. Обнаружение Hg^{2+} -ионов в присутствии катионов других аналитических групп. 2—5 капель исследуемого раствора обрабатывают равным объемом 2 н. раствора хлористоводородной кислоты. Осадок отделяют центрифугированием. Каплю центрифугата помещают на очищенную медную пластинку. В присутствии Hg^{2+} -ионов образуется блестящее пятно металлической ртути.

15. Обнаружение Sn^{2+} -, $Sn(IV)$ -ионов в присутствии катионов других групп. 5—6 капель исследуемого раствора помещают в пробирку и обрабатывают избыточным количеством 2 н. раствора гидроксида натрия. Осадок отделяют центрифугированием; в полученном растворе открывают Sn^{2+} -, $Sn(IV)$ -ионы известными реакциями. Ag^+ -, Pb^{2+} -, $[Hg_2]^{2+}$ -ионы предварительно отделяют хлористоводородной кислотой.

16. Обнаружение $[Hg_2]^{2+}$ -ионов в сложной смеси других катионов. 4—5 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, приливают 5—6 капель хлористоводородной кислоты. Осадок отделяют центрифугированием, промывают и обрабатывают водным раствором NH_3 . В присутствии $[Hg_2]^{2+}$ -ионов образуется черный осадок.

§ 4. Техника разделения и идентификации катионов в полумикрометоде качественного анализа

Разделение и идентификацию катионов чаще всего проводят в цилиндрических или конических пробирках емкостью 2—5 мл. Эти реакции можно также выполнять на часовом стекле или на фарфоровой пластинке с углублениями. Такими пластинками удобно пользоваться при исследовании цветных растворов. Каплю анализируемого раствора смешивают с каплей реактива в углублении пластинки. Наносят капли реактива на пластинку при помощи капилляра — стеклянной трубки диаметром 3—5 мм, с ровным и слегка оплавленным концом. Каждым капилляром берут только один реактив. И использованные капилляры сразу же опускают в стакан с водой, так как потом их трудно отмыть.

Для перемешивания жидкостей применяют чистые стеклянные палочки. Твердые реактивы берут при помощи шпателей. Выпаривание производят в маленьких фарфоровых чашках, а сплавление — в микротиглях.

Реактивы в специальных капельных склянках, снабженных пипетками, находятся в штативе. Вынув пипетку из склянки, ее нельзя класть на стол, чтобы не загрязнить реактив.

Осаждение и разделение ионов. Для разделения и идентификации ионов очень часто применяют их осаждение в виде малорастворимых соединений. Осаждение с целью разделения ионов проводят в конической пробирке. В пробирку наливают несколько капель исследуемого раствора и реактива. При необходимости производят нагревание на водяной бане. Осадок центрифугируют, для чего пробирку с мутным раствором помещают в одну из металлических (или пластмассовых) гильз центрифуги, а в противоположную гильзу для равновесия помещают пробирку с равным объемом воды. Центрифугу приводят в действие (вручную или при помощи электрического мотора). Под влиянием центробежной силы осадок собирается на дне пробирки, а над ним остается прозрачный раствор — центрифугат. Чтобы проверить полноту осаждения, к прозрачной жидкости над осадком прибавляют каплю осадителя. Если она не вызывает помутнения, то можно считать, что полнота осаждения достигнута; в противном случае осаждение повторяют с избытком осадителя.

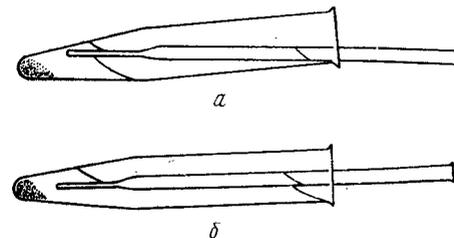


Рис. 1. Отделение центрифугата от осадка:
а — правильное; б — неправильное

Отделение раствора. Когда осаждение полностью закончено, в прозрачный раствор погружают капилляр пипетки и медленно наклоняют пробирку. При этом кончик капилляра не должен касаться осадка, а пипетка стенок пробирки (рис. 1). Пипетка под влиянием капиллярных сил заполняется жидкостью, после чего ее отверстие закрывают указательным пальцем правой руки, вынимают пипетку и раствор из нее выпускают в другую пробирку. Операцию повторяют 2—3 раза, пока не перенесут весь раствор над осадком.

Промывание осадка. Затем следует обязательное промывание осадка водой, к которой прибавлено небольшое количество раствора осадителя для понижения растворимости осадка. Промывную жидкость наливают в пробирку с осадком, взбалтывают стеклянной палочкой, центрифугируют и опять пипеткой отделяют центрифугат от осадка. Кристаллические осадки достаточно промыть дважды, аморфные промывают многократно.

Растворение осадка. Осадок необходимо внимательно рассмотреть и записать в журнал его характерные особенности. Для растворения осадка в пробирку, в которой производилось центрифугирование, приливают соответствующий реактив и, если нужно, нагревают на водяной бане. Если растворение осадка связано с выпариванием или длительной обработкой, осадок смывают этим реактивом в фарфоровую чашку или тигель. При растворении осадка рекомендуется перемешивать его стеклянной палочкой.

§ 5. Ведение лабораторного журнала

При выполнении практических работ все наблюдения записываются в специальную тетрадь, называемую лабораторным журналом.

Лабораторный журнал является отчетом о выполненной работе и необходим для подготовки к коллоквиумам и зачетам. Никаких записей в других тетрадях, в черновиках или на отдельных листах бумаги делать не разрешается.

В журнал записываются уравнения реакций и условия их выполнения, схемы хода анализа. В нем должны быть отмечены все наблюдаемые явления. Неудавшиеся опыты также заносятся в журнал с указанием причин неудачи. Лабораторный журнал учащиеся заполняют во время работы в лаборатории, а не после ее выполнения. Все записи о лабораторной работе должны быть завершены к концу работы в лабораторий. Откладывать записи на следующий день нельзя. Записи следует вести систематически, четко и аккуратно, по определенной схеме. Нельзя начинать новый опыт, пока результаты предыдущего опыта не записаны полностью. При ведении лабораторного журнала учащиеся должны руководствоваться указаниями преподавателя. Пример записей в лабораторном журнале показан в табл. 1 и 2.

Приступая к исследованию химического состава данного вещества, необходимо сначала провести некоторые наблюдения, которые могут в дальнейшем облегчить и ускорить выполнение анализа.

Качественный анализ выполняют в две стадии. Сначала проводят предварительные испытания, а затем переходят к систематическому анализу. Предварительные испытания позволяют установить присутствие ряда ионов, обнаружение которых или затруднено при систематическом ходе анализа, или легко осуществимо небольшими реакциями.

§ 6. Общие правила работы и техника безопасности в лаборатории аналитической химии

При выполнении практикума по качественному анализу студенты приобретают основные навыки в области химического эксперимента и с самого начала работы в лаборатории аналитической химии должны усвоить правила техники безопасности и работы в лаборатории.

1. Перед началом работы в лаборатории следует уяснить цель данной работы, составить ее план и лишь после этого приступить к анализу.

2. В лаборатории необходимо соблюдать чистоту и порядок, строго следовать правилам техники безопасности, быть особо аккуратным, чтобы избежать загрязнения реактивов:

Таблица 1

Пример записи в лабораторном журнале

Заключена 1.IX.78 г.

Работа начата 1.IX.78 г.

Работа № 1

Действие некоторых реактивов на катионы первой аналитической группы

Реактивы	Катионы			Mg ²⁺
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	
NaOH	—	—	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ газ с характерным запахом, окрашивающий смоченную водой фенолфталеиновую бумагу в красный цвет	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ белый аморфный осадок, растворимый в кислотах и солях аммония
Na ₂ CO ₃	—	—	$2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ газ с характерным запахом, окрашивающий смоченную водой фенолфталеиновую бумагу в красный цвет	$2\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+$ белый аморфный осадок, растворимый в кислотах и солях аммония

Реактивы	Катионы			
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺
Na ₂ HPO ₄	—	—	NH ₄ ⁺ + HPO ₄ ²⁻ → NH ₃ ↑ + H ₂ PO ₄ ⁻ газ с характерным запахом, окрашивающий смоченную водой фенолфталеиновую бумагу в красный цвет	Mg ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ → ↓MgHPO ₄ 3Mg ²⁺ + 4HPO ₄ ²⁻ → ↓Mg ₃ (PO ₄) ₂ + 2H ₂ PO ₄ ⁻ белый аморфный осадок; в присутствии NH ₃ — MgNH ₄ PO ₄ — белый кристаллический осадок
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] + + 2–3 капли CH ₃ COOH	↓NaK ₂ [Co(NO ₂) ₆] желтый кристаллический осадок; при pH > 7 образуется осадок Co(OH) ₃ — бурый	—	↓Na(NH ₄) ₂ [Co(NO ₂) ₆] желтый кристаллический осадок, при pH > 7 образуется бурый осадок ↓Co(OH) ₃	—
UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	—	↓NaUO ₂ (CH ₃ COO) ₃ желтый кристаллический осадок; реакция выполняется под микроскопом	—	—

Таблица 2

Пример записи в лабораторном журнале *

Работа начата 8.IX. 1978 г.

Завершена 9.IX. 1978 г.

Работа № 2

Определение катионов, входящих в состав первой аналитической группы. Задача дана в виде раствора в трех пробирках. По условиям работы в каждой пробирке находятся катионы первой аналитической группы (от одного до трех, в любых сочетаниях)

№ пробирки	Операция	Реактив	Уравнение предполагаемой реакции	Наблюдения	Заключение
1	Открытие NH ₄ ⁺ -ионов	NaOH (при нагревании)	NH ₄ ⁺ + OH ⁻ → NH ₃ ↑ + H ₂ O	Фенолфталеиновая бумага не меняет цвет	NH ₄ ⁺ -ионы отсутствуют
	Открытие K ⁺ -ионов	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	2K ⁺ + [Co(NO ₂) ₆] ³⁻ + Na ⁺ → → ↓K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	Образуется желтый осадок	K ⁺ -ионы присутствуют
	Открытие Na ⁺ -ионов	(UO ₂)(CH ₃ COO) ₂ (под микроскопом)	Na ⁺ + (UO ₂)(CH ₃ COO) ₂ + CH ₃ COO ⁻ → → ↓Na(UO ₂)(CH ₃ COO) ₃	Образуются желтые кристаллы	Na ⁺ -ионы присутствуют
	Открытие Mg ²⁺ -ионов	Na ₂ HPO ₄ + NH ₃ (водный раствор)	Mg ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ + NH ₃ → ↓MgNH ₄ PO ₄	Осадок не образуется	Mg ²⁺ -ионы отсутствуют

Вывод: в первой пробирке находятся катионы K⁺ и Na⁺.

* Запись повторяют при анализе всех пробирок.

а) реакционную склянку брать правой рукой, этикеткой к ладони, пробку класть так, чтобы ее часть, входящая в склянку, не соприкасалась с поверхностью стола;

б) если реактив берут пипеткой, то склянку с реактивом оставлять на месте;

в) не прикасаться кончиком пипетки к стенкам сосуда, в котором ведут реакцию;

г) неиспользованную часть реактива не сливать обратно в склянку с реактивом.

3. Работа должна быть организована так, чтобы во время длительных лабораторных операций (отстаивания, декантирования, центрифугирования, кипячения, выпаривания раствора и т. п.) одновременно можно было выполнять другие операции (мытьё посуды, приготовления реактивов, обнаружение отдельных ионов и т. д.), не требующие для их выполнения много времени.

4. Нагревание растворов реагирующих веществ на сильном пламени может привести к потере исследуемого вещества, поэтому его осуществляют на водяной бане. Необходимо следить, чтобы при этом отверстие пробирки не было направлено на себя или на работающих рядом товарищей. Не следует заглядывать в пробирки сверху, так как возможен выброс разогретых веществ и может произойти несчастный случай.

5. Чтобы определить запах раствора, легким движением руки направляют струю воздуха от сосуда к себе.

6. При работе с центрифугой следует соблюдать следующие предосторожности:

а) помещать в гнезде уравновешенные пробирки и заполнять их центрифугируемой смесью равномерно; если нужно отцентрифугировать содержимое одной пробирки, в свободное противоположное гнездо центрифуги следует поместить пробирку с таким же объемом воды;

б) перед включением центрифуги необходимо закрывать ее крышкой и ни в коем случае не включать ток при открытой крышке;

в) приводить в движение вращающуюся часть центрифуги постепенно, пользуясь реостатом, и плавно доводить движение до требуемой скорости;

г) по окончании центрифугирования сначала следует выключить ток, подождать до полной остановки вращения и лишь после этого открывать крышку центрифуги;

д) запрещается работать с неисправной аппаратурой;

е) запрещается останавливать центрифугу рукой или каким-нибудь предметом;

ж) при одновременном центрифугировании нескольких пробирок гильзы центрифуги, а также пробирки следует пронумеровать быстросыхающей прочной краской или специальным карандашом, чтобы их не перепутать.

7. Реактивы, дистиллированную воду, газ и электричество нужно расходовать экономно.

8. Все работы с веществами, образующими дымы, туманы, вредные или неприятно пахнущие пары и газы (например, аммиак, концентрированные кислоты и т. п.), следует проводить под тягой.

9. Отработанные кислотные растворы, остатки кислот, сероводорода и сернистых соединений, соединений ртути, серебра, растворы, содержащие иод, и т. п. сливают в специально предназначенную для этой цели посуду.

10. Студент должен изучить правила противопожарной безопасности и строго соблюдать их в своей работе.

11. При ожоге пламенем, кислотами, щелочами и при отравлении реактивами или газами следует немедленно обратиться к преподавателю или дежурному лаборанту для оказания первой помощи. В более тяжелых случаях пострадавшего нужно тотчас же направить к врачу.

12. По окончании работы студент обязан привести в порядок рабочее место, отключить имеющиеся на нем электрические приборы, проверить газовые и водопроводные краны.

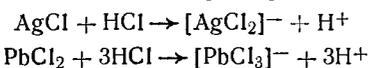
Часть I
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Глава I
ДЕЙСТВИЕ ВАЖНЕЙШИХ РЕАКТИВОВ
НА КАТИОНЫ ВСЕХ
АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

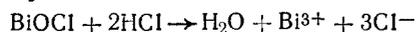
§ 1. Действие хлористоводородной кислоты

Хлористоводородная кислота и ее растворимые соли — хлориды — образуют с катионами серебра, ртути (I) и свинца белые осадки хлоридов AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 и с Bi^{3+} -, Sb^{V} -, Sb^{III} -ионами — белые осадки оксихлоридов BiOCl , SbOCl , SbO_2Cl (табл. 3).

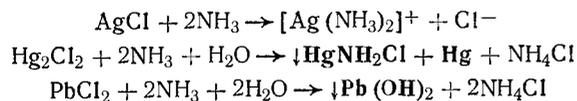
В концентрированной кислоте оксихлориды висмута и сурьмы и хлориды серебра, ртути (I) и свинца растворяются с образованием комплексных соединений, например:



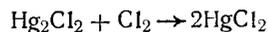
или ионов, например:



Белый осадок хлорида свинца PbCl_2 растворяется в горячей воде, а по охлаждению раствора выпадает снова. Хлориды серебра и ртути (I) нерастворимы в азотной кислоте. Под действием водных растворов аммиака эти хлориды реагируют согласно следующим уравнениям:



При действии окислителей Hg_2Cl_2 окисляется в HgCl_2 :



§ 2. Действие серной кислоты

Серная кислота и ее растворимые соли образуют с катионами кальция, стронция, бария, свинца (II), ртути (I) и серебра белые осадки сульфатов CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 , Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4 (табл. 4). Осаждение CaSO_4 , PbSO_4 , Ag_2SO_4 , HgSO_4 всегда бывает

Таблица 3

Действие хлористоводородной кислоты на катионы всех аналитических групп

Реактивы	Катионы					
	Ag^+	Pb^{2+}	$[\text{Hg}_2]^{2+}$	Bi^{3+}	Sb^{III}	Sb^{V}
$\text{HCl}_{\text{разб}}$	$\downarrow \text{AgCl}$ белый творожистый осадок, нерастворим в HNO_3 , но растворим в NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\downarrow \text{PbCl}_2$ белый творожистый осадок, растворим в горячей воде	$\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ белый творожистый осадок, нерастворим в HNO_3	$\downarrow \text{BiOCl}$ белые аморфные осадки, растворимы в кислотах	$\downarrow \text{SbOCl}$	$\downarrow \text{SbO}_2\text{Cl}$
$\text{HCl}_{\text{конц}}$	$[\text{AgCl}_2]^-$ бесцветные растворы	$[\text{PbCl}_3]^{2-}$ бесцветные растворы	$[\text{HgCl}_4]^{2-} + \downarrow \text{Hg}$ черный осадок	$[\text{BiCl}_4]^-$ бесцветные растворы	$[\text{SbCl}_6]^{3-}$ бесцветные растворы	$[\text{SbCl}_6]^-$ бесцветные растворы

Примечание. Катионы других групп осадков не образуют: катионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} при действии концентрированной HCl образуют комплексные ионы, например $[\text{FeCl}_4]^{3-}$.

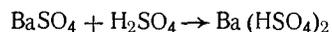
Таблица 4

Действие серной кислоты на катионы всех аналитических групп

Реактивы	Катионы					
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	[Hg ₂] ²⁺
H ₂ SO ₄ разб	↓ CaSO ₄	↓ SrSO ₄	↓ BaSO ₄	↓ Ag ₂ SO ₄	↓ PbSO ₄	↓ Hg ₂ SO ₄
	белые осадки			белые осадки		
	из концентрированных растворов			из концентрированных растворов		
	растворим в NH ₃			растворим в NaOH		
	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺			[PbO ₂] ²⁻		
				с NH ₃ образует черный осадок [Hg(NH ₂) ₂] ⁺ + ↓ Hg		

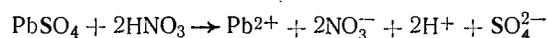
Примечание. Катионы других аналитических групп осадков не образуют.

неполным, так как сульфаты кальция, свинца, серебра и ртути (I) достаточно хорошо растворимы в воде. Все сульфаты растворимы в концентрированной серной кислоте:

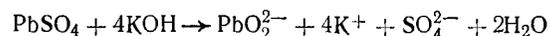


но при последующем разбавлении полученного раствора водой вновь выпадает осадок соответствующего сульфата.

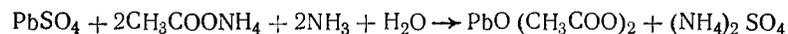
PbSO₄ растворим в азотной кислоте:



в растворах щелочей:



в растворе ацетата аммония:



Ag₂SO₄ при действии водного раствора NH₃ образует бесцветные комплексные [Ag(NH₃)₂]⁺-ионы. Сульфат ртути (I) под действием водного раствора аммиака образует осадок (HgNH₂)₂SO₄ + Hg, окрашенный в черный цвет вследствие выделения ртути.

§ 3. Действие гидроксидов калия и натрия

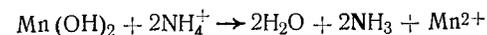
Гидроксиды калия и натрия образуют с катионами магния, железа (II и III), алюминия, хрома (III), марганца (II), никеля, кобальта, цинка, сурьмы (III и V), меди, кадмия, висмута, ртути

(II и I), олова (II и IV), серебра, свинца малорастворимые в воде гидроксиды (табл. 5), окрашенные в белый цвет: Mg(OH)₂, Zn(OH)₂, Fe(OH)₂, Al(OH)₃, Cd(OH)₂, Bi(OH)₃, Hg(OH)₂, Sn(OH)₂, Sn(OH)₄, Sb(OH)₃, Sb(OH)₅, Pb(OH)₂, Hg₂(OH)₂, AgOH, Mn(OH)₂.

Белые осадки Fe(OH)₂, Mn(OH)₂ при стоянии буреют, а Hg₂(OH)₂ и AgOH чернеют вследствие окисления их кислородом с образованием соответственно осадков Fe(OH)₃, MnO(OH)₂ и HgO. Ag₂O. Cr(OH)₃ — осадок зеленого цвета, Ni(OH)₂ — светло-зеленого, Co(OH)Cl — сине-фиолетового, Co(OH)₂ — розового цвета. Cu(OH)₂ — зеленовато-синего цвета.

В избытке осаждаемого реактива гидроксиды алюминия, хрома, цинка, меди, олова (II и IV), свинца растворимы с образованием AlO₂⁻, CrO₂⁻, ZnO₂²⁻, CuO₂²⁻, SnO₂²⁻, SnO₃²⁻, PbO₂²⁻-ионов.

При нагревании CrO₂⁻ образует осадок Cr(OH)₃. Под действием солей аммония AlO₂⁻ разрушается с образованием осадка Al(OH)₃. Гидроксиды цинка, кадмия, никеля, кобальта, меди, серебра, ртути (II) под действием избыточного количества водного раствора аммиака образуют аммиакаты [Zn(NH₃)₄]²⁺, [Cd(NH₃)₄]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺, [Co(NH₃)₆]²⁺, [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Ag(NH₃)₂]⁺, [Hg(NH₃)₂]²⁺. Гидроксиды марганца, магния и железа (II) растворимы в солях аммония:



Все гидроксиды растворимы в минеральных кислотах.

§ 4. Действие водного раствора аммиака

Водный раствор аммиака образует с катионами магния, железа (II и III), алюминия, хрома, марганца, никеля, кобальта, цинка, меди, кадмия, висмута, олова (II и IV), сурьмы (III и V), серебра, ртути (I и II), свинца осадки гидроксидов (табл. 6). Fe(OH)₂, Mn(OH)₂, Mg(OH)₂ осаждаются не полностью, так как они частично растворимы в солях аммония. Гидроксиды цинка, меди, никеля, кобальта, кадмия и серебра растворимы в избыточном количестве водного раствора аммиака с образованием комплексных катионов — аммиакатов.

Аммиакаты никеля, меди окрашены в синий цвет, [Co(NH₃)₆]²⁺ — в желтый цвет; последний легко окисляется на воздухе с образованием [Co(NH₃)₆]³⁺ ярко-красного цвета. Под действием кислорода воздуха некоторые гидроксиды окисляются: Fe²⁺ → Fe³⁺; Mn²⁺ → Mn^{IV}; Sn²⁺ → Sn^{IV}; Sb^{III} → Sb^V. Все гидроксиды растворимы в минеральных кислотах.

Действие гидроксидов калия или натрия на катионы всех аналитических групп

Реактивы	Катионы											
	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
КОН или NaOH	При нагревании газ $\text{NH}_3 \uparrow$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$ фиолетовый	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ зеленый	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ белый, буряющий	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ бурокрасный	$\text{Al}(\text{OH})_3$ белый
		из концентрированных растворов белые осадки					буреет на воздухе $\downarrow \text{MnO}_2$			осадки		
						растворимы в кислотах						
						растворимы в NH_3						
Избыточное количество КОН или NaOH	При нагревании газ $\text{NH}_3 \uparrow$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ буреет на воздухе $\downarrow \text{MnO}_2$	ZnO_2^{2-} бесцветный раствор	$\text{Co}(\text{OH})_2$ розовый осадок	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ зеленый осадок	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ белый буряющий осадок	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ бурокрасный осадок	AlO_2^- бесцветный раствор, при нагревании с NH_4^+ — белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$
			белые осадки									
			растворимы в кислотах									
								растворимы в NH_3				
								растворимы в кислотах				

Продолжение табл. 5

Реактивы	Катионы											
	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Ag^+	$[\text{Hg}_2]^{2+}$	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Sn^{IV}	Bi^{3+}	Sb^{III}	Sb^{V}
КОН или NaOH	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ зеленый	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ синий	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	AgOH	$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{SbO}(\text{OH})_3$
	осадки растворимы в кислотах				белые осадки растворимы в кислотах							
			растворимы в NH_3		чернеют на воздухе $\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$	$\downarrow \text{Hg}(\text{OH})_2 + \downarrow \text{Hg}$						
Избыточное количество КОН или NaOH	CrO_2^- зеленый раствор, при нагревании зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	CuO_2^{2-} синий раствор	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	AgOH	$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	SnO_2^{2-}	SnO_3^{2-}	$\text{Bi}(\text{OH})_3$ белый осадок растворим в кислотах	SbO_2^-	SbO_3^- бесцветные растворы
			растворимы в кислотах		чернеют на воздухе $\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$	$\downarrow \text{Hg}(\text{OH})_2 + \downarrow \text{Hg}$	растворим в кислотах	бесцветные растворы				
			растворимы в NH_3									

Действие водного раствора NH_3 на катионы всех аналитических групп

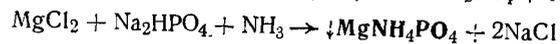
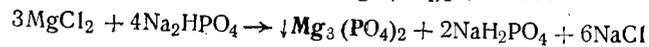
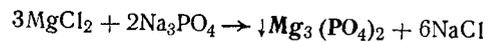
Реактив	Катионы								
	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
NH_3 водный раствор	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
	белые осадки				бурый				
		буреет на воздухе: $\downarrow \text{MnO}_2$		буреет на воздухе: $\text{Fe}(\text{OH})_3$			осадки		
	растворимы в солях аммония			растворим в солях аммония		растворимы в NaOH		растворимы в NH_3	
			растворим в NH_3 , растворим в NaOH						
	растворимы в кислотах								

Продолжение табл. 6

Реактив	Катионы										
	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Cd^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}	Hg^{2+}	$[\text{Hg}_2]^{2+}$	Sn^{2+}	Sn^{IV}	Sb^{III}	Sb^V
NH_3 водный раствор	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	AgOH	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	HgNH_2Cl	$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{Sb}(\text{OH})_5$
	синий	белый	белый				белые осадки				
	осадки			темнеет на воздухе: $\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$			темнеет на воздухе: $\downarrow \text{Hg}(\text{OH})_2 +$ $+ \downarrow \text{Hg};$ $\downarrow \text{HgO} +$ $+ \downarrow \text{Hg}$				
	растворим в NH_3		растворимы в NH_3	растворим в NaOH				растворимы в NaOH			
	растворимы в кислотах										

§ 5. Действие фосфатов и гидрофосфатов калия, натрия и аммония

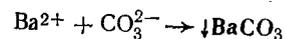
Водные растворы фосфатов и гидрофосфатов калия, натрия и аммония образуют осадки фосфатов магния, кальция, стронция, бария, марганца, цинка, никеля, кобальта, железа (II и III), алюминия, хрома, меди, кадмия, висмута, ртути (I и II), серебра, свинца, олова (II и IV), сурьмы (III), например:



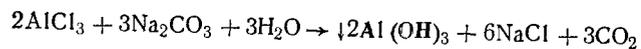
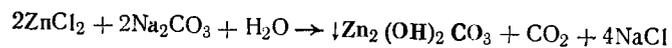
Гидрофосфаты и средние фосфаты Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{III} , Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} — белого цвета, гидрофосфаты и фосфаты хрома и никеля — зеленого цвета, фосфат железа (III) — желтого, кобальта — фиолетового (табл. 7).

§ 6. Действие карбонатов калия, натрия и аммония

Растворимые карбонаты образуют с катионами магния, кальция, стронция, бария, марганца, железа (II), серебра, ртути (I) белые осадки карбонатов, например:



Ионы никеля, кобальта, свинца, меди, кадмия, магния образуют осадки основных карбонатов, окрашенные у меди в синий цвет, кобальта — фиолетовый, никеля — зеленый. Ионы висмута, алюминия, хрома, железа (III) образуют осадки гидроксидов соответственно белого, серо-зеленого и бурого цвета (см. табл. 8):



При действии избытка карбоната калия или натрия, а также при избытке NaOH или KOH осадки карбонатов и оксикарбонатов, гидроксиды алюминия, хрома, цинка, меди и свинца переходят в раствор с образованием AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^{2-} , CuO_2^{2-} , PbO_2^{2-} -ионов. При избытке NH_3 осадки карбонатов и оксикарбонатов цинка, никеля, кобальта, меди, кадмия и серебра образуют аммиакаты. Карбонат аммония не осаждает полностью Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} -ионы, так как карбонаты и оксикарбонаты этих ионов растворимы в солях аммония:

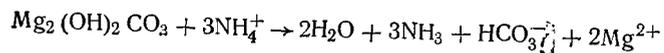


Таблица 7

Действие фосфатов и гидрофосфатов калия, натрия или аммония на катионы всех аналитических групп*

Реактивы	Катионы							
	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}
K_3PO_4 , Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ или K_2HPO_4 , Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ MgHPO_4	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ MnHPO_4	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ZnHPO_4	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ NiHPO_4	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ CoHPO_4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ FeHPO_4	FePO_4	CrPO_4
	белые осадки	зеленый	фиолетовый	белый	зеленый	желтый	зеленый	
	в присутствии NH_3				осадки			
	MgNH_4PO_4	MnNH_4PO_4					растворимы в минеральных кислотах и не-растворимы в уксусной кислоте	растворимы в NaOH
				растворимы в NH_3				

* Подробно об отношении фосфатов к воде, кислотам и основаниям см. в табл. 10.

Реактивы	Катионы									
	Al ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺	Hg ²⁺	Sn ²⁺	Sb ^{III}	Ag ⁺	[Hg ₂] ²⁺	Pb ²⁺
K ₃ PO ₄ , Na ₃ PO ₄ , (NH ₄) ₃ PO ₄ или K ₂ HPO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	AlPO ₄	Cu ₃ (PO ₄) ₂ CuHPO ₄	Cd ₃ (PO ₄) ₂ CdHPO ₄	BiPO ₄	Hg ₃ (PO ₄) ₂ HgHPO ₄	Sn ₃ (PO ₄) ₂	(SbO) ₃ PO ₄	Ag ₃ PO ₄ Ag ₂ HPO ₄	Hg ₃ PO ₄ Hg ₂ HPO ₄	Pb ₃ (PO ₄) ₂ PbHPO ₄
	белый	синий	белый		белые осадки			желтый	белые осадки	
	осадки, растворимы в мине- ральной и уксусной кислотах				растворимы в уксусной и минеральных кислотах					
	растворим в минераль- ных кисло- тах и не- растворим в уксусной кислоте			нераство- рим в уксусной и азот- ной кислотах						
	растворимы в NaOH									
		растворимы в NH ₃			раство- рим в NH ₃	растворимы в NaOH		раство- рим в NH ₃		растворим в NaOH

Таблица 8

Действие карбонатов калия, натрия или аммония на катионы всех аналитических групп

Реактивы	Катионы									
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	(MgOH) ₂ CO ₃	CaCO	SrCO ₃	BaCO ₃	(MnOH) ₂ CO ₃	(ZnOH) ₂ CO ₃	(CoOH) ₂ CO ₃	(NiOH) ₂ CO ₃	FeCO ₃	Fe(OH) ₃
			белые осадки				фиолетовый	зеленый		бурый
					растворимы в кислотах					
	растворим в солях аммония				растворим в солях аммония	растворим в NaOH			раство- рим в солях аммония	
					растворимы в NH ₃					

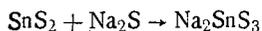
Продолжение табл. 8

Реактивы	Катионы									
	Al ³⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	[Hg ₂] ²⁺	Sn ²⁺	Bi ³⁺	Pb ²⁺
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	(CuOH) ₂ CO ₃	(CdOH) ₂ CO ₃	(HgOH) ₂ CO ₃	Ag ₂ CO ₃	Hg ₂ CO ₃	(SnOH) ₂ CO ₃	Bi(OH) ₃	PbCO ₃
	белый	зеленый	синий		белые осадки					
	осадки			растворимы в кислотах						
	растворимы в NaOH			растворимы в NH ₃				растворим в NaOH		раство- рим в NaOH

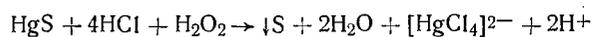
Примечание. В реакциях карбонатов калия или натрия с солями аммония при нагревании выделяется NH₃.

§ 7. Действие сульфида аммония

(NH₄)₂S осаждает осадки сульфидов марганца, цинка, железа (II и III), кобальта, никеля, меди, висмута, олова (II и IV), ртути (I и II), серебра, свинца, окрашенные в соответствующие цвета: FeS, Fe₂S₃, CoS, NiS, CuS, Bi₂S₃, Ag₂S, PbS, Hg₂S, HgS — черные, MnS — телесного цвета, ZnS — белый, CdS, SnS₂, As₂S₃, As₂S₅ — желтые, SnS — коричневый, Sb₂S₃, Sb₂S₅ — оранжево-красные. Сернистые соединения мышьяка (III) и (V), сурьмы (III) и (V) и олова (IV) образуют тиосоединения по уравнению реакции



Сульфиды FeS, Fe₂S₃, MnS, ZnS, CuS, CdS, Ag₂S растворимы в минеральных кислотах, HgS растворим лишь в растворах, содержащих окислитель и ионы хлора, например в царской водке или смеси хлористоводородной кислоты и перекиси водорода:



Тиосоединения AsS₄³⁻, AsS₃³⁻, SbS₃³⁻, SbS₄³⁻, SnS₃²⁻ разрушаются под действием кислот с образованием осадков As₂S₃, As₂S₅, SnS₂ — желтого и Sb₂S₃, Sb₂S₅ — оранжево-красного цвета.

Под действием сульфида аммония катионы хрома и алюминия образуют осадки гидроксидов Al(OH)₃, Cr(OH)₃ (табл. 9).

§ 8. Действие фторидов калия, натрия и аммония

Фториды калия, натрия и аммония осаждают осадки фторидов магния, кальция, бария, цинка, кобальта, никеля, алюминия, марганца, хрома, железа (II) и (III), кадмия, меди, висмута, свинца, ртути (I), окрашенные в соответствующие цвета: MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂, ZnF₂, AlF₃, Cu₂F₂, CdF₂, BiF₃, PbF₂ — белого цвета, Hg₂F₂ — желтого цвета, NiF₂, CoF₂, CrF₃, FeF₂ — зеленого цвета, FeF₃, MnF₂ — красного цвета.

За исключением AlF₃ и Hg₂F₂, все фториды растворимы в кислотах, ZnF₂ растворим также в щелочах. Hg₂F₂ при нагревании разлагается.

При приливании избыточного количества фторида калия, натрия или аммония все фториды образуют бесцветные комплексные анионы, например:

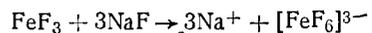
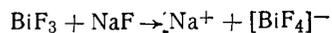
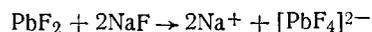


Таблица 9

Действие сероводорода и (NH₄)₂S на катионы всех аналитических групп

Реактивы	Катионы									
	Ag ⁺	[Hg ₂] ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	As ^V	As ^{III}	Sb ^{III}	Sb ^V	Sn ^{IV}	
H ₂ S	Ag ₂ S	Hg ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃	As ₂ S ₅ As ₂ S ₃	As ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₅	SnS ₂	
		черные осадки			желтые осадки		оранжево-красные осадки		желтый осадок	
					растворимы в NH ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	растворимы в NaOH, Na ₂ CO ₃				растворимы в HCl
										растворимы в HNO ₃
(NH ₄) ₂ S, Na ₂ S, K ₂ S	Ag ₂ S	Hg ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃	AsS ₄ ³⁻	AsS ₃ ³⁻	SbS ₃ ³⁻	SbS ₄ ³⁻	SnS ₃ ²⁻	
		черные осадки, растворимы в HNO ₃								под действием кислот образуются осадки сернистых соединений

Реактивы	Катионы										
	Sn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
H_2S	SnS коричневый осадок	CuS черный осадок	CdS желтый осадок	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}$ раствор мутнеет	NiS	CoS	ZnS белый осадок, растворим в минеральных кислотах	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S , K_2S	SnS коричневый	CuS черный	CdS желтый	FeS	Fe_2S_3 , FeS черные осадки	NiS	CoS	ZnS белый	MnS телесный	Al(OH)_3 белый	Cr(OH)_3 зеленый

растворимы в минеральных кислотах

§ 9. Действие органических реактивов на отдельные ионы

За последнее время в практике аналитической химии широкое распространение получили органические аналитические реактивы. Эти реактивы обладают большой избирательной способностью.

Реакция ионов алюминия с ализарином. Al(OH)_3 с ализарином S (натриевой солью α -диоксидантрахинон-3-сульфокислоты) образуют внутрикомплексную соль красного цвета, нерастворимую в уксусной кислоте. Этой реакции мешают Bi^{3+} -, Fe^{3+} -, Cu^{2+} -ионы, образующие под действием ализарина окрашенные осадки.

Реакции с диметилглиоксимом. 1. Fe^{2+} -ионы с диметилглиоксимом в присутствии водного раствора аммиака образуют растворимое в воде комплексное соединение, окрашенное в красный цвет.

2. Ni^{2+} -ионы в водном растворе аммиака образуют с диметилглиоксимом красный осадок внутрикомплексной соли. Реакции мешают Fe^{2+} - и Cu^{2+} -ионы.

3. Co^{2+} -ионы в среде аммиака с диметилглиоксимом образуют желтое окрашивание растворимого в воде комплексного соединения кобальта с диметилглиоксимом. Реакции мешают Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -ионы.

Реакция ионов кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом. Co^{2+} -ионы образуют красный осадок внутрикомплексной соли $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$, нерастворимой в кислотах.

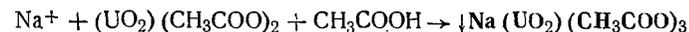
Реакция ионов цинка с дитизоном (дифенилтиокарбазоном). Zn^{2+} -ионы с дитизоном в среде четыреххлористого углерода или хлороформа дают ярко-красное окрашивание. Мешают Ag^{+} -, Bi^{3+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -ионы. Их влияние устраняют связыванием в комплексные соединения действием тиосульфата натрия.

Реакция ионов меди с рубановодородной кислотой. Cu^{2+} -ионы со спиртовыми растворами рубановодородной кислоты образуют черный осадок рубаната меди. При малой концентрации ионов образуется темное окрашивание раствора.

Реакция ионов сурьмы с метиловым фиолетовым. $[\text{SbCl}_6]^-$ -ионы дают с метиловым фиолетовым суспензию фиолетовой окраски. Реакции мешают Bi^{3+} -, Hg^{2+} -, Fe^{3+} -ионы.

§ 10. Обнаружение катионов микрокристаллоскопическим путем

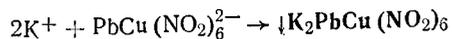
Реакция ионов натрия с $(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Na^+ -ионы с уранилацетатом в присутствии уксусной кислоты дают осадок двойной соли $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$ желтого цвета (рис. 2):



Эту реакцию можно проводить в присутствии большинства катионов. Более чувствительной она становится в присутствии солей магния или цинка. При этом образуется соль состава

$\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. PO_4^{3-} -, AsO_4^{3-} -ионы мешают проведению реакции.

Реакция ионов калия с $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$. K^+ -ионы с тройным нитритом $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ образуют черные кубические кристаллы:



Реакцию следует проводить в нейтральной среде. Ее проведению мешают NH_4^+ -ионы.

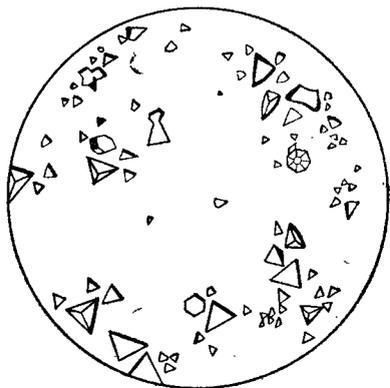


Рис. 2. Кристаллы $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2$

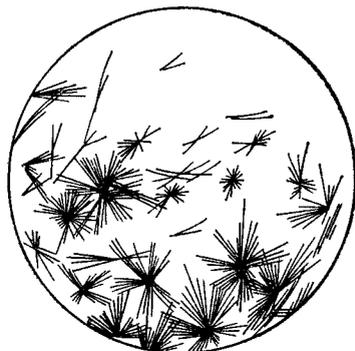


Рис. 3. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

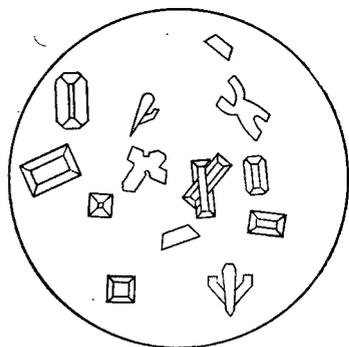


Рис. 4. Кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из разбавленных растворов



Рис. 5. Кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло и выпаривают почти досуха на водяной бане. На полученный осадок помещают каплю свежеприготовленного реактива $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$. При наличии K^+ -ионов образуются ясно выраженные темно-оранжевые или черные кубические кристаллы, легко различимые под микроскопом.

Реакция обнаружения Ca^{2+} -ионов. 1 каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло, прибавляют 1 каплю разбавленного раствора серной кислоты и слегка упаривают на водяной бане. В присутствии Ca^{2+} -ионов образуются характерные кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3).

Реакция ионов магния с гидрофосфатом натрия или аммония. Mg^{2+} -ионы с гидрофосфатом натрия или аммония в присутствии аммиачного буферного раствора образуют белый кристаллический осадок двойной соли MgNH_4PO_4 . Проведению реакции мешают Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -ионы, а также ионы тяжелых металлов, образующие в этих условиях осадки фосфатов (рис. 4).

Реакция ионов кобальта и цинка с тетрароданомеркуриатом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. 1) Co^{2+} -ионы образуют с тетрароданомеркуриатом аммония осадок тетрароданомеркуриата кобальта синего цвета. Наличие Zn^{2+} -ионов увеличивает чувствительность этой реакции. Fe^{3+} -ионы мешают этой реакции.

2) Zn^{2+} -ионы в присутствии следов Co^{2+} -ионов образуют с тетрароданомеркуриатом осадок смешанных кристаллов голубого или синего цвета состава $\text{ZnCo}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_2$. Реакции мешают Fe^{3+} - и Cu^{2+} -ионы (рис. 5).

Глава II

АММИАЧНО-ФОСФАТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ*

§ 1. Принцип метода и классификация катионов

Преимущества метода. Излагаемый ниже систематический аммиачно-фосфатный метод анализа катионов в методическом отношении имеет целый ряд преимуществ по сравнению с другими методами анализа:

1. В отличие от сероводородного метода анализа в нем полностью отпадает необходимость применения сероводорода.

2. Присутствие PO_4^{3-} -ионов в исходной анализируемой смеси, обычно усложняющих систематический ход анализа катионов другими методами, вследствие образования в нейтральной или щелочных средах малорастворимых фосфатов, не мешает ходу анализа аммиачно-фосфатным методом.

3. При анализе смесей катионов аммиачно-фосфатный метод отличается относительно высокой точностью и экспрессностью. Его методическим преимуществом является то, что он позволяет уча-

* Метод разработан А. П. Крешковым и А. Н. Яровенко на кафедре аналитической химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева.

шимся на практике ознакомиться с большим разнообразием свойств встречающихся соединений.

Метод основан на использовании различной растворимости фосфатов в воде, кислотах (сильных, слабых), щелочах и водном растворе NH_3 (табл. 10).

В воде растворяются только фосфаты щелочных металлов и аммония, все остальные фосфаты в воде нерастворимы.

В концентрированном растворе NH_3 растворяются фосфаты Ag_3PO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ и соответствующие гидрофосфаты, нерастворимые в воде. Растворение сопровождается образованием комплексных ионов, например состава $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и др.

Не растворяются в водных растворах аммиака $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4 , MnNH_4PO_4 , FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, CrPO_4 , AlPO_4 , BiPO_4 , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{SbO})_3\text{PO}_4$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, Hg_3PO_4 и др.

В уксусной кислоте растворяются все фосфаты, за исключением FePO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , AlPO_4 , т. е. катионов в степени окисления 3+. В дальнейшем их переводят в раствор действием минеральных кислот. В аммиачно-фосфатном методе принято деление катионов на пять аналитических групп.

Первая аналитическая группа катионов (Na^+ , K^+ , NH_4^+). К первой аналитической группе относятся катионы натрия, калия и аммония, фосфаты которых растворимы в воде. Эта аналитическая группа не имеет общего группового реагента.

Вторая аналитическая группа катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+}). Ко второй аналитической группе относятся катионы, осаждаемые из концентрированного аммиачного раствора в виде малорастворимых фосфатов действием группового реагента — фосфата натрия или аммония.

Катионы второй аналитической группы в свою очередь подразделяются на две подгруппы:

1-я подгруппа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} -ионы. Фосфаты катионов в степени окисления 2+ хорошо растворимы в уксусной кислоте.

2-я подгруппа: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} -ионы. Фосфаты катионов в степени окисления 3+ нерастворимы в уксусной кислоте.

Третья аналитическая группа катионов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). К третьей аналитической группе относятся катионы, фосфаты которых растворимы в водных растворах NH_3 с образованием аммиакатов типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Четвертая аналитическая группа (Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^{V} , As^{III} , As^{V}). К четвертой аналитической группе относятся ионы олова и сурьмы, которые образуют при нагревании с азотной кислотой нерастворимые метасурьмяную и метаоловянную кислоты, а также соединения мышьяка (III и V). Соединения мышьяка (III) при нагревании с азотной кислотой окисляются в мышьяковую кислоту, которая при указанных условиях полностью адсорбируется образующейся метаоловянной кислотой.

Таблица 10

Отношение фосфатов к воде, кислотам и основаниям

Аналитическая группа	Фосфаты	Реактивы							
		H_2O	HCl	H_2SO_4	HNO_3	CH_3COOH	NaOH или KOH	NH_3	
I	K_3PO_4								
	Na_3PO_4								
	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$								
	$\downarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ белый	нерастворим	растворим	$\downarrow \text{BaSO}_4$ белый	растворим	растворим	растворим	нерастворим	нерастворим
II	$\downarrow \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ белый	нерастворим	растворим	$\downarrow \text{SrSO}_4$ белый	растворим	растворим	растворим	нерастворим	нерастворим
	$\downarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ белый	нерастворим	растворим	$\downarrow \text{CaSO}_4$ белый	растворим	растворим	растворим	нерастворим	нерастворим
	$\downarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4$ белый	нерастворим	растворим	растворим	растворим	растворим	$\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ белый	нерастворим	нерастворим
	$\downarrow \text{MnNH}_4\text{PO}_4$ белый	нерастворим	растворим	растворим	растворим	растворим	$\downarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ белый	нерастворим	нерастворим
II	$\downarrow \text{FePO}_4$ желтовато-белый	нерастворим	растворим	растворим	растворим	растворим	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ бурый	нерастворим	нерастворим
	$\downarrow \text{CrPO}_4$ зеленый или фиолетовый	нерастворим	растворим	растворим	растворим	растворим	CrO_2^- зеленый раствор	нерастворим	нерастворим
	$\downarrow \text{BiPO}_4$ белый	нерастворим	растворим	растворим	растворим	растворим	растворим	растворим	растворим
II	$\downarrow \text{AlPO}_4$ белый	нерастворим	растворим	растворим	растворим	растворим	AlO_2^- бесцветный раствор	растворим	растворим

Аналитические группы	Фосфаты	Реактивы						
		H ₂ O	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH	NaOH или KOH	NH ₃
III	↓Ni ₃ (PO ₄) ₂ зеленый	нерастворим	растворим				↓Ni(OH) ₂ зеленый	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺ синий раствор
	↓Co ₃ (PO ₄) ₂ фиолетово-розовый	нерастворим	растворим				↓Co(OH) ₂ розовый	[Co(NH ₃) ₄] ²⁺ розовый раствор
	↓Zn ₃ (PO ₄) ₂ белый	нерастворим	растворим				ZnO ₂ ⁻ бесцветный раствор	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ бесцветный раствор
	↓Cd ₃ (PO ₄) ₂ белый	нерастворим	растворим				↓Cd(OH) ₂ белый	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ бесцветный раствор
	↓Cu ₃ (PO ₄) ₂ голубой	нерастворим	растворим				CuO ₂ ⁻ голубой раствор	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ синий раствор
	↓Hg ₃ (PO ₄) ₂ белый	нерастворим	растворим				нерастворим	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ бесцветный раствор

Продолжение табл. 10

Аналитические группы	Фосфаты	Реактивы						
		H ₂ O	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH	NaOH или KOH	NH ₃
IV	↓Sn ₃ (PO ₄) ₂ белый	нерастворим	растворим		↓H ₂ SnO ₃ белый	растворим	SnO ₂ ⁻ бесцветный раствор	нерастворим
	↓(SbO) ₃ PO ₄ белый	нерастворим	растворим		↓HSbO ₃ белый	нерастворим	SbO ₃ ⁻ бесцветный раствор	нерастворим
V	↓Ag ₃ PO ₄ желтоватый	нерастворим	↓AgCl белый	↓Ag ₂ SO ₄ белый	растворим		нерастворим	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺
	↓Hg ₃ PO ₄ белый	нерастворим	↓Hg ₂ Cl ₂ белый	↓Hg ₂ SO ₄ белый	растворим		нерастворим	↓Hg + черный (HgNH ₂) ₃ PO ₄
	↓Pb ₃ (PO ₄) ₂ белый	нерастворим	↓PbCl ₂ белый	↓PbSO ₄ белый	растворим		PbO ₂ ⁻ бесцветный раствор	нерастворим

Пятая аналитическая группа катионов (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}). К пятой аналитической группе относятся катионы, осаждаемые хлоридом сероводородной кислотой в виде малорастворимых хлоридов.

* * *

Деление катионов на пять аналитических групп в аммиачно-фосфатном методе анализа в известной мере напоминает их деление на группы в классическом сероводородном методе, что видно из сопоставления аналитических групп катионов этих методов.

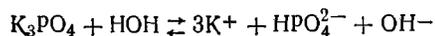
Сероводородный метод	Аммиачно-фосфатный метод
I группа: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	I группа: Na^+ , K^+ , NH_4^+
II группа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	II группа: 1-я подгруппа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} 2-я подгруппа: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+}
III группа: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	III группа: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}
IV группа: 1-я подгруппа: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} 2-я подгруппа: Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^V , As^{III} , As^V	IV группа: Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^V , As^{III} , As^V
V группа: Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}	V группа: Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}

§ 2. Первая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+)

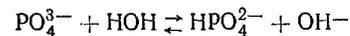
Общая характеристика катионов первой аналитической группы. Характерной чертой катионов I аналитической группы является хорошая растворимость в воде большинства их соединений. Так, например, хорошо растворимы фосфаты, хлориды, нитраты, сульфаты, карбонаты, гидроксиды и др. Поэтому катионы I аналитической группы не могут быть одновременно осаждены с помощью какого-либо реактива, т. е. не имеют общего группового реагента, что отличает I группу катионов от всех остальных групп.

Катионы I группы бесцветны и растворы большинства их солей бесцветны. Окрашенными соединениями являются хроматы (желтые), бихроматы (оранжевые), манганаты (зеленые), перманганаты (малиново-красные), гексацианоферраты (II) (желтые), гексацианоферраты (III) (красные), гексанитрокобальтаты (III) (желтые).

Растворы солей, образованных катионами натрия и калия и слабыми кислотами, вследствие гидролиза дают щелочную реакцию



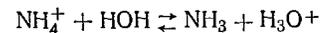
или



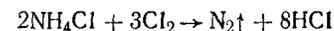
Растворы солей аммония и сильных кислот — кислую реакцию



или



Катионы калия и натрия устойчивы к действию окислителей и восстановителей. NH_4^+ -ионы способны окисляться при действии сильных окислителей, например:



При нагревании и прокаливании многие соли калия и натрия устойчивы, соли аммония в этих условиях легко разлагаются и возгоняются, в особенности это относится к аммонийным солям летучих кислот.

Обзор реакций на катионы первой аналитической группы. Сопоставление частных и общих реакций позволяет выявить и использовать наилучшие методы отделения и открытия ионов в смеси. Для наглядности составляют сводные таблицы, в которых указывают, какие реактивы и при каких условиях действуют на каждый вид ионов, какие получаются при этом соединения, приводят формулы и характерные особенности.

Такой сводной таблицей для катионов первой аналитической группы является табл. 11. Из табл. 11 следует сделать выводы:

1) открытию NH_4^+ -ионов при помощи KOH , NaOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 остальные катионы I аналитической группы не мешают;

2) открытию Na^+ -ионов реакцией с KH_2SbO_4 мешают ионы аммония. Следовательно, для обнаружения ионов натрия этим реактивом необходимо предварительно удалять аммониевые соли выпариванием раствора и последующим прокаливанием сухого остатка или кипячением с растворами K_2CO_3 ;

3) открытию Na^+ -ионов уранилацетатом катионы I аналитической группы не мешают;

4) открытию K^+ -ионов мешают ионы аммония, следовательно, для открытия ионов калия необходимо предварительно удалять аммониевые соли выпариванием раствора и последующим прокаливанием сухого остатка или кипячением растворов с Na_2CO_3 ;

5) если K^+ -ионы открывают реакцией с $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, можно воспользоваться растворимостью $(\text{NH}_4)[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ в 3 н. растворе NaOH , что позволяет открывать ионы калия в присутствии NH_4^+ -ионов, не прибегая к предварительному их удалению.

В дальнейшем, в целях приобретения навыков самостоятельной работы, предлагается вывести из таблиц подобного рода делать самим студентам.

Обзор реакций на катионы I аналитической группы

Реактивы	Катионы		
	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺
KOH, NaOH (при кипячении)	NH ₃ ↑	—	—
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ (при кипячении)	NH ₃ ↑	—	—
KH ₂ SbO ₄ (на холоду)	↓ H ₂ SbO ₃ , белый	—	↓ NaH ₂ SbO ₄ , белый
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	↓ (NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], желтый	↓ K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], желтый	—
Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]	↓ (NH ₄) ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆], черный	↓ K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆], черный	—
UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	—	—	↓ Na(UO ₂)(CH ₃ COO) ₃ , желтый
Zn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₈	—	—	↓ NaZn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ ·9H ₂ O, желтый
Na[B(C ₆ H ₅) ₄]	↓ NH ₄ [B(C ₆ H ₅) ₄], белый, растворяется в 3 н. растворе NaOH	↓ K[B(C ₆ H ₅) ₄], белый	—
Na[B(C ₆ H ₅) ₄] + 3 н. раствор NaOH	—	↓ K[B(C ₆ H ₅) ₄], белый	—

§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы

Первый вариант

1. **Открытие и отделение NH₄⁺-ионов.** Наливают в две пробирки по 5 капель исследуемого раствора. В одну из них (проба 1) добавляют 5 капель 2 н. Na₂CO₃ или NaOH, в другую (проба 2) — 5 капель 2 н. K₂CO₃ или KOH. Обе пробирки нагревают на водяной бане. При наличии в исследуемом растворе NH₄⁺-ионов из пробирок выделяется NH₃, который обнаруживают, как указано на с. 9, 43. В этом случае раствор необходимо нагревать до полного удаления аммиака.

2. **Открытие K⁺-ионов.** После полного удаления NH₄⁺-ионов из пробы 1 к ней прибавляют 3—4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и 2 капли раствора Na₃[Co(NO₂)₆]. При наличии K⁺-ионов выпадает желтый осадок (табл. 11).

3. **Открытие Na⁺-ионов.** После удаления из пробы 2 NH₄⁺-ионов к ней прибавляют 2 н. раствор уксусной кислоты до нейтрализации раствора и затем открывают Na⁺-ионы.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло и осторожно выпаривают почти досуха. После этого рядом с первой каплей на стекло помещают 1—2 капли раствора уранилацетата или цинкуранилацетата в разбавленной уксусной кислоте. Стеклопалочкой осторожно смешивают каплю раствора с сухим остатком. Через 1—2 мин при наличии Na⁺-ионов образуются желтые кристаллы (тетраэдры и октаэдры) натрийуранилацетата или натрийцинкуранилацетата.

Соответствующая схема систематического хода анализа смеси катионов первой аналитической группы представлена в табл. 12.

Второй вариант

1. **Удаление солей аммония прокаливанием.** В пробирку наливают 5 капель исследуемого раствора и реакцией с NaOH или реактивом Несслера устанавливают наличие или отсутствие NH₄⁺-ионов (см. табл. 11).

2. В случае отсутствия NH₄⁺-ионов наливают в две пробирки по 5 капель исследуемого раствора. В одной из них открывают K⁺-ионы, во второй — Na⁺-ионы (см. табл. 11).

3. В случае присутствия NH₄⁺-ионов в фарфоровый тигель или маленькую чашку наливают 10 капель исследуемого раствора и выпаривают его досуха, а затем остаток прокалывают до полного удаления солей аммония (до прекращения выделения белого дыма). К сухому остатку прибавляют несколько капель воды и уксусной кислоты. Если раствор мутный, его центрифугируют и в отдельных порциях прозрачного раствора определяют Na⁺- и K⁺-ионы соответствующими реакциями.

Схема систематического хода анализа смеси катионов первой аналитической группы (первый вариант)

Проба	Операции	Реактивы	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ -ионы
1 Открытие NH ₄ ⁺ - и K ⁺ -ионов	Открытие и удаление NH ₄ ⁺ -ионов	Na ₂ CO ₃ или NaOH при кипячении до исчезновения NH ₃	Выделение NH ₃ ↑
	Открытие K ⁺ -ионов (раствор 1)	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] + CH ₃ COOH	↓K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] желтый
2 Открытие NH ₄ ⁺ - и Na ⁺ -ионов	Открытие и удаление NH ₄ ⁺ -ионов	K ₂ CO ₃ или KOH при кипячении до исчезновения NH ₃	Выделение NH ₃ ↑
	Открытие Na ⁺ -ионов (раствор 2 или исходный раствор)	(UO ₂)(CH ₃ COO) ₂ в присутствии CH ₃ COOH	↓Na(UO ₂)(CH ₃ COO) ₃ желтый

Третий вариант (с применением Na[B(C₆H₅)₄])

Данный вариант значительно упрощает и ускоряет анализ смеси катионов I аналитической группы, так как исключается длительный процесс полного удаления NH₄⁺-ионов.

1. В отдельных порциях исследуемого раствора открывают NH₄⁺- и Na⁺-ионы соответствующими реакциями (см. табл. 11).

2. В случае присутствия NH₄⁺-ионов к новой порции исследуемого раствора (5 капель) прибавляют 5 капель 3 н. раствора NaOH и 2—3 капли раствора тетрафенилбората натрия Na[B(C₆H₅)₄]. При наличии ионов калия выпадает белый кристаллический осадок (см. табл. 11).

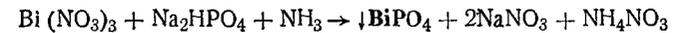
Для приготовления рабочего раствора Na[B(C₆H₅)₄] около 1,8 г его растворяют в 1 л воды (0,005 М) и примерно через сутки фильтруют*.

§ 4. Вторая аналитическая группа катионов
(Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Bi³⁺)

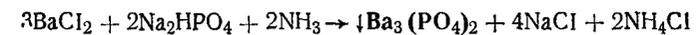
Общая характеристика катионов второй аналитической группы. Групповым реактивом второй аналитической группы катионов являются гидрофосфаты щелочных металлов или аммония. Под действием группового реактива в сильно аммиачной водной среде катионы II аналитической группы выпадают в осадок в виде малорастворимых фосфатов.

Как было указано ранее (см. § 1), по отношению их фосфатов к уксусной кислоте катионы второй аналитической группы делят на две подгруппы. Фосфаты первой подгруппы катионов (Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺) растворимы в уксусной кислоте. Фосфаты второй подгруппы катионов (Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Bi³⁺) в уксусной кислоте нерастворимы.

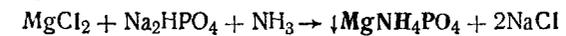
При действии группового реактива на катионы второй аналитической группы в присутствии водного раствора NH₃ (при pH ≈ 10) ионы висмута, железа, хрома, алюминия, бария, стронция, кальция образуют средние соли состава BiPO₄, FePO₄, CrPO₄, AlPO₄, Fe₃(PO₄)₂, Ba₃(PO₄)₂, Sr₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂, а ионы марганца и магния — двойные соли состава MgNH₄PO₄, MnNH₄PO₄. Например:



или в ионной форме $\text{Bi}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow \downarrow \text{BiPO}_4 + \text{NH}_4^+$



или в ионной форме $3\text{Ba}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \downarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{NH}_4^+$



или в ионной форме $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow \downarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4$

* Раствор такой концентрации надежно открывает калий в студенческих задачах, но не открывает следы калия, присутствующие в реактивах и стекле химической посуды.

Следует отметить, что до того, как испытывать раствор гидрофосфатом, необходимо провести окисление ионов железа (II) в ионы железа (III) и для полноты осаждения ионов хрома (III) в виде осадка CrPO_4 добавить соли железа (III), если ионы железа отсутствуют в исследуемом растворе, так как образующийся FePO_4 увлекает в осадок CrPO_4 и способствует полному осаждению ионов хрома.

Различное отношение фосфатов катионов второй аналитической группы к уксусной кислоте можно объяснить следующим образом. Фосфорная кислота в водных растворах подвергается ступенчатой диссоциации



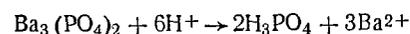
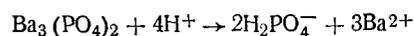
Каждая из этих ступеней диссоциации характеризуется определенной величиной константы диссоциации:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 1,2 \cdot 10^{-2}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1,6 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 3,6 \cdot 10^{-12}.$$

Нерастворимые в воде фосфаты, растворяясь в кислотах, в зависимости от силы и концентрации кислоты могут образовать гидрофосфат- (HPO_4^{2-}) или дигидрофосфат- (H_2PO_4^-) ионы; при достаточном количестве сильной минеральной кислоты может иметь место образование фосфорной кислоты, которая по сравнению с сильной минеральной кислотой является более слабым электролитом.

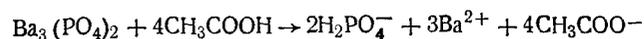
Например, при растворении $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в хлористоводородной кислоте протекают реакции



Растворение фосфатов в уксусной кислоте сопровождается образованием HPO_4^{2-} - или H_2PO_4^- -ионов. Это объясняется тем, что константа диссоциации CH_3COOH ($1,8 \cdot 10^{-5}$) значительно больше K_2 и K_3 фосфорной кислоты:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} > K_2 \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ и } K_{\text{CH}_3\text{COOH}} > K_3 \text{H}_3\text{PO}_4$$

В таком случае реакция полного растворения фосфата бария в уксусной кислоте может быть представлена следующим уравнением:



Большинство соединений катионов второй аналитической группы бесцветны и мало растворимы в воде. Окрашенными являются хроматы бария, стронция, кальция и висмута (желтые), соединения марганца высшей степени окисления (четырехвалентного — бурые, шестивалентного — зеленые и семивалентного — фиолетовые), соли железа (III), хрома (III) и хрома (VI), сульфиды железа (II) и железа (III), иодид, сульфид и роданид висмута.

Нерастворимыми в воде являются гидроксиды, цианиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты, силикаты, а также гексацианоферраты (II) железа (II) и (III), висмута, бария, кальция, магния, гексацианоферраты (III) железа (II) и висмута, хроматы железа (II) и (III), висмута, бария, стронция, иодид висмута, сульфаты бария и стронция (кальция).

Растворимы в воде хлориды, бромиды, нитраты, нитриты, ацетаты, а также иодиды железа (II) и (III), алюминия, хрома, бария, стронция, кальция, марганца, магния и хроматы алюминия и железа.

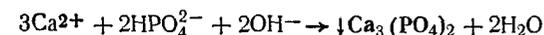
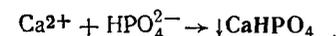
Соединения железа, хрома, висмута низших степеней окисления способны окисляться, а соединения высших степеней окисления — восстанавливаться.

Mn^{2+} -ионы способны окисляться как в кислой, так и в щелочной или нейтральной средах с образованием MnO_4^- , MnO_4^{2-} -ионов и MnO_2 .

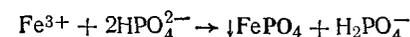
Катионы бария, стронция, кальция, магния и алюминия устойчивы по отношению к действию окислителей и восстановителей.

Общие реакции катионов II аналитической группы. 1. Действие гидрофосфатов щелочных металлов и аммония (см. табл. 7). Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ образуют с катионами второй аналитической группы белые осадки гидрофосфатов или фосфатов магния, марганца, бария, стронция, кальция, железа (II), алюминия и висмута; желтые осадки железа (III) и зеленые — хрома (III).

Средние фосфаты образуются, как правило, при значениях pH растворов, значительно больших 7, причем эти значения могут быть достигнуты добавлением избытка осадителя, отличающегося щелочной реакцией его водного раствора (Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4). Например:

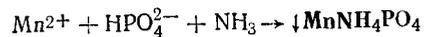


и

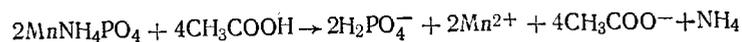


В присутствии NH_3 , водные растворы которого имеют щелочную реакцию, образуют осадки средних фосфатов все катионы второй аналитической группы, за исключением катионов марганца и маг-

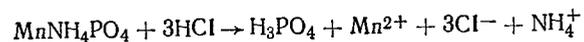
ния, которые при этих условиях образуют белые кристаллические осадки двойных солей. Например:



Гидрофосфаты и фосфаты магния, марганца, бария, стронция, кальция, а также MgNH_4PO_4 и MnNH_4PO_4 растворимы в уксусной и минеральных кислотах:



и

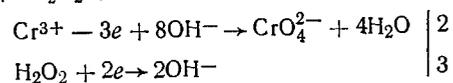
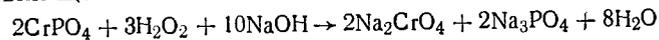


Гидрофосфаты железа (III), алюминия, хрома и висмута нерастворимы в уксусной кислоте, а растворимы в минеральных кислотах (за исключением BiPO_4 , нерастворимого в азотной кислоте).

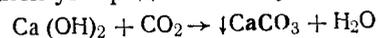
Фосфаты алюминия и хрома растворимы в избытке едких щелочей:



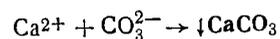
Фосфаты хрома легко окисляются сильными окислителями в присутствии щелочей:



2. Действие гидроксида калия или натрия (см. табл. 5). КОН или NaOH образует в соответствующих условиях белые аморфные осадки гидроксидов магния, марганца, алюминия и висмута, зеленые — гидроксидов железа (II) и хрома (III), буро-красный — железа (III). При этом наряду с гидроксидами частично образуются осадки карбонатов бария, стронция и кальция вследствие загрязнения реактивов карбонатами, образующимися при поглощении КОН и NaOH двуокиси углерода из воздуха:

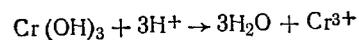


или

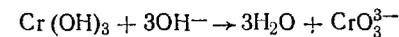


В присутствии значительных концентраций NH_4^+ -ионов гидроксиды магния, марганца, железа (II) или не выпадают в осадок, или выпадают не полностью. Поэтому для полноты выделения этих гидроксидов необходимо предварительно удалить из раствора соли аммония.

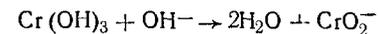
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляются кислородом воздуха до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ бурого цвета. $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладают амфотерными свойствами и поэтому растворимы и в кислотах и в щелочах:



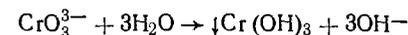
При растворении $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в избытке щелочей образуются соответственно алюминаты и хромиты:



или

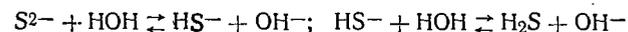
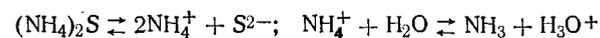


При кипячении хромиты разлагаются с образованием $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

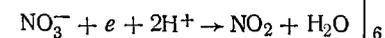
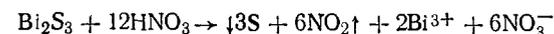
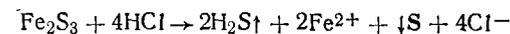


3. Действие сульфида аммония (см. табл. 9). $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ осаждает MnS телесного цвета, черные FeS , Fe_2S_3 , Bi_2S_3 , гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ белого и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ зеленого цветов. Образование гидроксидов хрома и алюминия при действии сульфида аммония на их соли объясняется наличием OH^- -ионов в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

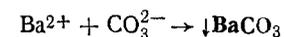
Сульфид аммония является солью слабого основания и слабой кислоты, в водных растворах подвергается гидролизу, в результате чего растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ содержат самые разнообразные ионы и молекулы:



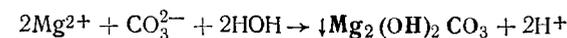
MnS , FeS , Fe_2S_3 растворимы в минеральных кислотах, Bi_2S_3 растворим только в азотной кислоте:



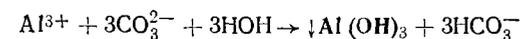
4. Действие карбонатов (см. табл. 8). $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 образуют с растворимыми солями бария, стронция, кальция, марганца, железа (II) карбонаты (средние или основные):



Соли магния, висмута и железа (III) при кипячении с карбонатами образуют белые осадки оксикарбонатов $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3$ и бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$:



Соли алюминия и хрома образуют осадки гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

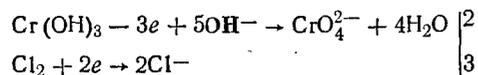
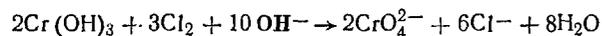


5. Действие серной кислоты (см. табл. 4). Серная кислота и растворимые в воде сульфаты при взаимодействии с солями бария,

стронция и кальция образуют белые осадки сульфатов $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$. Эти осадки нерастворимы в разбавленных кислотах. Осаждение $CaSO_4$ всегда бывает неполным, так как сульфат кальция заметно растворим в воде. Остальные катионы второй аналитической группы серной кислотой и сульфатами не осаждаются.

6. Действие окислителей и восстановителей. Катионы бария, стронция, кальция, магния, алюминия устойчивы по отношению к окислителям и восстановителям. Ионы марганца, хрома (III), железа (II) и (III) и висмута (III) вступают в реакции окисления и восстановления как в кислой, так и щелочной средах.

В щелочной среде хлор, бром, пероксид водорода, гипохлорит, двуокись свинца, перманганат окисляют ионы хрома (III) в хромат:



В кислой среде соединения Cr (III) окисляются сильным окислителем в соединения Cr (VI) с образованием бихромата ($Cr_2O_7^{2-}$). Окисление железа (II) в железо (III) может быть осуществлено в щелочной среде большинством окислителей и кислородом воздуха, а в кислой среде — азотной и хлорной кислотами и кислородом воздуха. Ионы марганца окисляются различными окислителями, образуя окрашенные анионы разных степеней окисления марганца. Восстановители в кислой среде восстанавливают марганец (VII), (VI), (IV), хром (VI), железо (III), висмут (V) из их высших степеней окисления до низших степеней окисления, Bi^{3+} -ионы могут восстанавливаться до металлического состояния.

Результаты действия различных реактивов на катионы первой подгруппы второй аналитической группы представлены в табл. 13.

§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов первой подгруппы второй аналитической группы

Предварительные испытания. В отдельной порции начального раствора устанавливают наличие Mn^{2+} -ионов окислением их PbO_2 .

Систематический ход анализа. 1. *Отделение Mn^{2+} -ионов.* К 10—15 каплям исследуемого раствора смеси катионов первой подгруппы второй аналитической группы прибавляют 3—4 капли концентрированной азотной кислоты, несколько кристаллов $KBrO_3$ и нагревают. Mn^{2+} -ионы окисляются с образованием черного осадка H_2MnO_3 . Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей 2—3 капли 2 н. раствора уксусной кислоты.

Осадок 1
 H_2MnO_3

Раствор 1
 Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -ионы

Таблица 13

Обзор реакций катионов первой подгруппы второй аналитической группы

Реактивы	Катионы				
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}
$Na_2HPO_4 + NH_4Cl + NH_3$ (водный раствор)	$\downarrow Ba_3(PO_4)_2$	$\downarrow Sr_3(PO_4)_2$	$\downarrow Ca_3(PO_4)_2$	$\downarrow MgNH_4PO_4$	$\downarrow MnNH_4PO_4$
$(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3 или K_2CO_3	$\downarrow BaCO_3$	$\downarrow SrCO_3$	$\downarrow CaCO_3$	$\downarrow (MgOH)_2CO_3$	$\downarrow MnCO_3$ Буреет на воздухе, образуя $\downarrow MnO_2$
$(NH_4)_2S + NH_4Cl + NH_3$ (водный раствор)	—	—	—	—	$\downarrow MnS$ Телесного цвета, растворим в минеральных кислотах
H_2SO_4 или Na_2SO_4	$\downarrow BaSO_4$ Белые, нерастворимы в разбавленных кислотах	$\downarrow SrSO_4$	$\downarrow CaSO_4$ Белый, растворим заметно в горячей воде	—	—
$(NH_4)_2SO_4$ (насыщенный раствор)	$\downarrow BaSO_4$ Белые, нерастворимы в разбавленных кислотах	$\downarrow SrSO_4$	$[Ca(SO_4)_2]^{2-}$ Бесцветный раствор	—	—

Белые, растворимые в минеральных и уксусной кислотах

Белые, растворимые в минеральных и уксусной кислотах

Белые, нерастворимы в разбавленных кислотах

Белые, нерастворимы в разбавленных кислотах

Катионы

Реактивы	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺
K ₂ Cr ₂ O ₇ (в присутствии CH ₃ COOH)	↓BaCrO ₄ Желтый, раство- рим в минеральных кислотах	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	↓BaC ₂ O ₄ Белые, растворимы в минеральных кислотах при кипячении и нерастворимы в уксусной кислоте	↓SrC ₂ O ₄	↓CaC ₂ O ₄	—	↓MnC ₂ O ₄ Белый, растворим в минеральных кис- лотах
Окислители: 1) в щелочной среде (H ₂ O ₂ , Cl ₂ , Br ₂) и в кислой среде (BrO ₃ ⁻)	—	—	—	—	↓H ₂ MnO ₃ , ↓MnO ₂ Бурые, растворимы в HCl
2) в азотнокислой среде (PbO ₂)	—	—	—	—	HMnO ₄

2. Растворение H₂MnO₃ и открытие Mn²⁺-ионов.

Осадок 1 переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 1—2 мл 6 н. раствора азотной кислоты и 0,5 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Смесь кипятят до полного разложения перекиси водорода. В полученном растворе открывают Mn²⁺-ионы действием PbO₂. В присутствии Mn²⁺-ионов появляется красно-фиолетовое окрашивающее раствора, обусловливаемое образованием HMnO₄.

3. Отделение и открытие Ba²⁺-ионов. 1—2 капли раствора 1 нейтрализуют аммиаком и прибавляют 1—2 капли раствора уксусной кислоты и 2—3 капли 2 н. раствора хромата калия. Полученный раствор нагревают почти до кипения. В присутствии Ba²⁺-ионов образуется желтый осадок BaCrO₄. В случае обнаружения Ba²⁺-ионов остальную часть раствора 1 также нейтрализуют и к ней приливают 1—2 капли раствора CH₃COOH, 3—4 капли 2 н. раствора хромата или бихромата калия в присутствии ацетата натрия, полученную смесь нагревают и выпавший желтый осадок BaCrO₄ отделяют центрифугированием.

Осадок 2

BaCrO₄

Раствор 2

Sr²⁺-, Ca²⁺-, Mg²⁺-, K⁺-, Cr₂O₇²⁻-ионы

4. Отделение Cr₂O₇²⁻-ионов от Sr²⁺-, Ca²⁺-, Mg²⁺-ионов. Раствор 2 имеет оранжевую окраску, что свидетельствует о наличии Cr₂O₇²⁻-ионов. Для дальнейшего исследования следует отделить Cr₂O₇²⁻-ионы. Для этого раствор 2 нагревают почти до кипения, добавляют по каплям 6 н. водный раствор NH₃ до щелочной реакции. При этом оранжевая окраска раствора переходит в желтую. Затем к горячему раствору приливают 3—4 капли раствора гидрофосфата аммония, нагревают почти до кипения, перемешивают и центрифугируют. Осадок фосфатов стронция, кальция и магния промывают теплой водой до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными.

Осадок 3

Sr₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂, MgNH₄PO₄

Раствор 3

CrO₄²⁻-ионы (не исследуют)

5. Растворение фосфатов. Осадок 3 растворяют в 2 н. растворе уксусной кислоты.

Раствор 4

Sr²⁺-, Ca²⁺-, Mg²⁺-ионы

6. Отделение и открытие Sr²⁺-ионов. К 1—2 каплям раствора 4 (отдельная проба) прибавляют 2—3 капли насыщенного раствора (NH₄)₂SO₄, раствор нагревают. В присутствии Sr²⁺-ионов выпадает белый осадок SrSO₄. Тогда к остальной части раствора 4 добавляют насыщенный раствор (NH₄)₂SO₄ при нагревании: выпавший осадок SrSO₄ отделяют центрифугированием.

Осадок 4

SrSO₄

Раствор 5

NH₄⁺-, [Ca(SO₄)₂]²⁻-, Mg²⁺-ионы

7. *Отделение и открытие Ca²⁺-ионов.* К 1—2 каплям (отдельная проба) исследуемого раствора 5 прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора (NH₄)₂C₂O₄ и нагревают. В присутствии Ca²⁺-ионов выпадает белый осадок CaC₂O₄. Если в отдельной порции исследуемого раствора 5 были обнаружены Ca²⁺-ионы, то ко всей порции раствора 5 добавляют 2 капли 2 н. раствора оксалата аммония. Полученную смесь нагревают.

Осадок 5
CaC₂O₄

Раствор 6
NH₄⁺-, Mg²⁺-ионы

8. *Открытие Mg²⁺-ионов.* К раствору 6 приливают 2—3 капли 2 н. раствора гидрофосфата аммония, 2 н. водный раствор NH₃ до щелочной реакции и 3 капли 2 н. раствора хлорида аммония. В присутствии Mg²⁺-ионов выпадает белый осадок MgNH₄PO₄ (см. табл. 13).

Схема систематического хода анализа смеси катионов первой подгруппы второй аналитической группы приведена в табл. 14. Результаты действия различных реактивов на катионы второй подгруппы второй аналитической группы показаны в табл. 15.

§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов второй подгруппы второй аналитической группы катионов

Предварительные испытания. Предварительные испытания проводят в отдельных пробах исследуемого раствора.

1. *Открытие Fe²⁺-ионов.* 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe²⁺-ионы действием K₃[Fe(CN)₆]. При наличии Fe²⁺-ионов образуется синий осадок турбулешной сини Fe₃[Fe(CN)₆]₂ — гексацианоферрат (III) железа (II).

2. *Открытие Fe³⁺-ионов.* 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe³⁺-ионы действием K₄[Fe(CN)₆]. При наличии Fe³⁺-ионов образуется синий осадок берлинской лазури — гексацианоферрата (II) железа (III) Fe₄[Fe(CN)₆]₃.

3. *Открытие Cr³⁺-ионов.* Каплю исследуемого раствора помещают на фильтровальную бумагу, прибавляют каплю 2 н. раствора NaOH, каплю 3%-ного раствора перекиси водорода и каплю раствора ацетата бензидина. В присутствии Cr₄²⁺-ионов образуется синее пятно.

Систематический ход анализа. Систематический анализ проводят с отдельной порцией анализируемого раствора.

1. *Отделение Al³⁺-, Cr³⁺-ионов от Fe²⁺-, Fe³⁺-, V³⁺-ионов.* 1—2 мл исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 5—6 капель 6 н. раствора гидроксида натрия (или калия) и 3—4 капли 3%-ного раствора перекиси водорода; смесь нагревают.

Осадок 1
Fe(OH)₃, V(OH)₃

Раствор 1
AlO₂⁻-, CrO₄²⁻-ионы

Таблица 14

Схема систематического хода анализа смеси катионов первой подгруппы второй аналитической группы (Сначала проводят предварительные испытания на Mn²⁺-ионы)

Операции	Реактивы	Ва ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -, Mg ²⁺ -, Mn ²⁺ -ионы
Отделение Mn ²⁺ -ионов	HNO ₃ +KBrO ₃ (при нагревании)	Осадок 1 ↓ H ₂ MnO ₃
Растворение H ₂ MnO ₃ и открытие Mn ²⁺ -ионов (осадок 1)	HNO ₃ +PbO ₂ (при нагревании)	HMnO ₄ красно-фиолетовое окрашивание
Отделение и открытие Ba ²⁺ -ионов (раствор 1)	NH ₃ до нейтральной реакции, затем CH ₃ COONa+K ₂ CrO ₄ или CH ₃ COONa+K ₂ Cr ₂ O ₇	Осадок 2 ↓ BaCrO ₄
		Раствор 2 Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -, Mg ²⁺ -, Cr ₂ O ₇ ²⁻ -, NH ₄ ⁺ -ионы

Операции	Реактивы	Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -, Mg ²⁺ -, Mn ²⁺ -ионы			
Отделение Cr ₂ O ₇ ²⁻ -ионов от Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -, Mg ²⁺ -ионов (раствор 2)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₃ (водный раствор)			Осадок 3 ↓Sr ₃ (PO ₄) ₂ , ↓Ca ₃ (PO ₄) ₂ ↓MgNH ₄ PO ₄	Раствор 3 CrO ₄ ²⁻ -ионы (не исследуют)
Растворение фосфатов (осадок 3)	2 н. раствор CH ₃ COOH			Раствор 4 Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -, Mg ²⁺ -ионы +HPO ₄ ²⁻ -+H ₂ PO ₄ ⁻ -ионы	
Отделение и открытие Sr ²⁺ -ионов (раствор 4)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (при нагревании)			Осадок 4 ↓SrSO ₄	Раствор 5 [Ca(SO ₄) ₂] ²⁻ -, Mg ²⁺ -, HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ -ионы
Отделение и открытие Ca ²⁺ -ионов (раствор 5)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄			Осадок 5 ↓CaC ₂ O ₄	Раствор 6 Mg ²⁺ -, NH ₄ ⁺ -, HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ -ионы
Открытие Mg ²⁺ -ионов (раствор 6)	NH ₃ (водный раствор)				↓MgNH ₄ PO ₄

Таблица 15

Обзор реакций катионов второй подгруппы второй аналитической группы

Реактивы	Катионы				
	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺
N ₂ HPO ₄ + +NH ₄ Cl+NH ₃ (водный раствор)	↓AlPO ₄ белые растворим в щелочах растворимы в минеральных кислотах	↓Fe ₃ (PO ₄) ₂ растворим в CH ₃ COOH	↓FePO ₄ желтовато-белый, нерастворим в CH ₃ COOH	↓CrPO ₄ зеленый, растворим в щелочах	↓BiPO ₄ белый, нерастворим в HNO ₃ , растворим в HCl, H ₂ SO ₄
(NH ₄) ₂ S+ +NH ₄ Cl+NH ₃ (водный раствор)	↓Al(OH) ₃ белый, растворим в щелочах и в CH ₃ COOH	↓FeS черные растворимы в минеральных кислотах	↓Fe ₂ S ₃ +FeS+S	↓Cr(OH) ₃ зеленый, растворим в щелочах и в CH ₃ COOH	↓Bi ₂ S ₃ черный, растворим в HNO ₃
H ₂ S	—	—	Fe ²⁺ -ионы+↓S	—	↓Bi ₂ S ₃ черный, растворим в HNO ₃

Реактивы	Катионы				
	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺
NaOH или KOH	↓Al(OH) ₃ белый, растворим в щелочах и в кис- лотах	↓Fe(OH) ₂ белый, растворим в кислотах и в рас- творах солей аммо- ния	↓Fe(OH) ₃ бурый, растворим в кислотах	↓Cr(OH) ₃ зеленый, растворим в ще- лочах и кислотах	↓Bi(OH) ₃ , BiOCl белый, растворим в кислотах
NH ₃ (водный раствор)	то же (осаждение неполное)	то же (осаждение неполное)	то же	то же	то же
Na ₂ CO ₃ или K ₂ CO ₃	то же, как с NaOH или KOH	↓(FeOH) ₂ CO ₃ белый, бурет на воздухе, растворим в кислотах	то же	то же	↓Bi(OH)CO ₃ белый, растворим в кислотах
CH ₃ COONa при кипячении	↓Al(OH) ₂ CH ₃ COO белый, растворим в щелочах и в кис- лотах	—	↓Fe(OH) ₂ CH ₃ COO бурый, растворим в кислотах	растворимый комплекс сложного состава; в при- сутствии оксиацетатов алюминия и железа увле- кается в осадок основных солей	—

Продолжение табл. 15

Реактивы	Катионы				
	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	↓Fe ₂ [Fe(CN) ₆] белый растворимы в кислотах	↓Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ синий	—	↓Bi ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ желтоватый, раство- рим в кислотах
K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	↓Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ синий, растворим в кислотах	Fe[Fe(CN) ₆] красный раствор	—	↓Bi[Fe(CN) ₆] желтовато-бурий, растворим в кислотах
Реакции окисле- ния: 1) в щелочной среде 2), в кислой сре- де	— —	↓Fe(OH) ₃ бурий Fe ³⁺ -ионы желтые	— —	CrO ₄ ²⁻ -ионы желтого цвета Cr ₂ O ₇ ²⁻ -ионы оранжевого цвета	BiO ₃ ⁻ -ионы, бесцветный раствор BiO ₃ ⁻ -ионы, бесцветный раствор
Реакции восста- новления	—	—	Fe ²⁺ -ионы бесцветные	—	↓Bi черный

2. *Растворение осадка 1.* Осадок 1 обрабатывают при нагревании 6 н. раствором азотной кислоты. В раствор 2 переходят Fe^{3+} -, Bi^{3+} -ионы.

Раствор 2
 Fe^{3+} -, Bi^{3+} -ионы

3. *Открытие Bi^{3+} -ионов.* 3—4 капли раствора 2 помещают в пробирку, приливают каплю 3%-ного раствора $KNaC_4H_4O_6$ для связывания Fe^{3+} -ионов в комплексное соединение. Открывают Bi^{3+} -ионы действием свежеприготовленного раствора станнита натрия по образованию черного осадка металлического висмута (осадок 2). Присутствие Fe^{3+} -ионов было установлено в предварительных испытаниях, и поэтому реакция открытия Fe^{3+} -ионов в растворе 2 не производится.

4. *Открытие Al^{3+} -ионов.* К 2—3 каплям раствора 1 прибавляют концентрированный раствор NH_4Cl , полученную смесь нагревают до кипения, выпадает осадок.

Осадок 3
 $Al(OH)_3$

Раствор 3
 CrO_4^{2-} -ионы

К осадку 3 прибавляют раствор ализарина. В присутствии $Al(OH)_3$ осадок окрашивается в красный цвет. В растворе 3 устанавливают присутствие CrO_4^{2-} -ионов по образованию синей окраски от H_2O_2 в присутствии амилового спирта и серной кислоты.

Схема систематического хода анализа смеси второй подгруппы второй аналитической группы катионов приведена в табл. 16.

§ 7. Систематический ход анализа

смеси катионов второй аналитической группы

Предварительные испытания. В отдельных пробах исследуемого раствора открывают Fe^{3+} - и Fe^{2+} -ионы, что необходимо, так как фосфаты железа (II) в отличие от фосфатов железа (III) растворимы в уксусной кислоте, что приводит к частичной потере Fe^{2+} -ионов. Fe^{3+} -ионы открывают действием $K_4[Fe(CN)_6]$, а Fe^{2+} -ионы — действием $K_3[Fe(CN)_6]$. В предварительных пробах необходимо также открывать Cr^{3+} -ионы, осаждение которых в виде фосфатов требует обязательного присутствия Fe^{3+} -ионов. Cr^{3+} -ионы открывают в виде хромата (CrO_4^{2-} -ионов).

Систематический ход анализа. После выполнения в отдельных пробах предварительных испытаний приступают к выполнению систематического хода анализа.

1. *Окисление Fe^{2+} -ионов в Fe^{3+} -ионы.* К 6—8 мл исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли концентрированной азотной кислоты и нагревают. Если в предварительных испытаниях Fe^{2+} -ионы не были обнаружены, то эту операцию опускают.

Раствор 1
 Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Mn^{2+} -,
 Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Bi^{3+} -ионы

Таблица 16

Схема систематического хода анализа смеси катионов второй подгруппы второй аналитической группы
(Сначала проводят предварительные испытания на Fe^{2+} -, Fe^{3+} - и Cr^{3+} -ионы)

Операции	Реактивы	Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Bi^{3+} -ионы
Отделение Al^{3+} -, Cr^{3+} -ионов от Fe^{3+} -, Fe^{2+} - и Bi^{3+} -ионов	$NaOH + H_2O_2$ (при нагревании)	Осадок 1 $\downarrow Fe(OH)_3, Bi(OH)_3$
Растворение осадка 1	HNO_3 (при нагревании)	Раствор 2 Fe^{3+} -, Bi^{3+} -ионы
Открытие Bi^{3+} -ионов (раствор 2)	$NaOH + KNaC_4H_4O_6 +$ $+ Na_2SnO_2$	Осадок 2 $\downarrow Bi$
Открытие Al^{3+} -ионов (раствор 1)	NH_4Cl (концентрированный раствор) при нагревании	Осадок 3 $\downarrow Al(OH)_3$
		Раствор 3 CrO_4^{2-} -ионы

2. *Осаждение фосфатов катионов второй аналитической группы.* Если в предварительных испытаниях было установлено отсутствие Fe^{3+} -ионов, то к раствору 1 следует добавить 5 капель раствора, содержащего Fe^{3+} -ионы.

Далее раствор 1 медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании приливают к 2—3 мл 20%-ного водного раствора NH_3 и добавляют 2 н. раствор гидрофосфата аммония. При этом выпадает осадок фосфатов второй аналитической группы.

Осадок 1	Раствор 2
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4 , MnNH_4PO_4 , AlPO_4 , FePO_4 , CrPO_4 , BiPO_4	Катионы щелочных металлов и аммония, PO_4^{3-} -ионы (не исследуют)

3. *Отделение катионов первой подгруппы от фосфатов катионов второй подгруппы.* Осадок 1 переносят в фарфоровую чашку и при нагревании обрабатывают 2 мл 2 н. раствора уксусной кислоты. В осадке остаются фосфаты катионов второй подгруппы, в раствор переходят катионы первой подгруппы второй аналитической группы.

Осадок 2	Раствор 3
AlPO_4 , FePO_4 , CrPO_4 , BiPO_4	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , H_2PO_4^- -ионы

Анализ раствора проводят так, как это описано в табл. 14.

4. *Отделение Al^{3+} -, Cr^{3+} -ионов от Fe^{3+} -, V^{3+} -ионов.* Осадок 2 обрабатывают при нагревании 5—6 каплями 6 н. раствора гидроксида натрия и 3—4 каплями 3%-ного раствора пероксида водорода. При этом происходит растворение фосфатов алюминия и хрома и окисление Cr^{3+} -ионов в CrO_4^{2-} -ионы.

Осадок 3	Раствор 4
FePO_4 , BiPO_4	AlO_2^- , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} -ионы

5. *Растворение осадка 3.* Осадок 3 обрабатывают при нагревании небольшим количеством хлористоводородной кислоты.

Раствор 5
Fe^{3+} -, V^{3+} -ионы

В полученном растворе 5 открывают V^{3+} -ионы реакцией со свежеприготовленным станнитом натрия (см. табл. 15). Fe^{3+} -ионы были открыты в предварительной пробе.

6. *Отделение CrO_4^{2-} -ионов от Al^{3+} -ионов.* К раствору 4 прибавляют 2 н. раствор уксусной кислоты до явно кислой реакции. Выпадает белый осадок AlPO_4 . Для полноты выделения AlPO_4 в осадок к раствору 4 следует прибавить также 2—3 капли 2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 4	Раствор 6
AlPO_4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы

В осадке 4 открывают Al^{3+} -ионы, как было указано в табл. 15.

Схема систематического хода анализа смеси катионов первой и второй подгрупп второй аналитической группы приведена в табл. 17.

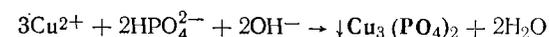
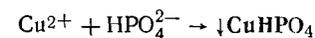
§ 8. Третья аналитическая группа катионов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+})

Общая характеристика катионов третьей аналитической группы. Групповым реактивом на катионы третьей аналитической группы является водный раствор аммиака, который осаждает их в виде гидроксидов, основных солей и амидосоединений. Эти соединения растворимы в избытке водного раствора NH_3 с образованием растворимых аммиакатов. Фосфаты катионов третьей группы также растворимы в избытке водного раствора NH_3 , тогда как фосфаты катионов второй аналитической группы в избытке водного раствора NH_3 нерастворимы. В отличие от катионов IV и V аналитических групп катионы третьей аналитической группы не дают осадков при действии хлористоводородной и азотной кислот.

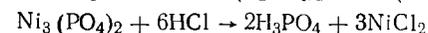
Большинство соединений катионов третьей группы малорастворимо в воде и многие из них окрашены. Растворимы в воде все хлориды, кроме хлорида меди (I), нитриты, нитраты, ацетаты, сульфаты. Нерастворимы в воде все гидроксиды, гексацианоферраты (II и III), сульфиды, карбонаты, оксалаты, фосфаты, арсенаты, силикаты, хроматы, а также иодиды меди (I) и ртути (II). HgI_2 растворим в избытке KI с образованием комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Окрашенными соединениями являются все соли катионов третьей аналитической группы, образуемые кислотами с окрашенными анионами, все соли меди (II), кобальта и никеля, иодид ртути (II), гидроксиды меди (I), никеля, кобальта и все сульфиды, за исключением ZnS , который имеет белый цвет.

Общие реакции катионов третьей аналитической группы. 1. Действие гидрофосфатов щелочных металлов и аммония. При действии Na_2HPO_4 или K_2HPO_4 образуются белые кристаллические осадки гидрофосфатов или фосфатов кадмия, цинка и ртути (II), зеленый никеля, фиолетовый кобальта и голубой меди. Например:



Осадки гидрофосфатов и фосфатов катионов третьей аналитической группы растворимы в уксусной и минеральных кислотах:



Все фосфаты катионов третьей аналитической группы растворимы в водном растворе NH_3 :

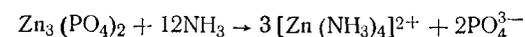


Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы
(Сначала проводят предварительные испытания на Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} -ионы)

Операции	Реактивы	Раствор 1	Раствор 2	Раствор 3	Раствор 4	Раствор 5	Раствор 6
Окисление Fe^{2+} -ионов в Fe^{3+} -ионы	HNO_3 (при нагревании)	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} -ионы					
Осаждение фосфатов катионов второй аналитической группы (раствор 1)	$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3$ (водный раствор)	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} -ионы	Осадок 1 $\downarrow Ba_3(PO_4)_2$, $\downarrow Sr_3(PO_4)_2$, $\downarrow Ca_3(PO_4)_2$, $\downarrow MgNH_4PO_4$, $\downarrow MnNH_4PO_4$, $\downarrow AlPO_4$, $\downarrow FePO_4$, $\downarrow CrPO_4$, $\downarrow BiPO_4$	Раствор 3 Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , $H_2PO_4^-$ -ионы и ионы аммония			
Отделение катионов первой подгруппы от катионов второй подгруппы (осадок 1)	CH_3COOH (при нагревании)		Осадок 2 $\downarrow AlPO_4$, $\downarrow FePO_4$, $\downarrow CrPO_4$, $\downarrow BiPO_4$		Раствор 4 AlO_2^- , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} -ионы		
Отделение Cr^{3+} - и Al^{3+} -ионов от Fe^{3+} , Bi^{3+} -ионов (осадок 2)	$NaOH + H_2O_2$ (при нагревании)		Осадок 3 $\downarrow FePO_4$, $\downarrow BiPO_4$				
Растворение осадка 3	HCl (при нагревании)		Раствор 5 Fe^{3+} , Bi^{3+} -ионы (см. табл. 15)				
Отделение CrO_4^{2-} -ионов от Al^{3+} -ионов (раствор 4)	CH_3COOH		Осадок 4 $\downarrow AlPO_4$ (см. табл. 15)		Раствор 6 CrO_7^{2-} -ионы		

Осадок 1

Раствор 1

Раствор 2

Раствор 3

Осадок 2

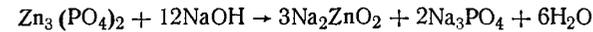
Осадок 3

Раствор 4

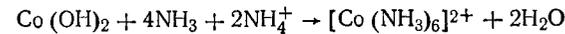
Раствор 5

Раствор 6

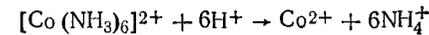
Гидрофосфаты и фосфаты цинка и меди растворимы также в избытке едких щелочей:



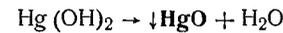
2. Действие водного раствора NH_3 . Водный раствор аммиака осаждает $Co(OH)_2$ розового цвета, $Ni(OH)_2$ зеленого цвета, $Cd(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$ белого цвета, $Cu(OH)_2$ зеленовато-синего цвета, соли ртути (II) образуют белые осадки окси- или амидо-соединений, например: $Hg(OH)Cl$, $HgNH_2Cl$, $HgNH_2NO_3$. Все эти соединения растворимы в избытке реактива и аммонийных солей с образованием аммиакатов: $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$. Например:



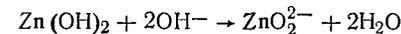
При действии кислот аммиакаты разрушаются с образованием более устойчивых NH_4^+ -ионов:



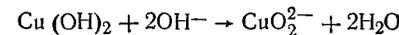
3. Действие гидроксида калия или натрия. Гидроксиды калия и натрия при действии на катионы III аналитической группы осаждают гидроксиды $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Hg(OH)_2$, причем $Hg(OH)_2$ неустойчив и разлагается с выделением HgO :



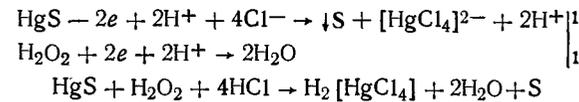
$Zn(OH)_2$ обладает амфотерными свойствами и растворим в избытке щелочи с образованием цинката:



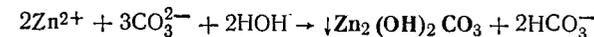
В концентрированных гидроксидах калия и натрия частично растворим и $Cu(OH)_2$ с образованием куприта:



4. Действие сероводорода и его солей. Сероводород и его соли образуют с катионами III аналитической группы осадки сульфидов: ZnS — белого, NiS , CoS , HgS , CuS — черного, CdS — желтого цветов. ZnS легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах, CoS , NiS , CdS — в концентрированных кислотах, CuS — в концентрированной азотной кислоте, HgS — в смесях окислителей в присутствии Cl^- -ионов или в царской водке ($3HCl + HNO_3$), например:



5. Действие карбонатов калия, натрия и аммония. Ni^{2+} -, Co^{2+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Hg^{2+} , Cu^{2+} -ионы с карбонатами калия, натрия или аммония образуют оксикарбонаты:



6. Действие окислителей и восстановителей. Под действием сильных окислителей (хлора, брома, гипохлорида и др.) в щелочной среде Co^{2+} -ионы сравнительно легко окисляются до Co^{3+} -ионов. При известных условиях и Ni^{2+} -ионы могут быть окислены до Ni^{3+} -ионов. Некоторые восстановители восстанавливают Hg^{2+} -ионы в $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы и Hg , Cu^{2+} -ионы — в Cu^+ -ионы и Cu . Обзор реакций катионов третьей аналитической группы представлен в табл. 18.

Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы. 1. Отделение Hg^{2+} -, Cu^{2+} -ионов в виде сульфидов. 10 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 2 н. раствор серной кислоты до явно кислой реакции, 2—3 мл 2 н. раствора тиосульфата натрия, нагревают.

Осадок 1
 HgS , Cu_2S , S

Раствор 1
 Cu^{2+} -, Ni^{2+} -, $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -, Zn^{2+} -,
 S^{2-} -ионы

Осадок сульфидов HgS и CuS отделяют центрифугированием. 2. Отделение HgS . Осадок 1 помещают в фарфоровую чашку, обрабатывают при нагревании 3 н. раствором азотной кислоты, в раствор переходят Cu^{2+} -ионы.

Осадок 2
 HgS , S

Раствор 2
 Cu^{2+} -ионы

3. Открытие Hg^{2+} -ионов. Осадок 2 помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают при нагревании смесью 2 н. раствора хлористоводородной кислоты и 3%-ного раствора пероксида водорода (1:3).

Раствор 3
 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$

Ионы ртути (II) открывают действием SnCl_2 по образованию черного осадка металлической ртути.

4. Открытие Cu^{2+} -ионов. 2—3 капли раствора 2 обрабатывают 2 н. водным раствором NH_3 до щелочной реакции. В присутствии Cu^{2+} -ионов образуется синее окрашивание раствора (см. табл. 18).

Раствор 4
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы

5. Отделение ионов цинка от ионов кадмия, никеля и кобальта. Раствор 1 нагревают до полного удаления сероводорода. Полноту удаления проверяют фильтровальной бумагой, смоченной раствором соли свинца. В отсутствие H_2S не должно образоваться черное пятно. Прибавляют 5—6 капель 6 н. раствора гидроксида натрия и нагревают. Выпадают осадки гидроксидов $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$: в растворе остаются ZnO_2^{2-} -ионы.

Осадок 3
 $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Раствор 5
 ZnO_2^{2-} -ионы

Таблица 18

Обзор реакций катионов третьей аналитической группы

Реактив	Катионы					Hg ²⁺
	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	
Na_2HPO_4 + NH_3 избыток (водный раствор)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ красного цвета	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ синего цвета	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ бесцветные	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ бесцветные	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синего цвета	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ бесцветные
$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	—	—	—	$\downarrow \text{CdS}$ желтый, растворим в концентрированных минеральных кислотах	$\downarrow \text{CuS}$ черный, растворим в HNO_3	$\downarrow \text{HgS}$ черный, растворим в царской водке или смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$
NH_3 (водный раствор) $\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$	CoS черные	$\downarrow \text{NiS}$ черные	$\downarrow \text{ZnS}$ белый	$\downarrow \text{CdS}$ желтый	$\downarrow \text{CuS}$ черные	$\downarrow \text{HgS}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (при подкислении и нагревании)	—	—	—	$[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ бесцветный раствор	$\downarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ черные	$\downarrow \text{HgS}$

Катионы

Реактив	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆]	↓Co ₂ [Fe(CN) ₆] зеленоватый	↓Ni ₂ [Fe(CN) ₆] желто-зеленый	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ белый	↓Cd ₂ [Fe(CN) ₆] белый	↓Cu ₂ [Fe(CN) ₆] красно-коричневый	↓Hg ₂ [Fe(CN) ₆] желтоватый
NaOH или KOH	↓Co(OH) ₂ розовый растворимы в избытке аммиака и в кислотах	↓Ni(OH) ₂ зеленый	↓Zn(OH) ₂ белый, растворим в избытке аммиака, в аммиаке и в кислотах	↓Cd(OH) ₂ белый, растворим в аммиаке и в кислотах	↓Cu(OH) ₂ синие-зеленый, растворяется в аммиаке, в кислотах и много в щелочи	↓HgO желтый, растворим в кислотах
NH ₃ (водный раствор)	↓Co(OH) ₂ розовый, растворим в избытке аммиака с образованием [Co(NH ₃) ₆] ²⁺	↓Ni(OH) ₂ зеленый, растворим в избытке аммиака с образованием [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	↓Zn(OH) ₂ белый, растворим в избытке аммиака с образованием [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	↓Cd(OH) ₂ белый, растворим в избытке аммиака с образованием [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	↓Cu(OH) ₂ синие-зеленый, растворяется в аммиаке с образованием [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	↓HgNH ₂ Cl белый, растворим в избытке реактива с образованием [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺
Окислители: 1) в щелочной среде 2) в кислой среде	↓Co(OH) ₃ черные Co ³⁺ -ионы	↓Ni(OH) ₃	—	—	—	—
Восстановители	—	—	—	—	Cu ⁺ -ионы ↓Cu	[Hg ₂] ²⁺ -ионы ↓Hg

6. Растворение осадка 3. Осадок 3 растворяют в 2 н. растворе хлористоводородной кислоты:

Раствор 6
Co²⁺-, Ni²⁺-, Cd²⁺-ионы

7. Открытие Co²⁺-, Ni²⁺-, Cd²⁺-ионов. Раствор 6 делят на три части, в которых открывают каждый из этих ионов отдельно:

а) Co²⁺-ионы открывают, прибавляя к одной части раствора 6 2—3 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и 5—6 капель 6 н. раствора нитрита калия. В присутствии Co²⁺-ионов образуется желтый кристаллический осадок K₃[Co(NO₂)₆];

б) Ni²⁺-ионы открывают прибавлением к другой части раствора 6 2 н. водного раствора NH₃ до щелочной реакции и 2—3 капель спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии Ni²⁺-ионов образуется ярко-красный осадок диметилглиоксимата никеля;

в) Cd²⁺-ионы открывают, действуя на третью часть раствора 6 раствором K[BiI₄]. В присутствии Cd²⁺-ионов образуется черный осадок BiI₃.

8. Открытие Zn²⁺-ионов. Раствор 5 подкисляют 2 н. раствором уксусной кислоты.

Раствор 7
Zn²⁺-ионы

Открывают Zn²⁺-ионы действием K₄[Fe(CN)₆]. Образуется белый кристаллический осадок ZnK₂[Fe(CN)₆]. Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы приведена в табл. 19.

§ 9. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп

Предварительные испытания. Предварительные испытания проводят в отдельных пробках исследуемого раствора.

1. Открытие NH₄⁺-ионов. 1—2 капли исследуемого раствора помещают в газовую камеру и по покраснению фенолфталеиновой бумаги судят о присутствии NH₄⁺-ионов.

2. Открытие Fe²⁺-ионов. 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и Fe²⁺-ионы открывают действием K₃[Fe(CN)₆], по образованию синего осадка турбулеховой сини — гексацианоферрата (III) железа (II).

3. Открытие Fe³⁺-ионов. 1—2 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe³⁺-ионы действием K₄[Fe(CN)₆] по образованию синего осадка берлинской лазури — гексацианоферрата (II) железа (III).

4. Открытие Cr³⁺-ионов. 3—5 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют избыточное количество гидроксида натрия, помещают на фильтровальную бумагу каплю полученного щелочного раствора, прибавляют каплю раствора бензидина в уксусной кислоте. В случае присутствия Cr³⁺-ионов образуется синее пятно.

Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Операции	Реактивы	Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Hg ²⁺ -ионы		
Отделение Hg ²⁺ -, Cu ²⁺ -ионов в виде сульфидов	Na ₂ S ₂ O ₃ +H ₂ SO ₄ (при нагревании)	Осадок 1 ↓HgS, ↓Cu ₂ S, ↓S		Раствор 1 Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, [Cd(S ₂ O ₃) ₂] ²⁻ -, Zn ²⁺ -, S ²⁻ -ионы
Отделение (осадок 1)	HgS	HNO ₃ (при нагревании)	Осадок 2 ↓HgS, ↓S	Раствор 2 Cu ²⁺ -ионы
Открытие ионов (осадок 2)	Hg ²⁺ -	HCl+H ₂ O ₂ (при нагревании)	Раствор 3 H ₂ [HgCl ₄]	
Открытие ионов (раствор 2)	Cu ²⁺ -	NH ₃ (водный раствор)	Раствор 4 [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ -ионы	

Продолжение табл. 19

Операции	Реактивы	Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Hg ²⁺ -ионы			
Отделение ионов от Cd ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Co ²⁺ -ионов (раствор 1)	Zn ²⁺ -	NaOH (избыток)		Осадок 3 ↓Co(OH) ₂ , ↓Ni(OH) ₂ , ↓Cd(OH) ₂	Раствор 5 ZnO ₂ ²⁻ -ионы
Растворение осад- ка 3		HCl		Раствор 6 Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Cd ²⁺ - ионы	
Открытие: а) Co ²⁺ - б) Ni ²⁺ - в) Cd ²⁺ -ионов (раствор 6)		Раствор 6 Делят на 3 части: а) KNO ₃ +CH ₃ COOH; б) NH ₃ +диметилглиок- сим; в) K[BiI ₄]		Осадки 6 (а, б, в): а) ↓K ₃ [Co(NO ₂) ₆] б) диметилглиоксимат никеля в) ↓BiI ₃	
Открытие ионов (раствор 5)	Zn ²⁺ -	CH ₃ COOH			Раствор 7 Zn ²⁺ -ионы (см. табл. 18)

Систематический ход анализа. 1. Окисление Fe²⁺- в Fe³⁺-ионы. К 10 каплям исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли концентрированной азотной кислоты и полученную смесь нагревают.

Раствор 1

Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺,
Mg²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺,
Bi³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺,
Cu²⁺, Hg²⁺-ионы

2. Отделение фосфатов катионов второй аналитической группы от катионов первой и третьей групп. Если в предварительных испытаниях было установлено отсутствие Fe³⁺-ионов, то к раствору 1 следует прибавить 5 капель раствора, содержащего Fe³⁺-ионы. Далее раствор 1 приливают к двойному объему 20%-ного водного раствора NH₃, добавляют (NH₄)₂HPO₄ и выпавший осадок фосфатов второй группы отделяют центрифугированием.

Осадок 1

Ba₃(PO₄)₂, Sr₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂,
MgNH₄PO₄, MnNH₄PO₄, AlPO₄, FePO₄,
CrPO₄, BiPO₄

Раствор 2

[Cu(NH₃)₄]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺,
[Zn(NH₃)₄]²⁺, [Cd(NH₃)₄]²⁺,
[Co(NH₃)₆]²⁺, [Hg(NH₃)₄]²⁺, NH₄⁺,
K⁺, Na⁺-ионы

Анализ фосфатов, входящих в состав осадка 1, проводят, как было описано выше (табл. 17).

В растворе 2 обнаружение катионов третьей аналитической группы проводят, как описано в табл. 19, а катионов калия и натрия, как в табл. 12, из отдельных порций начального раствора.

Схема систематического хода анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп приведена в табл. 20.

§ 10. Четвертая аналитическая группа катионов (Sn²⁺, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^V, As^{III}, As^V)

Общая характеристика ионов четвертой аналитической группы. Групповым реактивом четвертой аналитической группы ионов является 6 н. раствор азотной кислоты, который при нагревании переводит металлическое олово, сурьму, мышьяк или Sn²⁺-, Sb^{III}-, As^{III}-ионы в соединения Sn^{IV}, Sb^V, As^V. При этом образуются мало растворимые метаоловянная H₂SnO₃ и метасурьмяная HSbO₃ кислоты. В процессе образования метаоловянная кислота адсорбирует H₃AsO₄ из азотнокислого раствора. Соответствующие реакции можно представить в виде уравнений:

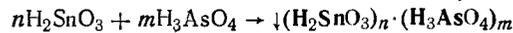
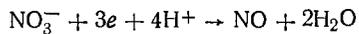
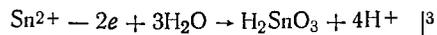
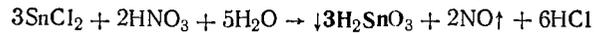
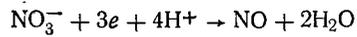
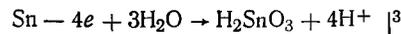
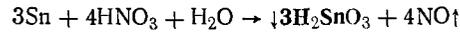


Таблица 20

Схема систематического хода анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп
Сначала проводят предварительные испытания на NH₄⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺-ионы

Операция	Реактивы	Раствор 1	Раствор 2
Окисление Fe ²⁺ - в Fe ³⁺ -ионы	HNO ₃ (при нагревании)	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Bi ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ -ионы	[Co(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ , [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ -ионы
Отделение фосфатов катионов второй аналитической группы от катионов первой и третьей групп	20%-ный водный раствор NH ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Bi ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ -ионы	Осадок 1 Ba ₃ (PO ₄) ₂ , Sr ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , MgNH ₄ PO ₄ , MnNH ₄ PO ₄ , AlPO ₄ , FePO ₄ , CrPO ₄ , BiPO ₄ Анализ фосфатов производят, как указано в табл. 17

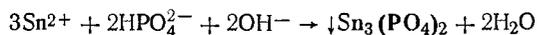
Примечание. Определение Na⁺, K⁺, NH₄⁺-ионов производят из отдельных порций начального раствора (см. табл. 12).

Образованию адсорбционного соединения метаоловянной кислоты с мышьяковой кислотой способствует прибавление в исследуемый раствор 2—3 капель 0,5 н. раствора Na_2HPO_4 . При этом образующаяся в азотнокислом растворе метаоловянная кислота быстро адсорбирует фосфорную кислоту. В этом процессе вместе с фосфорной кислотой соадсорбируется мышьяковая кислота с образованием продукта $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n \cdot (\text{H}_3\text{AsO}_4)_m \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_l$.

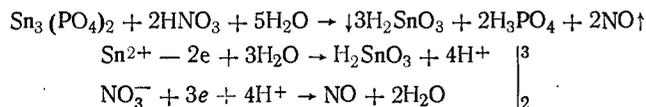
Отношение к азотной кислоте отличает ионы четвертой аналитической группы от катионов первых трех аналитических групп.

Элементы, составляющие эту группу ионов, в состоянии высшей степени окисления проявляют свойства, присущие ионам неметаллов. Особенно ярко неметаллические свойства проявляются у мышьяка. В растворах соединений As^{III} и As^{V} находятся преимущественно в виде ионов AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} .

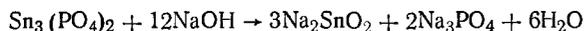
Общие реакции ионов четвертой аналитической группы. 1. Действие гидрофосфатов щелочных металлов и аммония на ионы четвертой аналитической группы. Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с ионами IV аналитической группы образуют осадки переменного состава, а с ионами Sn^{2+} — осадок $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$:



Образующиеся при этом осадки соединений олова и сурьмы под действием концентрированной азотной кислоты переходят в метасурьмяную и метаоловянную кислоты — осадки белого цвета:

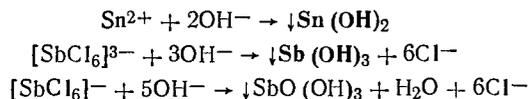


а в избытке гидроксидов щелочных металлов растворяются, например:

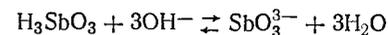
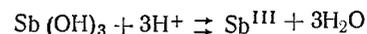
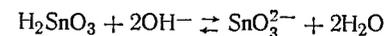
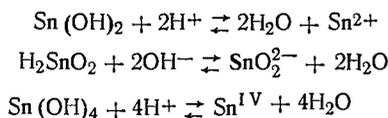


Осадки H_2SnO_3 и HSbO_3 растворимы в хлористоводородной кислоте с образованием $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ - и $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -ионов.

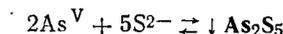
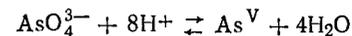
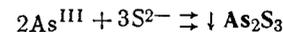
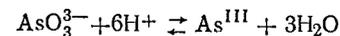
2. Действие гидроксидов KOH и NaOH. Ионы Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} с гидроксидами щелочных металлов образуют осадки гидроксидов белого цвета:



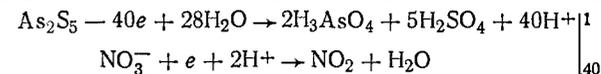
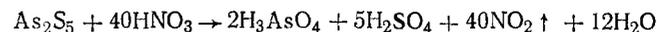
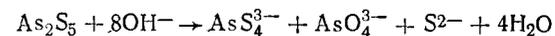
Гидроксиды ионов четвертой аналитической группы обладают ярко выраженными амфотерными свойствами — реагируют как с кислотами, так и с основаниями:



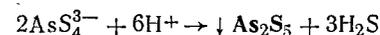
3. Действие сероводорода. Соединения As^{III} и As^{V} при действии сероводорода в растворах, подкисленных хлористоводородной кислотой, образуют желтые осадки соответствующих сернистых соединений, называемых по аналогии с ангидридами (As_2O_3 , As_2O_5) тиоангидридами (As_2S_3 , As_2S_5):



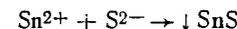
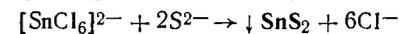
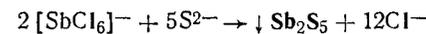
As_2S_5 и As_2S_3 растворимы в водных растворах аммиака, гидроксидов, карбонатов и сульфидов калия, натрия или аммония с образованием тиосолей и в азотной кислоте с образованием мышьяковой и серной кислот:



Под действием хлористоводородной кислоты тиосоли разлагаются с образованием тиоангидридов:



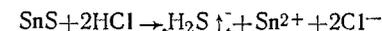
Sb^{III} -, Sb^{V} -, Sn^{2+} -, Sn^{IV} -ионы под действием сероводорода в растворах хлористоводородной кислоты образуют осадки тиоангидридов Sb_2S_3 , Sb_2S_5 оранжево-красного и SnS_2 желтого цвета, и сульфид SnS бурого цвета:



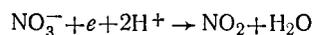
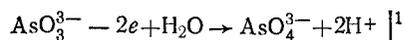
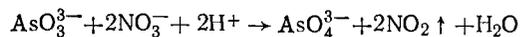
Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 растворимы в концентрированных растворах хлористоводородной и азотной кислот, щелочах и сульфиде аммония:



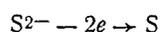
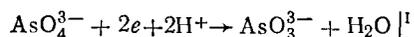
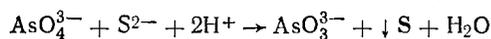
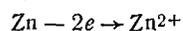
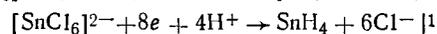
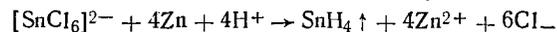
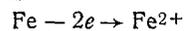
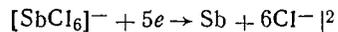
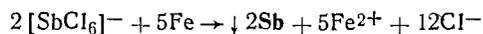
SnS растворим лишь в кислотах:



4. Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители окисляют $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$; $\text{Sb}^{\text{III}} \rightarrow \text{Sb}^{\text{V}}$; $\text{As}^{\text{III}} \rightarrow \text{As}^{\text{V}}$:



Сильные восстановители восстанавливают $\text{Sb}^{\text{V}} \rightarrow \text{Sb}^{\text{III}} \rightarrow \text{Sb}$ и SbH_3 ; $\text{Sn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ и в SnH_4 ; $\text{As}^{\text{V}} \rightarrow \text{As}^{\text{III}}$ и AsH_3 :



Действие некоторых реактивов на ионы четвертой аналитической группы показано в табл. 21.

3. Систематический ход анализа смеси ионов четвертой аналитической группы. Предварительные испытания. Открытие As^{III} , As^{V} . 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют избыток концентрированной хлористоводородной кислоты. При этом AsO_3^{3-} - и AsO_4^{3-} -ионы переходят в As^{III} , As^{V} . Полученный раствор нагревают почти до кипения, осторожно приливают 3—4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и прикрывают отверстие пробирки фильтровальной бумагой. Через некоторое время в присутствии As^{III} или As^{V} образуется желтый осадок As_2S_3 или As_2S_5 .

2. Открытие Sn^{2+} - и Sn^{IV} -ионов. 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают ионы олова, как указано в табл. 21.

Систематический ход анализа. Ход анализа различен в зависимости от наличия или отсутствия AsO_3^{3-} -, AsO_4^{3-} -ионов.

А. Ход анализа в отсутствие AsO_3^{3-} -, AsO_4^{3-} -ионов. 1. Выделение соединений олова и сурьмы в виде малорастворимых осадков соответствующих кислот. 8—10 капель исследуемого раствора помещают в фарфоровую чашку или фарфоровый тигель и при нагревании обрабатывают 6—7 каплями 6 н. раствора азотной кислоты. При этом образуются осадки метаоловянной и метасурьмяной кислот. Полученную смесь выпаривают на водяной бане досуха, остаток смачивают 5—6 каплями 2 н. раствора азотной кислоты и 5—6 каплями воды. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой, отделяют осадок центрифугированием и промывают

Таблица 21

Обзор реакций ионов четвертой аналитической группы

Реактивы	Ионы					
	Sb^{III} [SbCl_6] $^{3-}$	Sb^{V} [SbCl_6] $^-$	Sn^{2+}	Sn^{IV} [SnCl_6] $^{2-}$	As^{III} [AsO_4] $^{3-}$	As^{V} [AsO_4] $^{3-}$
HNO_3 (при кипячении)	$\downarrow \text{HSbO}_3$ белые	$\downarrow \text{HSbO}_3$ белые	$\downarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$ белые	$\downarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$ белые	AsO_4^{3-}	AsO_4^{3-}
Na_2HPO_4	продукты гидролиза		$\downarrow \text{Sn}_3(\text{PO}_4)_3$ $\downarrow \text{SnHPO}_4$	—	—	—
H_2S	$\downarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$ оранжево-красные	$\downarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\downarrow \text{Sb}_2\text{S}_5$	$\downarrow \text{SnS}$ бурый	$\downarrow \text{SnS}_2$	$\downarrow \text{As}_2\text{S}_3$ желтые	$\downarrow \text{As}_2\text{S}_5$, $\downarrow \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	SbS_3^{3-}	SbS_4^{3-}	$\downarrow \text{SnS}$ бурый	SnS_2^{2-}	AsS_3^{3-}	$\text{As}_2\text{S}_4^{3-}$
NaOH или KOH	$\downarrow \text{Sb}(\text{OH})_3$ белые, растворимые в хлористоводородной кислоте и в избытке щелочи	$\downarrow (\text{SbO})(\text{OH})_3$	$\downarrow \text{Sn}(\text{OH})_2$	$\downarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$ и в избытке	—	—
AgNO_3	—	—	—	—	$\downarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_3$ желтый	$\downarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_4$ шоколадный
Окислители	Sb^{V}	—	Sn^{IV}	—	AsO_4^{3-}	—
Восстановители	$\downarrow \text{Sb}$, $\text{SbH}_3 \uparrow$	$\downarrow \text{Sb}$, $\text{SbH}_3 \uparrow$	$\downarrow \text{Sn}$, $\text{SnH}_4 \uparrow$	Sn^{2+} , $\downarrow \text{Sn}$, $\text{SnH}_4 \uparrow$	$\downarrow \text{As}$, $\text{AsH}_3 \uparrow$	AsO_3^{3-} , $\downarrow \text{As}$, $\text{AsH}_3 \uparrow$

водой, содержащей несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты.

Осадок 1
 H_2SnO_3 , HSbO_3

Раствор 1
(не исследуют)

2. Растворение осадка 1. Осадок 1 растворяют в 5—8 каплях концентрированной хлористоводородной кислоты при нагревании.

Раствор 2
 $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -ионы

3. Отделение сурьмы от ионов олова. Из раствора 2 удаляют избыточное количество кислоты выпариванием на водяной бане, прибавляют кусочек железной проволоки и оставляют стоять 5—6 мин. В присутствии Sb^{III} , Sb^{V} образуется черный осадок металлической сурьмы. При этом ионы Sn^{IV} восстанавливаются в ионы Sn^{2+} .

Осадок, содержащий элементарную сурьму, отделяют центрифугированием и промывают водой.

Осадок 2
Sb

Раствор 3
 Sn^{2+} -ионы

4. Открытие ионов сурьмы. Осадок 2 растворяют при нагревании в царской водке или смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. Избыток кислоты удаляют кипячением:

Раствор 4
 $[\text{SbCl}_6]^-$ -ионы

В растворе 4 открывают Sb^{V} -ионы (см. табл. 21).

5. Открытие Sn^{2+} -ионов. Sn^{2+} -ионы обнаруживают в растворе 3 реакцией восстановления их при помощи раствора хлорида ртути (II) (см. табл. 21): при этом образуется белый темнеющий осадок.

Осадок 3
 $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}$

Схема систематического хода анализа представлена в табл. 22.

Б. Ход анализа в присутствии AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} -ионов.

Если в предварительных пробах были обнаружены AsO_3^{3-} - и AsO_4^{3-} -ионы, то ход анализа смеси ионов четвертой группы изменяется. В этом случае сначала открывают Sn^{2+} , Sn^{IV} -ионы одной из приведенных выше реакций (см. табл. 21), так как для последующего анализа необходимо добавить в анализируемый раствор соединения олова (IV).

1. Выделение в осадок соединений сурьмы, олова и мышьяка. 8—10 капель исследуемого раствора помещают в фарфоровую чашку, упаривают почти досуха, прибавляют 7—8 капель концентрированной азотной кислоты и вновь упаривают. Затем остаток обрабатывают 5 каплями азотной кислоты, к которой добавляют 6—7 капель хлорида олова (IV) и 2—3 каплями 0,5 н. раствора

Схема систематического хода анализа смеси катионов четвертой аналитической группы в отсутствие AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} -ионов

Операции	Реактивы	Sb^{III} -, Sb^{V} -, Sn^{2+} -, Sn^{IV} -ионы	
Выделение соединений олова и сурьмы в виде малорастворимых осадков соответствующих кислот	HNO_3 (при нагревании)	Осадок 1 $\downarrow \text{H}_2\text{SnO}_3$, $\downarrow \text{HSbO}_3$	Раствор 1 не исследуют
Растворение осадка 1	HCl (концентрированная)	Раствор 2 $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -ионы	
Отделение ионов сурьмы от ионов олова (раствор 2)	$\text{HCl} + \text{Fe}$	Осадок 2 $\downarrow \text{Sb}$	Раствор 3 Sn^{2+} -ионы
Открытие ионов сурьмы (осадок 2)	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$	Раствор 4 $[\text{SbCl}_6]^{2-}$ -ионы (см. табл. 21)	
Открытие Sn^{2+} -ионов (раствор 3)	HgCl_2		Осадок 3 $\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$

Na_2HPO_4 . Смесь нагревают до кипения, упаривают почти досуха, прибавляют 10 капель горячей воды, тщательно перемешивают и отделяют выделившийся осадок центрифугированием.

Осадок 1
 $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n \cdot (\text{H}_3\text{AsO}_4)_m \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_l$,
 HSbO_3

Раствор 1
(не исследуют)

2. Растворение осадка 1. Осадок 1 обрабатывают при нагревании 5—8 каплями концентрированной хлористоводородной кислоты; избыток последней удаляют выпариванием.

Раствор 2
 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$,
 H_2PO_4^- -ионы

3. Отделение соединений Sb^{V} и Sn^{IV} от соединений As^{V} . Раствор 2 обрабатывают при нагревании 2 н. раствором Na_2CO_3 .

Осадок 2
 $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$

Раствор 3
 PO_4^{3-} -, AsO_4^{3-} -ионы
(не исследуют)

4. Отделение ионов сурьмы от ионов олова. Осадок 1 обрабатывают при нагревании 2 н. раствором хлористоводородной кислоты и прибавляют кусочек железной проволоки. В случае присутствия Sb^{V} образуются черные хлопья элементарной сурьмы.

Осадок 3
Sb

Раствор 4
 Sn^{2+} -ионы
(не исследуют)

В осадке 3 открывают сурьму, как указано в табл. 21.

Схема систематического хода анализа смеси ионов четвертой аналитической группы в присутствии AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} -ионов представлена в табл. 23.

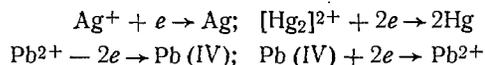
§ 11. Пятая аналитическая группа катионов (Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+})

Общая характеристика катионов пятой аналитической группы. Групповым реагентом пятой аналитической группы катионов является хлористоводородная кислота, осаждающая катионы этой группы в виде хлоридов $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$.

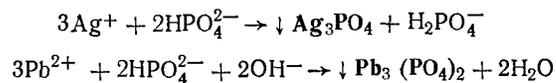
Многие соединения катионов пятой группы бесцветны и мало растворимы в воде. Окрашенными являются все соединения, образуемые окрашенными анионами. Растворимы в воде все нитраты, нитриты, а также фторид серебра. Нерастворимы в воде все фториды (кроме AgF), сульфаты, сульфиды, арсенаты, фосфаты, арсениды, силикаты, хроматы, броматы, иодиды, гидроксиды.

Катионы этой группы склонны к образованию комплексных соединений типа $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AgI_4]^{3-}$, $[PbI_4]^{2-}$, $[AgCl_3]^{2-}$, $[Ag(CN)_2]^-$ и др.

Катионы пятой аналитической группы легко вступают в реакции окисления — восстановления. Наиболее характерны из них следующие:



Общие реакции катионов пятой аналитической группы. 1. Действие гидрофосфатов щелочных металлов и аммония на катионы пятой группы. Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 или $(NH_4)_2HPO_4$ образуют белые кристаллические осадки гидрофосфатов или фосфатов серебра, свинца и ртути (I). Например:



Осадки гидрофосфатов и фосфатов катионов пятой аналитической группы растворимы в уксусной и азотной кислотах:

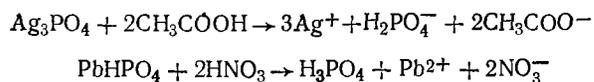
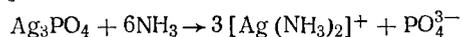


Таблица 23
Схема систематического хода анализа смеси ионов четвертой аналитической группы в присутствии AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} -ионов

Операции	Реактивы	Sb^{III} , Sb^V , Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{3-} , As^{5-} -ионы	Раствор 1 не исследуют
Выделение в осадок соединений сурьмы, олова и мышьяка	HNO_3 + $SnCl_4$ + Na_2HPO_4 (при нагревании)	Осадок 1 $\downarrow HSbO_3$, $\downarrow (H_2SnO_3)_n \cdot (H_3AsO_4)_m \cdot (H_3PO_4)_l$	Раствор 3 AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} -ионы не исследуют
Растворение осадка 1	HCl (при нагревании)	Раствор 2 $[SbCl_6]^-$, $[SnCl_6]^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$ -ионы	Раствор 4 Sn^{2+} -ионы не исследуют
Отделение соединений Sb^V и Sn^{IV} от соединений As^V (раствор 2)	Na_2CO_3 (при нагревании)	Осадок 2 $\downarrow (SbO)(OH)_3$, $\downarrow Sn(OH)_4$	Осадок 3 $\downarrow Sb$
Отделение сурьмы от ионов олова (осадок 2)	HCl + Fe (при нагревании)	Раствор 3 AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} -ионы не исследуют	Раствор 4 Sn^{2+} -ионы не исследуют

Осадки гидрофосфата или фосфата серебра растворимы в водном растворе NH_3 :



При действии хлористоводородной кислоты на $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ образуется белый осадок AgCl .

Гидрофосфаты или фосфаты ртути (I) под действием водного раствора NH_3 образуют черный осадок:

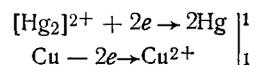
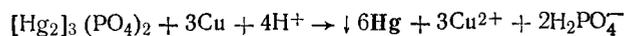


Фосфаты или гидрофосфаты свинца растворимы в избытке гидроксида натрия или калия:



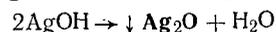
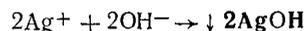
Под действием серной кислоты $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ переходит в белый кристаллический осадок PbSO_4 .

Фосфаты ртути (I) легко восстанавливаются на медной пластинке с образованием металлической ртути:



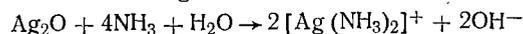
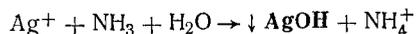
2. Действие хлористоводородной кислоты. При действии разбавленной хлористоводородной кислоты на Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы выпадают белые малорастворимые осадки соответствующих хлоридов. Хлорид серебра растворим в растворах аммиака и карбоната аммония с образованием комплексных ионов состава $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$. При действии HNO_3 комплексное соединение разлагается с образованием вновь осадка AgCl . Характерной особенностью хлорида свинца является его растворимость в горячей воде. Хлориды свинца и серебра растворимы в избыточном количестве концентрированной хлористоводородной кислоты с образованием комплексных соединений: $[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{PbCl}_3]^-$, $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ -ионов.

3. Действие гидроксидов калия или натрия. Катионы пятой аналитической группы образуют с растворами KOH и NaOH малорастворимые осадки гидроксидов и оксидов: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, AgOH , Ag_2O , Hg_2O .

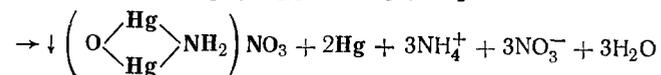
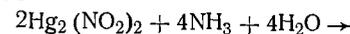


$\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворим в избытке реактива с образованием PbO_2^{2-} -ионов.

4. Действие водных растворов аммиака (NH_3). Ag^+ -ионы с растворами аммиака образуют белый осадок гидроксида, растворимый в избытке реактива:



$[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы с водными растворами аммиака образуют амидосоединение ртути и металлическую ртуть. Так, нитрат ртути (I) реагирует согласно уравнению

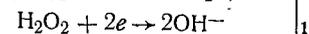
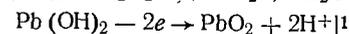
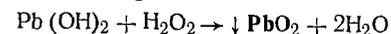


реакция с хлоридом ртути (I) идет согласно уравнению



Осадок амидосоединений ртути белого цвета. Вследствие выделения элементарной ртути он приобретает черный цвет.

5. Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители окисляют $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы в Hg^{2+} -, Pb^{2+} -ионы в Pb^{IV} -ионы. Например:



Многие восстановители восстанавливают Ag^+ -ионы в Ag , Pb^{2+} -ионы в Pb и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы в Hg . Обзор реакций катионов пятой аналитической группы приведен в табл. 24.

Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы. 1. Осаждение катионов пятой аналитической группы в виде хлоридов. К 8—10 каплям исследуемого раствора приливают водный раствор NH_3 до нейтральной реакции и затем добавляют равный объем 1—2 н. раствора хлористоводородной кислоты. Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей 2 капли хлористоводородной кислоты.

Осадок 1
AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂

Раствор 1
(не исследуют)

2. Отделение PbCl₂. Осадок 1 переносят в чашку и обрабатывают 2—3 раза 0,5 мл кипящей воды, нагревают до кипения и горячим центрифугируют. При этом PbCl_2 переходит в раствор.

Осадок 2
AgCl, Hg₂Cl₂

Раствор 2
Pb²⁺-, Cl⁻-ионы

3. Открытие Pb²⁺-ионов. При охлаждении раствора 2 из него выпадают игольчатые кристаллы PbCl_2 . Pb^{2+} -ионы открывают при помощи хромата калия (а) или серной кислоты (б) (см. табл. 25).

Осадок 3
а) **PbCrO₄**; б) **PbSO₄**

4. Отделение AgCl. Осадок 2 обрабатывают 5—6 каплями 6 н. водного раствора NH_3 . AgCl растворяется с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -ионов. В присутствии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионов одновременно с этим образуется черный осадок.

Осадок 4
HgNH₂Cl + Hg

Раствор 3
[Ag(NH₃)₂]⁺-ионы

Обзор реакций катионов пятой аналитической группы

Реактивы	Катионы		Рb ²⁺
	Ag ⁺	[Hg ₂] ²⁺	
HCl	↓ AgCl белый, растворим в NH ₃ , нерастворим в кислотах	↓ Hg ₂ Cl ₂ белый, при действии NH ₃ пере- ходит в черный	↓ PbCl ₂ белый, растворим в горячей воде
Na ₂ HPO ₄	↓ Ag ₃ PO ₄ желтый, растворим в NH ₃ и HNO ₃	↓ Hg ₂ HPO ₄ белые	↓ Pb ₃ (PO ₄) ₂ растворим в щелочах
NH ₃ (водный раствор)	↓ Ag ₂ O бурый, растворим в избытке реактива	↓ Hg + амидосоединение ртути; черный, растворим в царской водке	↓ Pb(OH) ₂ белый, растворим в щелочах и кислотах
NaOH или KOH	то же	↓ Hg ₂ O черный, растворим в HNO ₃	то же
Окислители	—	Hg ₂ ²⁺ -ионы	Pb ^{IV} -ионы
Восстановители	↓ Ag	↓ Hg	↓ Pb

5. *Открытие [Hg₂]²⁺-ионов.* Появление черного осадка указывает на присутствие [Hg₂]²⁺-ионов в анализируемом растворе. Для проверки осадок 4 обрабатывают царской водкой, удаляют избыточное количество кислоты выпариванием и в растворе 4 обнаруживают ионы ртути действием SnCl₂.

Раствор 4
Hg²⁺-ионы

6. *Открытие Ag⁺-ионов.* К раствору 3 прибавляют азотную кислоту. В случае присутствия Ag⁺-ионов образуется белый осадок.

Осадок 5
AgCl

Схема систематического хода анализа смеси катионов пятой аналитической группы представлена в табл. 25.

§ 12. Анализ смеси катионов пяти аналитических групп

При анализе смеси катионов всех пяти аналитических групп, как и при анализе катионов отдельных групп, сначала проводят предварительные испытания, а затем на основании полученных результатов составляют план систематического хода анализа и приступают к его выполнению.

Предварительные испытания. Перед началом всякого анализа необходимо предварительно отметить цвет, запах, агрегатное состояние, структуру (кристаллическая или аморфная) анализируемого вещества, испытать отношение твердого вещества к воде, уксусной и минеральным кислотам, поведение при нагревании, окрашивание пламени и т. д. Результаты наблюдений записать в лабораторный журнал.

Затем проводят следующие испытания: 1) при помощи индикатора устанавливают реакцию раствора (если дан раствор или вещество, растворимое в воде); 2) при помощи соответствующих реакций устанавливают наличие в испытуемом растворе катионов, вводимых в дальнейшем по ходу анализа NH₄⁺-, Na⁺- и K⁺-ионов, а также катионов, способствующих проведению анализа или затрудняющих его ход, а именно: Fe²⁺-, Fe³⁺-, As^{III}-, As^V-, Sn^{IV}-, Sn²⁺-ионов.

Кроме этих обязательных предварительных испытаний желательно проделать ряд проб методом дробного анализа на присутствие некоторых ионов, используя для этой цели соответствующие аналитические реакции. Затем приступают к систематическому анализу.

Систематический ход анализа. Для систематического анализа отбирают одну треть исходного раствора. Если предварительный анализ показал присутствие Fe²⁺-, AsO₃³⁻-, Sn²⁺-ионов, добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и нагревают

Схема систематического хода анализа смеси катионов пятой аналитической группы

Операции	Реактивы	Ag ⁺ , [Hg ₂] ²⁺ , Pb ²⁺ -ионы
Осаждение катионов пятой группы в виде хлоридов	HCl	Осадок 1 ↓AgCl, ↓PbCl ₂ , ↓Hg ₂ Cl ₂
Отделение PbCl ₂ (осадок 1)	Горячая вода	Осадок 2 ↓Hg ₂ Cl ₂ , ↓AgCl
Открытие ионов Pb ²⁺ (раствор 2)	а) K ₂ CrO ₄ б) H ₂ SO ₄	Осадок 3: а) ↓PbCrO ₄ б) ↓PbSO ₄
Отделение AgCl (осадок 2)	NH ₃ (водный раствор)	Осадок 4 ↓Hg + ↓HgNH ₂ Cl
Открытие ионов Hg ²⁺ (осадок 4)	HCl + HNO ₃	Раствор 4 Hg ²⁺ -ионы (см. табл. 19)
Открытие Ag ⁺ -ионов (раствор 3)	HNO ₃	Осадок 5 ↓AgCl

смесь для окисления Fe²⁺- в Fe³⁺-ионы, AsO₃³⁻- в AsO₄³⁻-ионы, Sn²⁺- в Sn^{IV}-ионы.

1. *Осаждение хлоридов катионов пятой группы.* 10—15 капель исследуемого раствора, который содержит смесь катионов всех пяти аналитических групп, помещают в пробирку, нейтрализуют раствором аммиака, прибавляют равный объем 1—2 н. раствора хлористоводородной кислоты и выпавший осадок центрифугируют.

Осадок 1
AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂

Раствор 1
Катионы I, II, III, IV групп,
Cl⁻-ионы и следы Pb²⁺-ионов

Осадок 1 исследуют, как это было описано ранее (см. табл. 25).

2. *Осаждение ионов четвертой группы в виде метасурьмяной и метаоловянной кислот.* Раствор 1 обрабатывают в фарфоровой чашке 2—3 мл 6 н. раствора азотной кислоты и, если в начальной пробе не были обнаружены соединения олова (II или IV), прибавляют хлорид олова (IV) и 2—3 капли 0,5 н. раствора Na₂HPO₄. Нагревают на водяной бане и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5—6 каплями 2 н. раствора азотной кислоты и выпавший осадок центрифугируют.

Осадок 2
(H₂SnO₃)_n · (H₃AsO₄)_m · (H₃PO₄)_l,
HSbO₃

Раствор 2
Катионы I, II, III групп, Cl⁻-ионы
и следы Pb²⁺-ионов

Осадок 2 исследуют, как это было описано в табл. 23.

3. *Осаждение фосфатов второй группы катионов.* К раствору 2 прибавляют избыток 25%-ного раствора аммиака и 2 н. раствор гидрофосфата аммония до полного осаждения фосфатов, и если в предварительных пробах не были обнаружены Fe³⁺-ионы и были обнаружены Cr³⁺-ионы, то для полноты осаждения CrPO₄ приливают несколько капель раствора FeCl₃.

Осадок фосфатов катионов второй аналитической группы отделяют центрифугированием.

Осадок 3
BiPO₄, FePO₄, AlPO₄, CrPO₄,
Ca₃(PO₄)₂, Sr₃(PO₄)₂, Ba₃(PO₄)₂,
MnNH₄PO₄, MgNH₄PO₄,
следы Pb₃(PO₄)₂

Раствор 3
[Hg(NH₃)₄]²⁺-, [Cu(NH₃)₄]²⁺-,
[Cd(NH₃)₄]²⁺-, [Zn(NH₃)₄]²⁺-,
[Co(NH₃)₆]²⁺-, [Ni(NH₃)₆]²⁺-, K⁺-,
Na⁺-, NH₄⁺-ионы и NH₃

4. *Разделение фосфатов II группы на подгруппы.* Осадок 3 при нагревании обрабатывают 2 н. раствором уксусной кислоты. В осадке остаются фосфаты второй подгруппы, в раствор переходят катионы первой подгруппы второй аналитической группы и следы Pb²⁺-ионов.

Осадок 4
BiPO₄, FePO₄, CrPO₄, AlPO₄

Раствор 4
Ba²⁺-, Sr²⁺-, Ca²⁺-, Mg²⁺-,
Mn²⁺-ионы + CH₃COOH, следы
Pb²⁺-ионов

Анализ осадка 4 проводят, как описано в табл. 17.

Схема систематического хода анализа смеси катионов первой, второй, третьей, Сначала проводят предварительные испытания на NH_4^+ -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} -, при нагревании окисляют

Операции	Реактивы	Катионы I, II, III,	
Осаждение хлоридов катионов V группы	HCl	Осадок 1 $\downarrow \text{AgCl}$, $\downarrow \text{PbCl}_2$ $\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (см. табл. 25)	Катионы I, II,
Осаждение ионов IV группы в виде метасурьмяной и метаоловянной кислот (раствор 1)	HNO_3 (SnCl_4 , Na_2HPO_4)		Осадок 2 $\downarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$ $\cdot (\text{H}_3\text{AsO}_4)_m$ $\cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_l$ $\downarrow \text{HSbO}_3$ (см. табл. 23)
Осаждение фосфатов II группы катионов (раствор 2)	NH_3 (водный раствор) + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		
Разделение фосфатов II группы на подгруппы (осадок 3)	CH_3COOH		
Осаждение хроматов бария и свинца (раствор 4)	K_2CrO_4		

четвертой и пятой аналитических групп по аммиачно-фосфатному методу. Sn^{2+} -, Sn^{4+} -, AsO_3^{3-} -, AsO_4^{3-} -ионы, затем действием концентрированной HNO_3 Fe^{2+} -, AsO_3^{3-} -, Sn^{2+} -ионы

IV и V аналитических групп

Раствор 1
III, IV групп, Cl^- -ионы и следы Pb^{2+} -ионов

Раствор 2 Катионы I, II, III групп, Cl^- -ионы и следы Pb^{2+} -ионов	
Осадок 3 $\downarrow \text{BiPO}_4$, $\downarrow \text{FePO}_4$, $\downarrow \text{MnNH}_4\text{PO}_4$, $\downarrow \text{AlPO}_4$, $\downarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\downarrow \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\downarrow \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\downarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\downarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4$, $\downarrow \text{CrPO}_4$	Раствор 3 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -, K^+ -, Na^+ -, NH_4^+ -, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы + NH_3
Осадок 4 $\downarrow \text{BiPO}_4$, $\downarrow \text{FePO}_4$, $\downarrow \text{AlPO}_4$, $\downarrow \text{CrPO}_4$ (см. табл. 17)	Раствор 4 Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Mn^{2+} -, Pb^{2+} -ионы + CH_3COOH
Осадок 5 $\downarrow \text{BaCrO}_4$ $\downarrow \text{PbCrO}_4$	Раствор 5 Sr^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Mn^{2+} -, $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы

Операции	Реактивы	Катионы I, II, III,	
Отделение ионов свинца от BaCrO_4 (осадок 5)	NaOH		
Разложение аммиаков (раствор 3)	H_2SO_4		
Отделение катионов III группы от катионов I группы (раствор 7)	1) Na_2CO_3 (при нагревании) 2) K_2CO_3 (при нагревании)		
Открытие Na^+ - и K^+ -ионов (растворы 7а и 7б) (см. табл. 12)	1) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 2) $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$		
Открытие катионов III группы (осадки 7а и 7б)	H_2SO_4 разбавленная		

IV и V аналитических групп				
	Осадок 6 $\downarrow \text{BaCrO}_4$ (см. табл. 13)	Раствор 6 не исследуют PbO_2^{2-} -ионы		
				Раствор 7 Hg^{2+} -, Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, K^+ -, Na^+ -, NH_4^+ -ионы
			Осадок 7а $\downarrow \text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow \text{Hg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow \text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow \text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Раствор 7а K^+ -, Na^+ -, CO_3^{2-} -ионы
			Осадок 7б $\downarrow (\text{HgOH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow (\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow (\text{CdOH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow (\text{CoOH})_2\text{CO}_3$ $\downarrow (\text{NiOH})_2\text{CO}_3$	Раствор 7б K^+ -, Na^+ -, CO_3^{2-} -ионы
				Осадок 8а $\downarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Осадок 8б $\downarrow \text{Na}_2(\text{UO}_2) \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6$
			Раствор 9 Hg^{2+} -, Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -ионы (см. табл. 19)	

5. *Осаждение хромата бария и свинца.* Раствор 4 обрабатывают 2 н. раствором хромата калия.

Осадок 5
 $\text{BaCrO}_4, \text{PbCrO}_4$

Раствор 5
 $\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+},$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы

6. *Отделение ионов свинца от BaCrO_4 .* Осадок 5, содержащий хроматы бария и свинца, обрабатывают 2—3 каплями 6 н. раствора гидроксида натрия. Хромат свинца растворяется с образованием PbO_2^{2-} -ионов.

Осадок 6
 BaCrO_4

Раствор 6
 PbO_2^{2-} -ионы (не исследуют)

В осадке 6 проверяют наличие Ba^{2+} -ионов, как это описано ранее (см. табл. 13).

7. *Разложение аммиакатов.* Раствор 3 подкисляют 2 н. раствором серной кислоты до полного разложения аммиачных комплексных катионов. Образуется раствор 7.

Раствор 7
 $\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+},$
 $\text{Ni}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ -ионы

8. *Отделение катионов III группы от катионов I группы.* Раствор 7 делят на две части. Одну часть обрабатывают при нагревании избыточным количеством 2 н. раствора Na_2CO_3 и полученный раствор нагревают до полного удаления NH_3 .

Осадок 7а
 $\text{Hg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3,$
 $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3,$
 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Раствор 7а
 K^+, Na^+ -ионы

Вторую часть раствора 7 обрабатывают избыточным количеством 2 н. раствора K_2CO_3 и нагревают до полного удаления NH_3 .

Осадок 7б
 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{Hg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3,$
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3,$
 $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Раствор 7б
 K^+, Na^+ -ионы

9. *Открытие Na^+, K^+ -ионов.* В растворе 7а открывают K^+ -ионы при помощи $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, как это было указано в табл. 12.

Осадок 8а
 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

В растворе 7б открывают Na^+ -ионы, как было указано в табл. 12.

Осадок 8б
 $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$

10. *Открытие катионов третьей группы.* Осадки 7а и 7б соединяют вместе, растворяют в 2 н. растворе серной кислоты при легком нагревании.

Раствор 9
 $\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+},$
 Co^{2+} -ионы

В растворе 9 открывают катионы III аналитической группы, как было указано ранее (в табл. 19).

Схема систематического хода анализа смеси катионов первой, второй, третьей, четвертой и пятой аналитических групп представлена в табл. 26.

Глава III

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ

§ 1. Принцип метода и классификация катионов

Преимущества метода. Кислотно-основный метод анализа катионов отличается рядом преимуществ по сравнению с другими методами.

Во-первых, он прост, не требует дорогостоящих реактивов и легко усваивается учащимися.

Во-вторых, в отличие от сероводородного метода он не требует применения вредного газа сероводорода; основными реагентами, используемыми в этом методе, являются: хлористоводородная и серная кислоты, гидроксиды, водный раствор аммиака.

В-третьих, в методическом отношении он выгодно отличается тем, что при его выполнении студент изучает свойства важнейших соединений хлоридов, сульфатов, гидроксидов, аммиакатов и др.

Принцип метода. Метод основан на делении всех катионов на шесть аналитических групп.

1. *Первая аналитическая группа катионов ($\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, [\text{Hg}_2]^{2+}$).* К первой аналитической группе относят катионы серебра, свинца (II) и ртути $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Их групповым реактивом является хлористоводородная кислота, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых хлоридов.

2. *Вторая аналитическая группа катионов ($\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$).* Ко второй аналитической группе относят катионы бария, стронция и кальция. Их групповым реактивом является серная кислота, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых в воде сульфатов.

3. *Третья аналитическая группа катионов ($\text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{\text{IV}}, \text{As}^{\text{III}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$).* К третьей аналитической группе относят катионы

алюминия, хрома, цинка, а также ионы, содержащие олово (II) и (IV), мышьяк (III) и (V). Их групповым реагентом является гидроксид натрия. При действии избытка NaOH указанные катионы образуют растворимые соединения типа алюмината.

4. Четвертая аналитическая группа катионов (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^{V}). К четвертой аналитической группе относят катионы магния (II), марганца (II), железа (II и III), висмута (III), сурьмы (III и V). Их групповым реагентом является водный раствор аммиака, который осаждает эти катионы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реактива — раствора аммиака.

5. Пятая аналитическая группа катионов (аммиакатная группа) (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}). К пятой аналитической группе относят катионы меди (II), кадмия (II), никеля (II), кобальта (II), ртути (II). Их групповым реагентом является водный раствор аммиака, при избытке которого образуются растворимые в воде комплексные соединения — аммиакаты.

6. Шестая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+). К шестой аналитической группе относят катионы калия, натрия и аммония. Эта группа не имеет группового реагента, способного осадить одновременно все катионы. Большинство соединений катионов этой группы хорошо растворимо в воде.

Недостатки метода. Следует иметь в виду, что вследствие некоторых затруднений, встречающихся при выполнении кислотно-основного метода, возможны несколько отличающиеся друг от друга классификации катионов и связанные с этим вынужденные изменения хода анализа.

Примером могут служить ионы свинца (II), которые относят к I группе, хотя они не полностью осаждаются в виде хлорида вместе с $AgCl$ и Hg_2Cl_2 вследствие значительной растворимости $PbCl_2$ в воде и поэтому переходят частично в другие группы катионов. Иногда Cu^{2+} -ионы относят к III аналитической группе вследствие частичной растворимости гидроксида меди (II) в избытке NaOH.

Различное отношение Sb^{III} и Sb^{V} к избытку NaOH или KOH, хорошая растворимость $Mg(OH)_2$ в избытке раствора аммиака в присутствии солей аммония, относительно высокая растворимость в воде $CaSO_4$ и т. п. обуславливают некоторую нечеткость разделения катионов по группам.

Перевод сульфатов $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ в карбонаты по ходу анализа представляет собой трудоемкую операцию.

Наконец, следует иметь в виду, что кислотно-основный метод неприменим, если в состав анализируемой смеси катионов входят некоторые анионы (в том числе и фосфат-ионы), мешающие нормальному систематическому ходу анализа по излагаемой ниже схеме.

В таких случаях либо прибегают к сложным операциям удаления мешающих анионов, либо выполняют анализ по аммиачно-фосфатному методу, описанному ранее.

§ 2. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы * (Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+})

Общая характеристика этой группы и индивидуальные реакции Ag^+ -, $[Hg_2]^{2+}$ -, Pb^{2+} -ионов приведены в табл. 24. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы см. табл. 25.

§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов второй аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})

$BaSO_4$, $SrSO_4$ в воде практически нерастворимы, тогда как $CaSO_4$ в ней заметно растворим, и поэтому его осаждение следует вести в присутствии этилового спирта (50% от объема исследуемого раствора) для уменьшения его растворимости.

Общие и индивидуальные реакции Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -ионов см. табл. 13.

1. **Осаждение сульфатов катионов второй группы.** К 10—15 каплям исследуемого раствора, который содержит катионы второй аналитической группы, добавляют 2 н. раствор серной кислоты, этиловый спирт и перемешивают. Смесь нагревают на водяной бане, осадок центрифугируют и промывают водой, к которой прибавлено несколько капель серной кислоты.

Осадок 1
 $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$

Раствор 1
(не исследуют)

2. **Перевод сульфатов второй группы в карбонаты.** В фарфоровую чашку помещают осадок 1 и приливают 2—3 мл концентрированного раствора карбоната натрия; нагревают смесь почти до кипения и затем сливают раствор с осадка. К оставшемуся осадку вновь добавляют 2—3 мл раствора карбоната натрия и вновь нагревают.

Эту операцию повторяют до тех пор, пока сливаемый раствор не перестанет давать реакцию на SO_4^{2-} -ионы (т. е. от прибавления к отдельной пробе раствора $BaCl_2$ и раствора хлористоводородной кислоты при $pH \approx 3$ перестанет образовываться осадок).

Осадок карбонатов отделяют центрифугированием и промывают водой.

Осадок 2
 $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$

Раствор 2
 Na^+ , SO_4^{2-} -ионы
(не исследуют)

* Эта группа в аммиачно-фосфатном методе является пятой аналитической группой.

3. Растворение карбонатов второй группы. Осадок карбонатов растворяют в 2 н. растворе уксусной кислоты и открывают катионы второй аналитической группы.

Раствор 3
Ba²⁺-, Sr²⁺-, Ca²⁺-ионы

4. Открытие и отделение Ba²⁺-ионов. В пробирку помещают 2—3 капли раствора 3, добавляют 2—3 капли 2 н. раствора ацетата натрия и 4—5 капель раствора бихромата калия. Выпадает желтый осадок хромата бария BaCrO₄. Если Ba²⁺-ионы присутствуют, то ко всему раствору 3 прибавляют 4—5 капель ацетата натрия и раствор бихромата калия. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2—3 мин, осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 3
BaCrO₄

Раствор 4
Sr²⁺-, Ca²⁺-, Sr₂O₇²⁻-ионы

5. Удаление Sr₂O₇²⁻-ионов. В растворе 4 осаждают Ca²⁺-ионы концентрированным раствором карбоната натрия, нагревают в течение 5—10 мин и выпаривают до небольшого объема. Осадок промывают водой и центрифугируют.

Осадок 4
CaCO₃, SrCO₃

Раствор 5
Na⁺-, CrO₄²⁻-ионы
(не исследуют)

6. Растворение карбонатов кальция и стронция и отделение Sr²⁺-ионов. Осадок 4 центрифугируют, растворяют в 2 н. уксусной кислоте при нагревании, приливают полуторный объем насыщенного раствора сульфата аммония и нагревают в течение 5—10 мин.

Осадок 5
SrSO₄

Раствор 6
[Ca(SO₄)₂]₄²⁻-ионы

7. Открытие Ca²⁺-ионов. Раствор 6 упаривают до небольшого объема и открывают Ca²⁺-ионы при помощи раствора оксалата аммония (NH₄)₂C₂O₄. В присутствии Ca²⁺-ионов образуется белый осадок CaC₂O₄.

Осадок 6
CaC₂O₄

Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы приведена в табл. 27.

Примечание. Указанная в табл. 27 операция осаждения катионов II группы в виде сульфатов и превращения последних в карбонаты необходима лишь в систематическом анализе смесей катионов всех групп. В случае анализа лишь одной II группы или смеси ее с I и VI группами эта операция исключается и анализ II группы начинают с осаждения ее в виде карбонатов.

Таблица 27

Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы

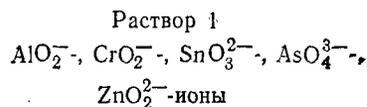
Операции	Реактивы	Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы	Раствор 1 не исследуют
Осаждение сульфатов катионов II группы	H ₂ SO ₄ + C ₂ H ₅ OH	Осадок 1 ↓ BaSO ₄ , ↓ SrSO ₄ , ↓ CaSO ₄	Раствор 1 не исследуют
Перевод сульфатов катионов II группы в карбонаты (осадок 1)	Na ₂ CO ₃ (при нагревании)	Осадок 2 ↓ BaCO ₃ , ↓ SrCO ₃ , ↓ CaCO ₃	Раствор 2 Na ⁺ -, SO ₄ ²⁻ -ионы, не исследуют
Растворение карбонатов катионов II группы (осадок 2)	CH ₃ COOH	Раствор 3 Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы	
Открытие и отделение Ba ²⁺ -ионов (раствор 3)	K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COONa	Осадок 3 ↓ BaCrO ₄	Раствор 4 Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -, Sr ₂ O ₇ ²⁻ -ионы
Удаление Sr ₂ O ₇ ²⁻ -ионов (раствор 4)	Na ₂ CO ₃	Осадок 4 ↓ SrCO ₃ , ↓ CaCO ₃	
Растворение карбонатов кальция и стронция и отделение Sr ²⁺ -ионов (осадок 4)	CH ₃ COOH + (NH ₄) ₂ SO ₄ (при нагревании)	Осадок 5 ↓ SrSO ₄	Раствор 6 [Ca(SO ₄) ₂] ₂ ²⁻ -ионы
Открытие Ca ²⁺ -ионов (раствор 6)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (при нагревании)	Осадок 6 ↓ CaC ₂ O ₄	

§ 4. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы (Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Sn^{IV}, As^{III}, As^V)

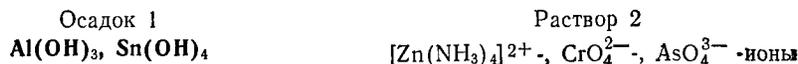
Групповым реагентом на катионы третьей аналитической группы являются 2 н. растворы NaOH или KOH. Общие и индивидуальные реакции открытия приведены в табл. 15 и 21.

1. Получение гидроксидов катионов третьей группы и их растворение в избыточном количестве едкой щелочи. 10—15 капель исследуемого раствора, который содержит катионы третьей аналитической группы, помещают в фарфоровую чашку, добавляют 3—5 капель пероксида водорода и затем при нагревании и перемешивании прибавляют 6 н. раствор гидроксида натрия до полного растворения выпавших гидроксидов.

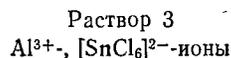
Избыточное количество пероксида водорода удаляют нагреванием.



2. Осаждение Al³⁺, Sn(IV)-ионов в виде гидроксидов. К раствору 1 добавляют небольшими порциями кристаллический хлорид аммония и упаривают раствор до небольшого объема; в осадок выпадают Al(OH)₃, Sn(OH)₄. Осадок отделяют центрифугированием.



3. Растворение осадка 1. Осадок 1 растворяют в 2 н. растворе хлористоводородной кислоты.



Раствор 3 делят на 2 части. В первой части открывают Al³⁺-ионы, как было указано в табл. 15. Во второй части открывают ионы олова (см. табл. 21).

4. Осаждение Zn²⁺-ионов в виде оксикарбоната цинка. Раствор 2 нагревают с концентрированным раствором карбоната натрия до полного удаления аммиака. При этом выпадает белый осадок Zn₂(OH)₂CO₃, который отделяют центрифугированием.



Осадок 2 растворяют в 2 н. растворе хлористоводородной кислоты и открывают Zn²⁺-ионы (см. табл. 18).

Раствор 4 делят на две части. В первой открывают CrO₄²⁻-ионы (см. табл. 15), во второй — AsO₄³⁻-ионы (см. табл. 21). Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы представлена в табл. 28.

Таблица 28

Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Операции	Реактивы	Зn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ^{IV} , As ^{III} , As ^V -ионы
Получение гидроксидов катионов III группы и их растворение в избыточном количестве гидроксида щелочного металла	NaOH + H ₂ O ₂ (при нагревании)	Раствор 1 AlO ₂ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , SnO ₃ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , ZnO ₂ ²⁻ -ионы
Осаждение Al ³⁺ , Sn ²⁺ -ионов в виде гидроксидов (раствор 1)	NH ₄ Cl (при нагревании)	Осадок 1 ↓Al(OH) ₃ , ↓Sn(OH) ₄
Растворение осадка 1	HCl	Раствор 3 Al ³⁺ , [SnCl ₆] ²⁻ -ионы (см. табл. 15 и 21)
Осаждение Zn ²⁺ -ионов в виде оксикарбоната цинка (раствор 2)	Na ₂ CO ₃ (при нагревании)	Осадок 2 ↓Zn ₂ (OH) ₂ CO ₃ (см. табл. 18)
		Раствор 4 CrO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ -ионы (см. табл. 15 и 21)

§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺, Sb^{III}, Sb^V)

Групповым реагентом на катионы четвертой группы является водный раствор аммиака. Общие и индивидуальные реакции Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺, Sb^{III}, Sb^V-ионов приведены в табл. 13, 15 и 21.

Предварительные испытания. 1. *Открытие Fe²⁺-ионов.* 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe²⁺-ионы, как было описано в гл. II.

2. *Открытие Fe³⁺-ионов.* 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe³⁺-ионы (см. гл. II).

Систематический ход анализа. 1. *Отделение и открытие сурьмы.* 10—15 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, приливают при нагревании 2н. раствор азотной кислоты. Раствор нагревают до кипения.

Осадок 1
HSbO₃

Раствор 1
Bi³⁺-, Fe³⁺-, Mg²⁺-, Mn²⁺-ионы

Осадок 1 растворяют в концентрированном растворе хлористоводородной кислоты и ионы сурьмы открывают, как указано ранее (см. гл. II).

2. *Отделение гидроксидов катионов четвертой группы.* К раствору 1 прибавляют избыток 6 н. раствора гидроксида натрия и 3% -ного раствора пероксида водорода. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 2
Fe(OH)₃, H₂MnO₃, Mg(OH)₂, Bi(OH)₃

Раствор 2
(не исследуют)

3. *Частичное растворение осадка.* 2. Осадок 2 обрабатывают 2 н. раствором азотной кислоты, нерастворившийся осадок отделяют центрифугированием и промывают водой.

Осадок 3
H₂MnO₃

Раствор 3
Fe³⁺-, Mg²⁺-, Bi³⁺-ионы

В осадке 3 открывают Mn²⁺-ионы, как указано в гл. II.

4. *Отделение Fe³⁺-, Bi³⁺-ионов от Mg²⁺-ионов.* К раствору 3 прибавляют 2 н. водный раствор аммиака до явно щелочной реакции и немного кристаллического хлорида аммония. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 4
Fe(OH)₃, Bi(OH)₃

Раствор 4
Mg²⁺-ионы

Осадок 4 растворяют в 2 н. растворе азотной кислоты и открывают Bi³⁺-ионы, как описано ранее (см. гл. II). В растворе 4 открывают Mg²⁺-ионы (см. гл. II). Схема систематического хода анализа смеси катионов четвертой аналитической группы приведена в табл. 29.

Таблица 29

Схема систематического хода анализа смеси катионов четвертой аналитической группы

Операции	Реактивы	Осадки	Растворы
Отделение и открытие сурьмы	HNO ₃ (при нагревании)	Осадок 1 ↓ HSbO ₃	Раствор 1 Fe ³⁺ -, Mn ²⁺ -, Mg ²⁺ -, Bi ³⁺ -ионы
Отделение гидроксидов катионов IV группы (раствор 1)	NaOH + H ₂ O ₂ (при кипячении)	Осадок 2 ↓ Fe(OH) ₃ , ↓ H ₂ MnO ₃ , ↓ (MnO ₂), ↓ Mg(OH) ₂ , ↓ Bi(OH) ₃	Раствор 2 не исследуют
Частичное растворение осадка 2	HNO ₃	Осадок 3 ↓ H ₂ MnO ₃ (см. табл. 14)	Раствор 3 Fe ³⁺ -, Mg ²⁺ -, Bi ³⁺ -ионы
		Осадок 4 ↓ Fe(OH) ₃ , ↓ Bi(OH) ₃ (см. табл. 15)	Раствор 4 Mg ²⁺ -ионы (см. табл. 14)
Отделение Fe ³⁺ - и Bi ³⁺ - от Mg ²⁺ - ионов (раствор 3)	NH ₃ (водный раствор) + NH ₄ Cl		

§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов пятой и шестой аналитических групп (Hg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, K⁺, Na⁺, NH₄⁺)

Пятая аналитическая группа кислотно-щелочного метода анализа тождественна третьей аналитической группе аммиачно-фосфатного метода анализа (исключая Zn²⁺-ионы). Общие и индивидуальные реакции Co²⁺-, Ni²⁺-, Cu²⁺-, Cd²⁺-, Hg²⁺-ионов приведены в табл. 18.

Систематический ход анализа катионов V аналитической группы приведен в табл. 19.

Шестая аналитическая группа кислотно-щелочного метода тождественна первой группе аммиачно-фосфатного метода анализа (см. табл. 12).

§ 7. Анализ смеси катионов всех шести аналитических групп

Предварительные испытания. 1. Открытие Fe³⁺-ионов. Открытие Fe³⁺-ионов производят, как описано ранее (см. гл. II).

2. Открытие Fe²⁺-ионов. Открытие Fe²⁺-ионов производят, как описано ранее (см. гл. II).

3. Открытие NH₄⁺-ионов. Открытие NH₄⁺-ионов производят, как описано ранее (см. гл. II).

Систематический ход анализа (один из вариантов). 1. Отделение катионов I и II групп от катионов III, IV, V и VI групп. 10—15 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют по каплям 2 н. раствор хлористоводородной кислоты и 2 н. раствор серной кислоты. Через 5—10 мин осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, содержащей несколько капель 2 н. раствора хлористоводородной кислоты.

Осадок 1	Раствор 1
AgCl, Hg ₂ Cl ₂ , PbCl ₂ , PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , (BiOCl, SbOCl, SbO ₂ Cl)	Катионы III, IV, V и VI аналитических групп, Ca ²⁺ -, Cl ⁻ -, SO ₄ ²⁻ -ионы

2. Отделение Pb²⁺-ионов. Осадок 1 помещают в фарфоровую чашку, обрабатывают небольшим количеством горячей воды и нагревают почти до кипения. Горячую смесь центрифугируют. В раствор переходит PbCl₂.

Осадок 2	Раствор 2
AgCl, Hg ₂ Cl ₂ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , PbSO ₄ , (BiOCl, SbOCl, SbO ₂ Cl)	Pb ²⁺ -, Cl ⁻ -ионы

В растворе 2 открывают Pb²⁺-ионы, как указано ранее (см. гл. II).

3. Удаление PbSO₄ из осадка 2. К осадку 2 добавляют несколько капель 30%-ного раствора ацетата аммония и нагревают почти до кипения. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 3	Раствор 3
AgCl, Hg ₂ Cl ₂ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , (BiOCl, SbOCl, SbO ₂ Cl)	(CH ₃ COO) ₂ Pb·PbSO ₄

4. Открытие [Hg₂]²⁺-ионов и отделение Ag⁺-ионов. Осадок 3 обрабатывают концентрированным водным раствором аммиака и хорошо перемешивают. В случае присутствия [Hg₂]²⁺-ионов осадок моментально чернеет.

Осадок 4	Раствор 4
Hg+HgNH ₂ Cl, BaSO ₄ , SrSO ₄ , (BiOCl, SbOCl, SbO ₂ Cl)	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ -, Cl ⁻ -ионы

В растворе 4 открывают Ag⁺-ионы (см. табл. 25).

5. Отделение Hg+HgNH₂Cl. Осадок 4 помещают в фарфоровую чашку, обрабатывают при нагревании 5—7 каплями бромной воды и кипятят до исчезновения черных частиц и удаления избыточного количества бромной воды. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 5	Раствор 5
BaSO ₄ , SrSO ₄ , (BiOCl, SbOCl, SbO ₂ Cl)	(не исследуют)

6. Отделение Bi³⁺, Sb^{III}-ионов. Осадок 5 обрабатывают при нагревании 5—6 каплями концентрированного раствора хлористоводородной кислоты и центрифугируют.

Осадок 6	Раствор 6
BaSO ₄ , SrSO ₄	Bi ³⁺ -, [SbCl ₆] ⁻ -, [SbCl ₆] ³⁻ -ионы

В растворе 6 открывают Bi³⁺-ионы (см. гл. II).

7. Перевод BaSO₄, SrSO₄ в BaCO₃, SrCO₃. Сульфаты бария и стронция переводят в карбонаты, как указано в гл. XIV.

Осадок 7	Раствор 7
BaCO ₃ , SrCO ₃	(не исследуют)

Осадок 7 растворяют в уксусной кислоте и обнаруживают Sr²⁺-ионы (см. гл. II).

8. Отделение Ca²⁺-ионов. К раствору 1 добавляют (50% от его объема) этиловый спирт, слегка нагревают и дают немного постоять. Осадок CaSO₄ отделяют центрифугированием.

Осадок 8	Раствор 8
CaSO ₄	Катионы III, IV, V и VI аналитических групп

Осадок 8 обрабатывают холодной водой при перемешивании, остаток отделяют центрифугированием и в полученном растворе открывают Ca²⁺-ионы (см. гл. II).

Схема систематического хода анализа смеси катионов шести

Операция	Реактивы	Катионы I, II, III, IV, V, VI	
Отделение катионов I и II групп от катионов III, IV, V и VI групп	HCl + H ₂ SO ₄	Осадок 1 ↓AgCl, ↓PbCl ₂ ; Hg ₂ Cl ₂ , ↓PbSO ₄ , ↓BaSO ₄ , ↓SrSO ₄ , ↓(CaSO ₄), ↓(SbO ₂ Cl, SbOCl, BiOCl)	
Отделение Pb ²⁺ -ионов (осадок 1)	H ₂ O (при нагревании)	Осадок 2 ↓AgCl, ↓Hg ₂ Cl ₂ , ↓BaSO ₄ , ↓SrSO ₄ , ↓PbSO ₄ , ↓(SbO ₂ Cl, SbOCl, BiOCl)	Раствор 2 Pb ²⁺ -, Cl ⁻ -ионы (см. гл. II)
Удаление PbSO ₄ из осадка 2	NH ₄ Ac (при нагревании)	Осадок 3 ↓AgCl, ↓Hg ₂ Cl ₂ , ↓BaSO ₄ , ↓SrSO ₄ , ↓(BiOCl, SbOCl, SbO ₂ Cl)	Раствор 3 (CH ₃ COO) ₂ Pb· PbSO ₄
Открытие ионов [Hg ₂] ²⁺ и отделение Ag ⁺ -ионов (осадок 3)	NH ₃ (водный раствор)	Осадок 4 ↓Hg + ↓HgNH ₂ Cl, ↓BaSO ₄ , ↓SrSO ₄ , ↓(BiOCl, SbOCl, ↓SbO ₂ Cl)	Раствор 4 [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ -, Cl ⁻ -ионы (см. табл. 3)
Отделение ↓HgNH ₂ Cl + ↓Hg (осадок 4)	Br ₂ + H ₂ O (при нагревании)	Осадок 5 ↓BaSO ₄ , ↓SrSO ₄ , ↓(BiOCl, SbOCl, SbO ₂ Cl)	Раствор 5 не исследуют
Отделение Bi ³⁺ -, Sb ^{III} -ионов (осадок 5)	HCl (при нагревании)	Осадок 6 ↓BaSO ₄ , ↓SrSO ₄	Раствор 6 Bi ³⁺ -, [SbCl ₆] ⁻ -, [SbCl ₆] ³⁻ -ионы
Перевод BaSO ₄ и SrSO ₄ в BaCO ₃ и SrCO ₃ (осадок 6) (см. гл. XIV)	Na ₂ CO ₃ (при кипячении)	Осадок 7 ↓BaCO ₃ , ↓SrCO ₃ (см. гл. II)	Раствор 7 не исследуют

аналитических групп (кислотно-основный метод)

аналитических групп

Раствор 1
Катионы III—VI аналитических групп, следы ионов Ca²⁺-, SO₄²⁻-, Cl⁻-ионы

Операция	Реактивы	Катионы I, II, III, IV, V, VI			
Отделение Ca^{2+} -ионов (раствор 1)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (при нагревании)				
Отделение катионов III группы от катионов IV и V групп (раствор 8)	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (при нагревании)				
Отделение Sb^{III} -ионов в виде сурьмяной кислоты (осадок 9)	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$				
Отделение катионов IV группы от катионов V группы (раствор 10)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3$ (водный раствор)				

9. Отделение катионов III группы от катионов IV и V групп. К раствору 8 после удаления спирта кипячением прибавляют несколько капель пероксида водорода и избыточное количество 2 н. раствора гидроксида натрия, нагревают в течение 3—5 мин и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 9 $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{H}_2\text{MnO}_3, \text{Co}(\text{OH})_2, \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{HgO}, \text{Bi}(\text{OH})_3, \text{SbO}(\text{OH})_2$	Раствор 9 $\text{AlO}_2^-, \text{ZnO}_2^{2-}, \text{SnO}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{AsO}_4^{3-}$ -ионы и ионы VI аналитической группы
---	--

Ионы шестой аналитической группы определяют, как описано в табл. 12.

10. Отделение Sb^{III} -ионов в виде сурьмяной кислоты. Осадок 9 растворяют при слабом нагревании в небольшом количестве 2 н. раствора азотной кислоты в присутствии пероксида водорода. При этом H_2MnO_3 и $\text{Co}(\text{OH})_2$ переходят в Mn^{2+} - и Co^{2+} -ионы. Осадок отделяют центрифугированием.

аналитических групп			
Осадок 8 $\downarrow \text{CaSO}_4$ (см. г. л. II)	Раствор 8 Катионы III, IV, V, VI аналитических групп		
	Осадок 9 $\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3, \downarrow \text{H}_2\text{MnO}_3, \downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2, \downarrow \text{Cu}(\text{OH})_2, \downarrow \text{Cd}(\text{OH})_2, \downarrow \text{Ni}(\text{OH})_2, \downarrow \text{Co}(\text{OH})_2, \downarrow \text{HgO}, \downarrow (\text{SbO})(\text{OH})_2, \downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$	Раствор 9 $\text{AlO}_2^-, \text{ZnO}_2^{2-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{SnO}_3^{2-}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ -ионы (см. табл. 12)	
	Осадок 10 $\downarrow \text{HSbO}_3$ (см. г. л. II)	Раствор 10 $\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ -ионы	
		Осадок 11 $\downarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \downarrow \text{MnCO}_3, \downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3, \downarrow \text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (см. табл. 17)	Раствор 11 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы (см. табл. 19)

Осадок 10
 HSbO_3

Раствор 10
 $\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ -ионы

Осадок 10 растворяют в концентрированной хлористоводородной кислоте и открывают Sb^{V} -ионы (см. г. л. II).

11. Отделение катионов IV группы от катионов V группы. К раствору 10 прибавляют 2 н. раствор карбоната натрия до полного выделения осадка, затем полученную смесь обрабатывают избыточным количеством водного раствора аммиака и нагревают.

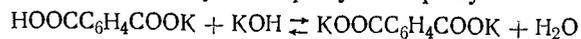
Осадок 11 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{MnCO}_3, \text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{Bi}(\text{OH})_3$	Раствор 11 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ионы
--	--

Осадок 11 анализируют, как описано в табл. 17, а раствор 11 — как в табл. 19. Схема систематического хода анализа смеси катионов всех шести аналитических групп (кислотно-основный метод) представлена в табл. 30.

БИФТАЛАТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ *

§ 1. Принцип бифталатного метода анализа и классификация катионов

Преимущества метода. Бифталатный метод использует органический специфический реагент. В отличие от растворов гидроксида калия или натрия, осаждающих сравнительно большую группу катионов в виде гидроксидов (см. табл. 5), смесь бифталата калия (КБФ) с гидроксидом калия или натрия, проявляя буферное действие, способствует выпадению в осадок лишь ограниченного числа гидроксидов, в том числе и таких, которые растворимы в избытке гидроксида калия или натрия ($\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$). Это объясняется тем, что концентрация гидроксидных ионов в указанной смеси недостаточна для образования гидроксидов других ионов, кроме катионов второй аналитической группы, и для растворения амфотерных гидроксидов, так как буферное равновесие сдвинуто в правую сторону



Бифталатному методу не свойственны недостатки сероводородного и кислотно-щелочного методов.

Принцип метода. Метод основан на делении всех катионов на шесть аналитических групп, из которых первая, третья и шестая напоминают группы катионов других методов.

1. Первая аналитическая группа катионов (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}). К первой аналитической группе катионов относятся катионы серебра (I), свинца (II) и ртути (I). Их групповым реагентом является хлористоводородная кислота, осаждающая эти катионы в виде малорастворимых хлоридов.

2. Вторая аналитическая группа катионов (Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^V , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}). Ко второй аналитической группе катионов относят ионы олова (II) и (IV), сурьмы (III), (V), висмута (III), железа (II) и (III), алюминия (III), хрома (III). Их групповым реактивом является смесь растворов бифталата калия и гидроксида калия или натрия. В этой среде указанные ионы выпадают в виде малорастворимых гидроксидов, тогда как малорастворимые гидроксиды других элементов не выпадают в осадок.

3. Третья аналитическая группа катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). К третьей аналитической группе катионов относят катионы магния, кальция, стронция, бария. Их групповым реагентом является фторид натрия, который осаждаёт эти катионы в виде малорастворимых фторидов.

4. Четвертая аналитическая группа катионов (Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}). К четвертой аналитической группе относят катио-

ны марганца (II), ртути (II), меди (II), кобальта (II), никеля (II) и кадмия (II). Их групповым реагентом является гидроксид натрия, который осаждаёт эти катионы в виде малорастворимых гидроксидов, не образующихся в буферной смеси бифталата калия и гидроксида натрия или калия.

5. Пятая группа катионов (As^V , As^{III} , Zn^{2+}). К пятой аналитической группе катионов относят катионы мышьяка (III) и (V) и цинка (II), не осаждаемые в виде гидроксидов избытком водного раствора аммиака.

6. Шестая группа катионов (Na^+ , K^+ , NH_4^+). К шестой аналитической группе катионов относят катионы натрия, калия, аммония. Эта группа не имеет общего группового реагента, способного осадить одновременно все катионы этой группы.

§ 2. Анализ смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+})

Общая характеристика этой группы катионов дана в табл. 24. Систематический ход анализа катионов первой аналитической группы приведен в табл. 25.

§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов второй аналитической группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^V)

Общие реакции Sn^{2+} -, Sn^{IV} -, Sb^{III} -, Sb^V -ионов приведены в табл. 21, Fe^{3+} -, Fe^{2+} -, Cr^{3+} -, Al^{3+} -ионов — в табл. 15.

1. Осаждение гидроксидов катионов второй аналитической группы. Фильтрат после отделения катионов первой аналитической группы выпаривают до 2 мл, добавляют 2 М раствор NaOH и 0,5 М раствор бифталата калия, тщательно перемешивают. Осадок центрифугируют, промывают водой, к которой прибавлено несколько капель бифталата калия.

Осадок 1	Раствор 1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, BiOCl , SbOCl	(не исследуют)

2. Отделение Sb^{III} . Осадок 1 обрабатывают 6 М раствором HNO_3 .

Осадок 2	Раствор 2
HSbO_3	Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Sn^{IV} -, Fe^{3+} -, Bi^{3+} -ионы

3. Обнаружение ионов сурьмы. К осадку 2 приливают 6 М раствор HCl и 1 М раствор Na_2S . Образуется оранжевый осадок Sb_2S_3 и Sb_2S_5 .

* Lumme P., Tuomavuori J. Acta Chem. Scandinavica (1973), v. 27, № 3, 851—858.

Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы

Операции	Реактивы	$Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Bi^{3+}, Sb^{III}$ -ионы
Осаждение гидроксидов катионов второй аналитической группы	NaOH + бифталаг калия	$\downarrow Fe(OH)_3, \downarrow Cr(OH)_3, \downarrow Al(OH)_3, \downarrow Sn(OH)_2, \downarrow Bi(OH)_3, \downarrow BiOCl, \downarrow SbOCl$
Отделение Sb^{III} (осадок 1)	6 М раствор HNO_3	Осадок 2 $\downarrow HSbO_3$
Обнаружение Sb^{III} (осадок 2)	$HCl + Na_2S$	Осадок 3 $\downarrow Sb_2S_3 + Sb_2S_5$
Отделение Fe^{3+} и Bi^{3+} -ионов (раствор 2)	6 М раствор NaOH + 2,5%-ный раствор H_2O_2	Раствор 4 $Al^{3+}, CrO_4^{2-}, Sn^{IV}$ -ионы
Обнаружение Fe^{3+} и Bi^{3+} -ионов (осадок 4)	6 М раствор HNO_3	Осадок 4 $\downarrow Fe(OH)_3, \downarrow (Bi(OH)_3)$
Обнаружение $Al^{3+}, Sn^{IV}, Cr^{3+}$ -ионов (раствор 4 делят на 3 части)		Раствор 5 Fe^{3+}, Bi^{3+} -ионы (см. табл. 16)
		Раствор 3 не исследуют
		Раствор 2 $Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{IV}, Bi^{3+}$ -ионы
		Осадок 1 $\downarrow Fe(OH)_3, \downarrow Al(OH)_3, \downarrow Sn(OH)_2, \downarrow Bi(OH)_3, \downarrow BiOCl, \downarrow SbOCl$
		Раствор 1 не исследуют

Осадок 3
 Sb_2S_3, Sb_2S_5 Раствор 3
(не исследуют)

4. Отделение ионов железа и висмута. К раствору 2 прибавляют 6 М раствор NaOH и 2,5%-ный раствор H_2O_2 и нагревают. В осадок переходят $Fe(OH)_3, Bi(OH)_3$.

Осадок 4
 $Fe(OH)_3, Bi(OH)_3$ Раствор 4
 $AlO_2^-, CrO_4^{2-}, SnO_3^{2-}$ -ионы

5. Обнаружение ионов железа (III) и висмута (III). Осадок 4 растворяют в 6 М растворе HNO_3 и полученный раствор делят на две части:

1) открывают Bi^{3+} -ионы действием 0,1 М раствора $SnCl_2$ в присутствии 6 М раствора NaOH, Na_2SnO_2 и $KNaC_4H_4O_6$ по образованию черного осадка металлического висмута (табл. 16); 2) открывают Fe^{3+} -ионы по образованию синего осадка берлинской лазури действием $K_4[Fe(CN)_6]$.

6. Обнаружение ионов алюминия, олова, хрома. Раствор 4 делят на 3 части. В первой части открывают Al^{3+} -ионы (предварительно подкислив раствор 4 6 М раствором HCl) по образованию красной окраски, получающейся после прибавления алюминона. Вторую часть исследуемого раствора обрабатывают 6 М раствором $HCl + 2,5\%$ -ный раствор H_2O_2 и обнаруживают Cr^{3+} -ионы по образованию надхромовой кислоты, окрашивающей слой органического растворителя в синий цвет. В третьей части исследуемого раствора 4 открывают Sn^{IV} -ионы действием 0,1 М раствора $HgCl_2$ в среде 12 М раствора HCl по образованию черного осадка. Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы приведена в табл. 31.

§ 4. Систематический ход анализа катионов третьей аналитической группы ($Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$)

Общие и индивидуальные реакции $Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$ -ионов приведены в табл. 13. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы представлен в табл. 32.

1. Осаждение фторидов катионов третьей аналитической группы. К 10—15 каплям раствора, содержащего катионы третьей аналитической группы, прибавляют насыщенный раствор NaF. Выделяется осадок белого цвета.

Осадок 1
 $MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2$ Раствор 1
(не исследуют)

2. Отделение и обнаружение Mg^{2+} -ионов. Осадок 1 обрабатывают насыщенным раствором H_3BO_3 и осаждают $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$ -ионы действием $(NH_4)_2CO_3$ в среде аммонийного буферного раствора.

Таблица 32
Схема анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Операции	Реактив	Mg ²⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы	
Осаждение фторидов катионов третьей аналитической группы	NaF, насыщенный раствор	- Осадок 1 ↓MgF ₂ , ↓BaF ₂ , ↓SrF ₂ , ↓CaF ₂	Раствор 1 не исследуют
Отделение и обнаружение Mg ²⁺ -ионов (раствор 1)	H ₃ BO ₃ , добавляют водный раствор NH ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃	Осадок 2 ↓BaCO ₃ , ↓SrCO ₃ , ↓CaCO ₃	Раствор 2 Mg ²⁺ -ионы (см. с. 13)
Растворение осадка 2	6 М раствор CH ₃ COOH	Раствор 3 Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы (см. табл. 14)	

Осадок 2
BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃

Раствор 2
Mg²⁺-ионы

В растворе 2 открывают Mg²⁺-ионы действием магнезона в присутствии 6 М раствора NaOH.

3. Растворение осадка 2. Осадок карбонатов бария, стронция и кальция растворяют в разбавленной уксусной кислоте.

Раствор 3
Ba²⁺-, Sr²⁺-, Ca²⁺-ионы

Анализ раствора 3 проводят, как указано в табл. 14.

§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺)

Общие и индивидуальные реакции Co²⁺-, Ni²⁺-, Mn²⁺-, Hg²⁺-, Cu²⁺-, Cd²⁺-ионов приведены в табл. 13 и 18.

Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы приведен в табл. 33.

1. Получение гидроксидов катионов четвертой аналитической группы. К 10—15 каплям насыщенного исследуемого раствора, содержащего Co²⁺-, Ni²⁺-, Mn²⁺-, Cu²⁺-, Cd²⁺-, Hg²⁺-ионы, прибавляют разбавленный раствор NaOH. Выпадают осадки гидроксидов и оксида ртути.

Осадок 1
Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Mn(OH)₂,
Cu(OH)₂, Cd(OH)₂, HgO

Раствор 1
(не исследуют)

Таблица 33

Схема хода анализа смеси катионов четвертой аналитической группы

Операции	Реактив	Co ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Mn ²⁺ -, Hg ²⁺ -ионы	
Осаждение гидроксидов катионов четвертой аналитической группы	NaOH	Осадок 1 ↓Co(OH) ₂ , ↓Cu(OH) ₂ , ↓Mn(OH) ₂ , ↓Ni(OH) ₂ , ↓HgO	Раствор 1 не исследуется
Отделение Mn ²⁺ - и Hg ²⁺ -ионов (осадок 1)	6 М раствор HCl, затем раствор NH ₃	Осадок 2 ↓Mn(OH) ₂ , ↓HgNH ₂ Cl	Раствор 2 [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ -, [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ -, [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ -, [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ -ионы
Обнаружение Mn ²⁺ -ионов (осадок 3)	6 М раствор HNO ₃ +2,5%-ный раствор H ₂ O ₂	Осадок 3 ↓MnO ₂	Раствор 3 Hg ²⁺ -ионы
Обнаружение Hg ²⁺ -ионов (раствор 3)	0,1 М раствор SnCl ₂	Осадок 4 ↓Hg ₂ Cl ₂ + + ↓Hg	

Операции	Реактив	Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} -ионы
Обнаружение Cu^{2+} -ионов (раствор 2)	2 М раствор HCl , затем Na_2SO_3 + 1 М раствор NH_4SCN	Осадок 5 $\downarrow \text{Cu}_2(\text{SCN})_2$
Обнаружение Co^{2+} -ионов	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KNO}_2$	Осадок 6 $\downarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
Обнаружение Ni^{2+} -ионов	NH_3 (водный раствор) + диметилглиоксим	Осадок 7 диметилглиоксимат никеля
Обнаружение Cd^{2+} -ионов	Na_2S	Осадок 8 $\downarrow \text{CdS}$

2. Отделение Mn^{2+} -, Hg^{2+} -ионов (осадок 1). Осадок 1 нейтрализуют 6 М раствором HCl и затем прибавляют избыточное количество водного раствора NH_3 . В осадке остаются соединения Mn^{2+} -, Hg^{2+} -ионов.

Осадок 2
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, HgNH_2Cl

Раствор 2
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -,
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы

3. Обнаружение Mn^{2+} -ионов. Осадок 2 обрабатывают при нагревании 6 М раствором $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, образуется бурый осадок MnO_2 .

Осадок 3
 MnO_2

Раствор 3
 Hg^{2+} -ионы

В осадке 3 обнаруживают Mn^{2+} -ионы окислением MnO_2 в MnO_4^- -ионы при действии NaBiO_3 .

Раствор 4
 MnO_4^- -ионы

4. Обнаружение Hg^{2+} -ионов. Раствор 3 обрабатывают 0,1 М раствором SnCl_2 . Образуется черный осадок.

Осадок 4
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$

5. Обнаружение Cu^{2+} -ионов. Раствор 2 подкисляют 2 М раствором HCl , добавляют Na_2SO_3 и 1 М раствор NH_4SCN .

Осадок 5
 $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$

Раствор 5
 Cd^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -ионы

6. Обнаружение Co^{2+} -ионов. К раствору 4 прибавляют 6 М раствор CH_3COOH и 6 М раствор KNO_2 , образуется желтый осадок.

Осадок 6
 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Раствор 6
 Ni^{2+} -, Cd^{2+} -ионы

7. Обнаружение Ni^{2+} -ионов. К раствору 5 прибавляют избыточное количество 6 М водного раствора NH_3 и диметилглиоксим. В присутствии Ni^{2+} -ионов образуется красный осадок диметилглиоксимата никеля.

Осадок 7
Диметилглиоксимат никеля

Раствор 7
 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы

8. Обнаружение Cd^{2+} -ионов. Раствор 6 обрабатывают 0,1 М раствором Na_2S , образуется желтый осадок CdS .

Осадок 8
 CdS

§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы (As^V, As^{III}, Zn²⁺)

Общие и индивидуальные реакции As^{III}-, As^V-, Zn²⁺-ионов приведены в табл. 18, 21.

Таблица 34

Схема систематического хода анализа катионов пятой аналитической группы

Операции	Реактив	As ^V -, As ^{III} -, Zn ²⁺ -ионы		
Смесь As ^{III} -, As ^V -, Zn ²⁺ -ионов обрабатывают аммиаком	13 М раствор NH ₃	Раствор 1 AsO ₄ ³⁻ -, AsO ₃ ³⁻ -, [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ -ионы		
Обнаружение As ^{III} - и As ^V -ионов (1-я часть раствора 1)	HNO ₃ , затем магnezальная смесь	Осадок 1 ↓MgNH ₄ AsO ₄	Раствор 2 не исследуют	
Обнаружение Zn ²⁺ -ионов (2-я часть раствора 1)	Na ₂ S			Осадок 2 ↓ZnS

1. Обнаружение As^V-, As^{III}-ионов. К исследуемому раствору, содержащему катионы пятой аналитической группы, прибавляют избыток 13 М водного раствора аммиака. Полученный раствор 1 делят на две части: в первой части открывают ионы мышьяка, во второй части — Zn²⁺-ионы действием 0,1 М раствора Na₂S.

§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов шестой аналитической группы (NH₄⁺, K⁺, Na⁺)

Общие и индивидуальные реакции катионов шестой аналитической группы (K⁺-, Na⁺-, NH₄⁺-ионов) представлены в табл. 12. Методы разложения и удаления солей аммония см. гл. II. Систематический ход анализа катионов этой группы см. табл. 35.

1. Обнаружение и удаление NH₄⁺-ионов проводится в исходном растворе неизвестного вещества (см. гл. II).

2. Обнаружение K⁺-ионов. В растворе после удаления NH₄⁺-ионов обнаруживают K⁺-ионы действием 70%-ного раствора HClO₄ в среде этилового спирта. Выпадает белый осадок KClO₄.

Таблица 35

Систематический ход анализа смеси катионов шестой аналитической группы

Операции	Реактив	K ⁺ -, Na ⁺ -, NH ₄ ⁺ -ионы		
Обнаружение и удаление NH ₄ ⁺ -ионов	NaOH (при нагревании)	NH ₃ ↑	Раствор 1 K ⁺ -, Na ⁺ -ионы	
Обнаружение K ⁺ -ионов (раствор 1)	70%-ный HClO ₄ в среде этилового спирта		Осадок 1 ↓KClO ₄	Раствор 2 Na ⁺ -ионы
Обнаружение и удаление NH ₄ ⁺ -ионов	KOH (при нагревании)	NH ₃ ↑	Раствор 3 K ⁺ -, Na ⁺ -ионы	
Обнаружение Na ⁺ -ионов (раствор 3)	нагревание в пламени горелки		желтая окраска пламени	

3. Обнаружение Na⁺-ионов. Na⁺-ионы обнаруживают по окраске пламени.

§ 8. Систематический ход анализа смеси катионов шести аналитических групп

Систематический ход анализа смеси катионов 6 аналитических групп см. табл. 36.

1. Отделение катионов I группы от катионов II, III, IV, V и VI групп. К 2 мл нейтрального исследуемого раствора прибавляют 6 М раствор HCl. Через 5—10 мин осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 1
AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂
(см. табл. 25)

Раствор 1
Катионы II, III, IV, V и VI аналитических групп

2. Отделение катионов II аналитической группы от катионов III, IV, V и VI групп. Раствор 1 упаривают до объема 2 мл, прибавляют 2 М раствор NaOH до pH ≈ 4—8 и 0,5 М раствор бифталата калия. Полученный раствор нагревают для предупреждения осаждения гидроксидов катионов других групп. После охлаждения осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 2
Fe(OH)₃, Cr(OH)₃, Al(OH)₃, Sn(OH)₂,
Sn(OH)₄, Bi(OH)₃, BiOCl, SbOCl
(см. табл. 31)

Раствор 2
Катионы III, IV, V и VI групп

Схема систематического хода анализа смеси катионов шести аналитических групп (бифталатный метод анализа)

Операции	Реактив	Катионы I, II, III, IV, V и VI аналитических групп			
Отделение катионов I группы от катионов II, III, IV, V, VI групп	HCl	Осадок 1 ↓AgCl, ↓PbCl ₂ ↓Hg ₂ Cl ₂ (см. табл. 25)	Раствор 1 Катионы II, III, IV, V, VI аналитических групп	Осадок 2 ↓Fe(OH) ₃ , ↓Cr(OH) ₃ , ↓Al(OH) ₃ , ↓Sn(OH) ₂ , ↓Sn(OH) ₄ , ↓Bi(OH) ₃ , ↓BiOCl, ↓SbOCl (см. табл. 31)	Раствор 2 Катионы III, IV, V, VI аналитических групп
Отделение катионов II группы от катионов III, IV, V и VI групп (раствор 1)	NaOH + насыщенный раствор NaF		Осадок 3 ↓MgF ₂ , ↓BaF ₂ , ↓SrF ₂ , ↓CaF ₂ (см. табл. 32)	Раствор 3 Катионы IV, V, VI аналитических групп	
Отделение катионов III группы от катионов IV, V и VI групп (раствор 2)	насыщенный раствор NaF		Осадок 4 ↓Co(OH) ₂ , ↓Cu(OH) ₂ , ↓Cd(OH) ₂ , ↓Ni(OH) ₂ , ↓Mn(OH) ₂ , ↓HgO (см. табл. 33)	Раствор 4 Катионы V и VI аналитических групп	
Осаждение катионов IV группы (раствор 3)	NaOH			Раствор 5 Катионы V и VI аналитических групп [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ -ионы (см. табл. 34)	
Обнаружение ионов V группы (раствор 4)	HCl, затем NH ₃ (водный раствор)				

Примечание. Катионы VI аналитической группы (K⁺, Na⁺, NH₄⁺) открывают из отдельных порций начального раствора.

3. Отделение катионов III аналитической группы от катионов IV, V и VI аналитических групп. К раствору 2 прибавляют насыщенный раствор NaF и охлаждают до 0° С.

Осадок 3
MgF₂, BaF₂, SrF₂, CaF₂

Раствор 3
Катионы IV, V и VI аналитических групп

4. Осаждение катионов четвертой аналитической группы. Раствор 3 упаривают до объема 2 мл и прибавляют 6 М раствор NaOH.

Осадок 4
Co(OH)₂, Cu(OH)₂, Cd(OH)₂,
Ni(OH)₂, Mn(OH)₂, HgO
(см. табл. 33)

Раствор 4
Катионы V и VI аналитических групп

5. Обнаружение ионов пятой аналитической группы. Раствор 4 упаривают до 2 мл, добавляют 12 М раствор HCl, а затем 13 М водный раствор NH₃, полученный раствор, содержащий As^V-, As^{III}-, [Zn(NH₃)₄]²⁺-ионы, делят на две части (см. табл. 34).

6. Обнаружение ионов шестой аналитической группы проводят в начальной пробе испытуемого раствора. Na⁺-ионы открывают по окрашиванию пламени. Удалив ионы аммония, открывают K⁺-ионы по образованию белого осадка KClO₄, хорошо образующегося в среде этилового спирта, или по окраске пламени.

Глава V

СУЛЬФИДНО-ОСНОВНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА (1-й вариант)

§ 1. Принцип сульфидно-основного метода и классификация катионов

Основным реагентом в сульфидно-основном методе анализа является сульфид аммония (NH₄)₂S. Он в уксусно-кислой среде осаждает сульфиды, нерастворимые в разбавленных кислотах. Метод основан по существу на замене газообразного сероводорода другим соединением, содержащим сульфидную серу. Он не может рассматриваться как сероводородный метод, но и не является в полном смысле бессероводородным методом. Важнейшие реакции разделения и обнаружения катионов в этом методе включают, как в классическом сероводородном методе, образование сульфидов. При этом ему не свойственны многие существенные неудобства, связанные с применением H₂S,— и в этом его основное преимущество.

Классификация катионов в сульфидно-основном методе анализа близка к классификации их в сероводородном методе.

Первая аналитическая группа катионов (Ag⁺, [Hg₂]²⁺, Pb²⁺). К первой аналитической группе катионов относят катионы, осаж-

даемые общим групповым реагентом — хлористоводородной кислотой в виде малорастворимых в воде хлоридов.

Вторая аналитическая группа катионов (As^{III} , As^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^{V} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}). Ко второй аналитической группе катионов относят катионы, осаждаемые в уксуснокислой среде общим групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ — в виде сульфидов и других сернистых соединений. По свойствам гидроксидов эта группа разделяется на две подгруппы:

1-я подгруппа — Hg^{2+} -, Bi^{3+} -, Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Fe^{3+} -, Fe^{2+} -ионы, гидроксиды которых нерастворимы в избытке щелочей.

2-я подгруппа — As^{III} -, As^{V} -, Sn^{2+} -, Sn^{IV} -, Sb^{V} -, Sb^{III} -, Zn^{2+} -ионы, гидроксиды которых растворимы в избытке щелочей с образованием соединений типа цинката ZnO_2^{2-} . Первую подгруппу называют подгруппой железа, вторую — подгруппой олова.

Третья аналитическая группа катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}). К третьей аналитической группе катионов относят катионы, осаждаемые общим групповым реагентом H_2SO_4 в виде малорастворимых в воде сульфатов. Катионы третьей аналитической группы в отличие от катионов второй аналитической группы не осаждаются сульфидом аммония.

Четвертая аналитическая группа катионов (Mn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}). К четвертой аналитической группе катионов относят катионы, осаждаемые в виде фосфатов общим групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Пятая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+). К пятой аналитической группе катионов относят катионы, не имеющие общего реагента, способного одновременно осадить все катионы этой группы при их совместном присутствии.

§ 2. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+})

К первой аналитической группе катионов относят Ag^+ -, Pb^{2+} -, $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы. Общие и индивидуальные реакции катионов первой аналитической группы см. в табл. 24.

Систематический ход анализа катионов первой аналитической группы изложен в табл. 25.

§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов второй аналитической группы (As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+})

Общие и индивидуальные реакции катионов второй группы приведены в табл. 15, 18, 21.

Предварительные испытания. Испытания проводят с отдельными порциями исследуемого раствора, в которых обнаруживают Fe^{2+} -, Fe^{3+} -ионы.

1. **Открытие Fe^{2+} -ионов.** 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe^{2+} -ионы, как указано в гл. II.

2. **Открытие Fe^{3+} -ионов.** 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe^{3+} -ионы, как указано в гл. II.

Систематический ход анализа. 1. **Восстановление ионов высшей степени окисления.** 10—15 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 6 капель 3 н. раствора формальдегида и нагревают до кипения. Избыток кислоты предварительно нейтрализуют водным раствором аммиака до $\text{pH} \approx 5$. При этом соединения As^{V} переходят в соединения As^{III} , Sb^{V} в Sb^{III} , Sn^{IV} в Sn^{2+} , Fe^{3+} в Fe^{2+} .

Раствор 1

As^{III} -, Sb^{III} -, Sn^{2+} -, Bi^{3+} -, Hg^{2+} -,
 Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Fe^{2+} -,
 Zn^{2+} -, (Pb^{2+})-ионы

2. **Осаждение сульфидов и сернистых соединений.** Нейтральный раствор 1 подкисляют CH_3COOH и затем прибавляют $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и нагревают. Образовавшийся осадок сульфидов и сернистых соединений отделяют центрифугированием и промывают 5%-ным раствором (водным) аммиака:

Осадок 1

As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS , HgS , (PbS), Bi_2S_3 ,
 ZnS , CdS , CuS , CoS , NiS , FeS

Раствор 2

(не исследуют)

3. **Растворение сульфидов.** Осадок 1 переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 2—3 мл концентрированной азотной кислоты и 2—3 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, нагревают, избыток кислот удаляют выпариванием. При этом осадок сульфидов и сернистых соединений катионов второй аналитической группы растворяется. Растворение сопровождается выделением свободной серы.

Осадок 2

S

Раствор 3

Ni^{2+} -, H_2AsO_3^- -, $[\text{SbCl}_6]^-$ -, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -,
 Fe^{2+} -, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -, Bi^{3+} -, (Pb^{2+})-,
 Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Co^{2+} -, Zn^{2+} -ионы

4. **Разделение катионов второй группы на подгруппы.** К раствору 3 прибавляют 6 н. раствор гидроксида натрия и несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода.

Осадок 3

Hg , $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$,
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Раствор 4

ZnO_2^{2-} -, AsO_4^{3-} -, SbO_3^- -, SnO_3^{2-} -,
(PbO_3^-)-ионы

5. **Растворение осадка гидроксидов катионов первой подгруппы второй группы и вторичное осаждение их в виде сульфидов.** Оса-

док 3 переносят в чашку, растворяют в 6 н. растворе азотной кислоты, избыток кислоты нейтрализуют водным раствором аммиака, затем прибавляют раствор сульфида аммония, осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 4
HgS, Bi₂S₃, CdS, CuS, CoS, NiS,
Fe₂S₃

Раствор 5
(не исследуют)

6. Отделение Hg²⁺-ионов в виде сульфида ртути. Осадок 4 обрабатывают 6 н. раствором азотной кислоты при нагревании, осадок 5 отделяют центрифугированием.

Осадок 5
S, HgS

Раствор 6
Cu²⁺-, Bi³⁺-, Cd²⁺-, Co²⁺-, Ni²⁺-,
Fe³⁺-ионы

7. Открытие Hg²⁺-ионов. Осадок 5 обрабатывают смесью хлористоводородной кислоты и перекиси водорода (1:3).

Раствор 7
[HgCl₄]²⁻-ионы

В растворе 7 Hg²⁺-ионы открывают, как описано ранее (см. гл. II).

8. Отделение Bi³⁺, Fe³⁺-ионов в виде гидроксидов. К раствору 6 прибавляют избыточное количество водного раствора аммиака; выпавший осадок отделяют центрифугированием:

Осадок 6
Bi(OH)₃, Fe(OH)₃

Раствор 8
[Cu(NH₃)₄]²⁺-, [Co(NH₃)₆]²⁺-,
[Cd(NH₃)₄]²⁺-, [Ni(NH₃)₆]²⁺-ионы

9. Растворение гидроксидов висмута и железа. Осадок 6 растворяют в 2 н. растворе азотной кислоты:

Раствор 9
Bi³⁺-, Fe³⁺-ионы

В растворе 9 открывают Bi³⁺-ионы по образованию черного осадка Bi действием станиита натрия в присутствии 3%-ного раствора KNaC₄H₄O₆ (см. гл. II).

10. Разложение аммиаков и открытие Co²⁺-, Ni²⁺-, Cd²⁺-ионов. К раствору 8 прибавляют серную кислоту до явно кислой реакции.

Раствор 10
Co²⁺-, Cd²⁺-, Ni²⁺-, Cu²⁺-ионы

В растворе 10 открывают Co²⁺-, Ni²⁺-, Cu²⁺-, Cd²⁺-ионы, как указано в гл. II.

11. Отделение Zn²⁺-, Pb²⁺-ионов в виде сульфидов от соединений As^V, Sb^V, Sn^{IV}. К раствору 4 прибавляют избыточное количество (NH₄)₂S.

Осадок 7
PbS, ZnS

Раствор 11
AsS₄³⁻-, SbS₄³⁻-, SnS₃²⁻-ионы

12. Отделение Pb²⁺-ионов. Осадок 7 растворяют в 6 н. растворе азотной кислоты, раствор переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 2—3 капли концентрированной серной кислоты и осторожно выпаривают до появления белого дыма. При этом образуется белый осадок PbSO₄. Содержимое чашки охлаждают, прибавляют 1 мл 2 н. раствора серной кислоты и осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 8
PbSO₄

Раствор 12
Zn²⁺-ионы + H₂SO₄

(не исследуют)

13. Открытие Zn²⁺-ионов. К раствору 12 прибавляют ацетат натрия до pH ≈ 3—4 и несколько капель раствора сульфида аммония. В присутствии Zn²⁺-ионов образуется белый осадок.

Осадок 9
ZnS

14. Разложение тиосолей. Раствор 11 обрабатывают уксусной кислотой, тщательно перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой. Выпавший осадок центрифугируют.

Осадок 10
As₂S₅, Sb₂S₅, SnS₂, S

Раствор 13
(не исследуют)

15. Частичное растворение осадка 10. Осадок 10 обрабатывают при нагревании концентрированной хлористоводородной кислотой.

Осадок 11
As₂S₅, S

Раствор 14
[SbCl₆]³⁻-, [SnCl₆]²⁻-ионы

16. Растворение осадка 11 и открытие As^{III}-ионов. Осадок 11 промывают разбавленным раствором хлористоводородной кислоты, растворяют при нагревании в 5—10 каплях концентрированной азотной кислоты и центрифугированием отделяют осадок серы.

Осадок 12
S

Раствор 15
H₂AsO₄⁻-ионы

В растворе 15 открывают H₂AsO₄⁻-ионы, как описано в гл. II.

17. Открытие Sb^{III}-, Sn^{IV}-ионов. В растворе 14 открывают Sn^{IV}-, Sb^{III}-ионы, как описано в гл. II. Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы представлена в табл. 37.

§ 4. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы (Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺)

Общие и индивидуальные реакции катионов третьей аналитической группы представлены в табл. 13. Схема систематического хода анализа Ba²⁺-, Sr²⁺-, Ca²⁺-ионов изложена в табл. 14.

Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы

Операции	Реактивы	As ^{III} -, As ^V -, Sb ^{III} -, Sb ^V -, Sn ²⁺ -, Sn ^{IV} -, Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Bi ³⁺ -, Hg ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Fe ³⁺ -, Fe ²⁺ -ионы			
Восстановление катионов высшей степени окисления	Формальдегид + NH ₃ (водный раствор)	Раствор 1 As ^{III} -, Sb ^{III} -, Sn ²⁺ -, Bi ³⁺ -, Hg ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Fe ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Pb ²⁺ -ионы			
Осаждение сульфидов и сернистых соединений (раствор 1)	CH ₃ COOH + (NH ₄) ₂ S	Осадок 1 ↓As ₂ S ₃ ↓Sb ₂ S ₃ , ↓SnS, ↓HgS, ↓Bi ₂ S ₃ , ↓ZnS, ↓CdS, ↓CuS, ↓CoS, ↓NiS, ↓FeS, ↓(PbS)			Раствор 2 не исследуют
Растворение сульфидов (осадок 1)	HCl + HNO ₃	Осадок 2 ↓S	Раствор 3 H ₂ AsO ₄ ⁻ , [SbCl ₆] ⁻ , [SnCl ₆] ²⁻ , [HgCl ₄] ²⁻ , Bi ³⁺ -, Cd ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Fe ³⁺ -, Pb ²⁺ -ионы		
Разделение катионов второй группы на подгруппы (раствор 3)	NaOH + H ₂ O ₂	Осадок 3 ↓Hg, ↓Bi(OH) ₃ , ↓Cd(OH) ₂ , ↓Cu(OH) ₂ , ↓Ni(OH) ₂ , ↓Co(OH) ₃ , ↓Fe(OH) ₃		Раствор 4 ZnO ₂ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , SbO ₃ ⁻ , SnO ₃ ²⁻ , (PbO ₂ ²⁻)-ионы	
Растворение осадка гидроксидов катионов первой подгруппы второй группы и вторичное осаждение их в виде сульфидов (осадок 3)	HNO ₃ , затем NH ₃ (водный раствор) + (NH ₄) ₂ S	Осадок 4 ↓HgS, ↓Bi ₂ S ₃ , ↓CdS, ↓CuS, ↓CoS, ↓NiS, ↓Fe ₂ S ₃		Раствор 5 не исследуют	

Продолжение табл. 37

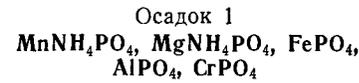
Операции	Реактивы	As ^{III} -, As ^V -, Sb ^{III} -, Sb ^V -, Sn ²⁺ -, Sn ^{IV} -, Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Bi ³⁺ -, Hg ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Fe ³⁺ -, Fe ²⁺ -ионы			
Отделение Hg ²⁺ -ионов в виде сульфида ртути (осадок 4)	HNO ₃ (нагревание)	Осадок 5 ↓HgS + S		Раствор 6 Cd ²⁺ -, Bi ³⁺ -, Cu ²⁺ -, Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Fe ³⁺ -ионы	
Открытие Hg ²⁺ -ионов (осадок 5)	HCl + H ₂ O ₂	Раствор 7 [HgCl ₄] ²⁻ -ионы (см. табл. 3)			
Отделение Bi ³⁺ -, Fe ³⁺ -ионов в виде гидроксидов (раствор 6)	NH ₃ (водный раствор, избыток)	Осадок 6 ↓Bi(OH) ₃ , ↓Fe(OH) ₃		Раствор 8 [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ -, [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ -, [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ -, [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ -ионы	
Растворение гидроксидов висмута и железа (осадок 6)	HNO ₃	Раствор 9 Bi ³⁺ -, Fe ³⁺ -ионы (см. табл. 15)			
Разложение аммиаков и открытие Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Cu ²⁺ -ионов (раствор 8)	H ₂ SO ₄	Раствор 10 Cd ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -ионы (см. табл. 19)			
Отделение Zn ²⁺ -, Pb ²⁺ -ионов в виде сульфидов от соединений As ^V -, Sb ^V -, Sn ^{IV} (раствор 4)	(NH ₄) ₂ S	Осадок 7 ↓PbS, ↓ZnS		Раствор 11 AsS ₄ ³⁻ -, SbS ₄ ³⁻ -, SnS ₃ ²⁻ -ионы	

Операции	Реактивы	As ^{III} , As ^V , Sb ^{III} , Sb ^V , Sn ^{IV} , Sn ^{IV} , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , V ³⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ -ионы	Осадок 8 ↓ PbSO ₄	Раствор 12 Zn ²⁺ -ионы + H ₂ SO ₄	Осадок 10 ↓ As ₂ S ₅ , ↓ Sb ₂ S ₅ , ↓ SnS ₂ , ↓ S	Раствор 13 не исследуют
Отделение Pb ²⁺ -ионов (осадок 7)	HNO ₃ , затем H ₂ SO ₄ (при нагревании)					
Открытие Zn ²⁺ -ионов (раствор 12)	CH ₃ COONa + (NH ₄) ₂ S			Осадок 9 ↓ ZnS		
Разложение тиосоединений (раствор 11)	CH ₃ COOH					
Частичное растворение осадка 10	HCl (концентрированная, при нагревании)			Осадок 11 ↓ As ₂ S ₅ , ↓ S	Раствор 14 [SbCl ₆] ³⁻ , [SnCl ₆] ²⁻ -ионы (см. гл. II)	
Растворение As ₂ S ₅ (осадок 11) и открытие As ^V -ионов	HNO ₃ (нагревание)			Осадок 12 ↓ S	Раствор 15 H ₂ AsO ₄ ⁻ -ионы (см. гл. II)	

§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Mn²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺)

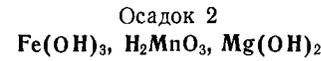
Общие и индивидуальные реакции Mn²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺-ионов приведены в табл. 13, 15.

1. Осаждение фосфатов катионов четвертой группы. К 10—15 каплям смеси катионов четвертой аналитической группы медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании приливают 25%-ный водный раствор аммиака и избыточное количество гидрофосфата аммония. Если в исследуемом растворе присутствуют Cr³⁺-ионы, к раствору предварительно добавляют соли железа (III) для полноты осаждения фосфатов.



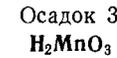
Раствор 1
(не исследуют)

2. Обработка фосфатов раствором гидроксида натрия и окисление Mn²⁺, Cr³⁺-ионов. Осадок 1 помещают в фарфоровую чашку, доливают 6 н. раствор гидроксида натрия и несколько капель пероксида водорода. Избыточное количество пероксида водорода удаляют нагреванием до кипения.



Раствор 2
AlO₂⁻, CrO₄²⁻, PO₄³⁻-ионы

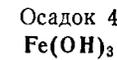
3. Отделение Mn²⁺-ионов в виде H₂MnO₃. Осадок 2 обрабатывают 2 н. раствором азотной кислоты и отделяют центрифугированием.



Раствор 3
Fe³⁺, Mg²⁺-ионы

Осадок 3 растворяют в смеси азотной кислоты и пероксида водорода, в полученном растворе открывают Mn²⁺-ионы, как описано в гл. II.

4. Отделение Fe³⁺-ионов в виде гидроксида от Mg²⁺-ионов. К раствору 3 прибавляют концентрированный водный раствор аммиака до щелочной реакции и раствор хлорида аммония, смесь нагревают, выпавший осадок Fe(OH)₃ отделяют центрифугированием.



Раствор 4
Mg²⁺-ионы

В растворе 4 открывают Mg²⁺-ионы, как описано в гл. II.

5. Отделение Al³⁺-ионов в виде фосфата. К раствору 2 прибавляют раствор уксусной кислоты, осадок отделяют центрифугированием.



Раствор 5
Cr₂O₇²⁻-ионы

Схема систематического хода анализа смеси катионов четвертой аналитической группы

Операции	Реактивы	Мn ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ -ионы
Осаждение фосфатов катионов четвертой группы	FeCl ₃ + NH ₃ (водный раствор) + (NH ₄) ₂ HPO ₄	Осадок 1 ↓ MnNH ₄ PO ₄ , ↓ MgNH ₄ PO ₄ , ↓ AlPO ₄ , ↓ CrPO ₄ , ↓ FePO ₄
Обработка фосфатов раствором NaOH и окисление Cr ³⁺ - и Mn ²⁺ -ионов (осадок 1)	NaOH + H ₂ O ₂	Осадок 2 ↓ H ₂ MnO ₃ , ↓ Mg(OH) ₂ , ↓ Fe(OH) ₃
Отделение Mn ²⁺ -ионов в виде H ₂ MnO ₃ (осадок 2)	HNO ₃	Осадок 3 ↓ H ₂ MnO ₃ (см. табл. 14)
Отделение Fe ³⁺ -ионов в виде гидроксидов от Mg ²⁺ -ионов (раствор 3)	NH ₃ (водный раствор) + NH ₄ Cl (при нагревании)	Осадок 4 ↓ Fe(OH) ₃
Отделение Al ³⁺ -ионов в виде фосфата (раствор 2)	CH ₃ COOH	Осадок 5 ↓ AlPO ₄ (см. табл. 15)
		Раствор 1 не исследуют
		Раствор 2 AlO ₂ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , OH ⁻ -ионы
		Раствор 3 Mg ²⁺ , Fe ³⁺ -ионы
		Раствор 4 Mg ²⁺ -ионы (см. табл. 14)
		Раствор 5 Cr ₂ O ₇ ²⁻ -ионы (см. табл. 15)

Осадок 5 растворяют в 2 н. растворе хлористоводородной кислоты и открывают Al³⁺-ионы, как описано в табл. 15. В растворе 5 открывают Cr₂O₇²⁻-ионы, как описано в гл. II. Схема систематического хода анализа смеси катионов четвертой аналитической группы представлена в табл. 38.

§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы

Пятая аналитическая группа данного метода идентична первой аналитической группе аммиачно-фосфатного метода анализа катионов. Общие и индивидуальные реакции K⁺, Na⁺, NH₄⁺-ионов см. в табл. 11. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы представлен в табл. 12.

§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов пяти аналитических групп

Предварительные испытания. 1. *Открытие NH₄⁺-ионов.* NH₄⁺-ионы открывают в отдельной порции исследуемого раствора, как описано в гл. II.

2. *Открытие Fe²⁺-ионов.* Fe²⁺-ионы открывают в отдельной пробе исследуемого раствора (см. гл. II).

3. *Открытие Fe³⁺-ионов.* Fe³⁺-ионы открывают в отдельной порции исследуемого раствора (см. гл. II).

Систематический ход анализа. 1. *Отделение катионов первой группы.* 10—15 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, нейтрализуют аммиаком, добавляют равный объем 2 н. раствора хлористоводородной кислоты. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 1
AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, (SbOCl, SbO₂Cl) Раствор 1
Катионы II, III, IV и V аналитических групп, следы Pb²⁺-ионов

В осадке 1 Ag⁺, [Hg₂]²⁺, Pb²⁺-ионы открывают, как описано в гл. II.

2. *Восстановление ионов высшей степени окисления (As^V в As^{III}, Sb^V в Sb^{III}, Sn^{IV} в Sn²⁺, Fe³⁺ в Fe²⁺).* К раствору 1 прибавляют водный раствор аммиака до нейтральной реакции, несколько капель 3 М раствора формальдегида и нагревают до кипения. При этом As^{V-}, Sb^{V-}, Sn^{IV-}, Fe³⁺-ионы восстанавливаются до As^{III-}, Sb^{III-}, Sn²⁺, Fe²⁺-ионов.

Раствор 2
As^{III-}, Sb^{III-}, Sn²⁺, Fe²⁺-ионы и ионы II, III, IV и V групп

3. *Осаждение сульфидов и сернистых соединений катионов второй группы.* К раствору 2 прибавляют уксусную кислоту до кислой

Схема систематического хода анализа смеси катионов пяти аналитических групп по сульфидно-основному методу

Операции	Реактивы	Катионы I, II, III, IV и V аналитических групп
Отделение катионов первой группы	HCl	Катионы II, III, IV и V аналитических групп, следы Pb ²⁺ -ионов
Восстановление ионов высшей степени окисления (раствор 1)	NH ₃ (водный раствор) + формальдегид	As ^{III} , Sb ^{III} , Sn ²⁺ , Fe ²⁺ -ионы, ионы II — V аналитических групп
Осаждение сульфидов и сернистых соединений катионов второй группы (раствор 2)	CH ₃ COOH + (NH ₄) ₂ S	Осадок 2 ↓ As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ , HgS, Bi ₂ S ₃ , SnS, CuS, CdS, CoS, NiS, FeS, ZnS, (PbS) (см. табл. 9)
Осаждение катионов третьей группы в виде сульфатов (раствор 3)	H ₂ SO ₄ + C ₂ H ₅ OH	Осадок 3 ↓ BaSO ₄ , ↓ SrSO ₄ , ↓ CaSO ₄ (см. табл. 27)
Осаждение фосфатов катионов четвертой группы (раствор 4)	25%-ный водный раствор NH ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	Осадок 4 ↓ MgNH ₄ PO ₄ , ↓ MnNH ₄ PO ₄ , ↓ CrPO ₄ , AlPO ₄ , ↓ FePO ₄ (см. табл. 17)
		Осадок 5 K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ -ионы (см. табл. 12)

реакции и несколько капель сульфида аммония. Выпавший осадок сульфидов и сернистых соединений второй аналитической группы отделяют центрифугированием и промывают 5%-ным раствором сульфида аммония.

Осадок 2
As₂S₃, Sb₂S₃, SnS, HgS, Bi₂S₃, (PbS),
CuS, CdS, CoS, NiS, FeS, ZnS

Раствор 3
Катионы III, IV и V аналитических групп

Анализ осадка проводят, как указано в гл. V, § 3.

4. Осаждение катионов третьей группы в виде сульфатов. Раствор 3 кипятят для удаления сероводорода, прибавляют этиловый спирт (50% от объема исследуемого раствора), 2 н. раствор серной кислоты и перемешивают. В осадок переходят сульфаты катионов третьей аналитической группы. В растворе остаются катионы четвертой и пятой аналитических групп.

Осадок 3
BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄

Раствор 4
Катионы IV и V аналитических групп

Осадок 3 исследуют, как указано в табл. 27.

5. Осаждение фосфатов катионов четвертой группы. К раствору 4 по каплям прибавляют 1 мл 25%-ного водного раствора аммиака и добавляют несколько капель раствора гидрофосфата аммония. Выпавший осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 4
MnNH₄PO₄, MgNH₄PO₄, CrPO₄,
FePO₄, AlPO₄

Раствор 5
K⁺, Na⁺, NH₄⁺-ионы

Анализ осадка 4 ведут, как описано в табл. 17, а раствора 5 — как описано в табл. 12. Схема систематического хода анализа смеси катионов пяти аналитических групп по сульфидно-основному методу приведена в табл. 39.

Глава VI СУЛЬФИДНО-ОСНОВНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА (2-й вариант)

§ 1. Основа метода и классификация катионов

Второй вариант этого метода анализа основан на малой растворимости в воде хлоридов, сульфатов и гидроксидов ряда катионов. По этому варианту все катионы могут быть разделены на пять аналитических групп.

Первая аналитическая группа катионов (Ag⁺, [Hg₂]²⁺, Pb²⁺). К первой аналитической группе относят катионы, осаждаемые общим реагентом — хлористоводородной кислотой — в виде малорастворимых в воде хлоридов.

Вторая аналитическая группа катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}). Ко второй аналитической группе относят катионы, осаждаемые общим реагентом — серной кислотой в присутствии спирта — в виде малорастворимых в воде сульфатов.

Третья аналитическая группа катионов (As^{III} , As^V , Sb^{III} , Sb^V , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}). К третьей аналитической группе относят катионы, образующие при действии избытка гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода растворимые в воде анионы: AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} , SnO_3^{2-} , ZnO_2^{2-} , AlO_3^{3-} , CrO_3^{3-} .

Четвертая аналитическая группа катионов (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}). К четвертой аналитической группе относят катионы, осаждаемые общим реагентом $NaOH + H_2O_2$ в виде малорастворимых в воде гидроксидов. Четвертая аналитическая группа катионов в свою очередь делится на две подгруппы:

1-я подгруппа — Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} -ионы, сульфиды которых нерастворимы в уксусной кислоте.

2-я подгруппа — Mn^{2+} , Mg^{2+} -ионы, сульфиды которых растворимы в уксусной кислоте.

Пятая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+). К пятой аналитической группе относят катионы, не имеющие общего реагента, способного одновременно осаждать все катионы этой группы при их совместном присутствии.

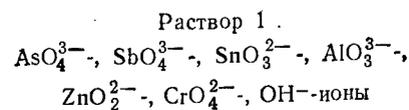
§ 2. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+}), второй аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) и третьей аналитической группы (As^{III} , As^V , Sb^{III} , Sb^V , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+})

Общие реакции Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+} -ионов приведены в гл. II. Систематический ход анализа этих катионов дан в табл. 25.

Общие и индивидуальные реакции Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} -ионов см. табл. 13. Систематический ход анализа смеси Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} -ионов описан в табл. 14.

Общие и индивидуальные реакции катионов третьей группы приведены в табл. 15, 18, 21.

1. Отделение ионов третьей группы от катионов, осаждаемых в виде гидроксидов. К 10—15 каплям исследуемого раствора приливают двойной объем 6 н. раствора гидроксида натрия и 2—3 мл 3%-ного раствора пероксида водорода. Полученную смесь нагревают, избыток пероксида водорода удаляют кипячением.



2. Отделение Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} -ионов. Раствор 1 обрабатывают раствором сульфида аммония: при этом в осадок выпадает сульфид цинка и гидроксиды алюминия и хрома.

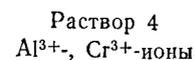


3. Отделение сульфида цинка. Осадок 1 обрабатывают избытком 6 н. раствора гидроксида натрия.



Осадок 2 отделяют центрифугированием и растворяют при нагревании в 2 н. растворе хлористоводородной кислоты. Zn^{2+} -ионы открывают, как описано в гл. II.

4. Разложение AlO_3^{3-} , CrO_3^{3-} -ионов. Раствор 3 подкисляют 2 н. раствором хлористоводородной кислоты до сильноокислой реакции.

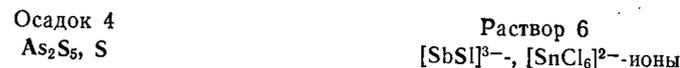


В растворе 4 открывают Al^{3+} , Cr^{3+} -ионы, как описано в гл. II.

5. Разложение тиосолей. К раствору 2 прибавляют разбавленную хлористоводородную кислоту до кислой реакции. Образуется осадок.



6. Частичное растворение осадка 3. Осадок 3 помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают при нагревании концентрированным раствором хлористоводородной кислоты:



Осадок 4 промывают разбавленным раствором хлористоводородной кислоты, затем обрабатывают концентрированной азотной кислотой, отделяют выпавший осадок серы. As^V -ионы открывают, как описано в гл. II.

7. Открытие Sb^{III} , Sn^{IV} -ионов. В раствор 6 помещают 2—3 кусочка железной проволоки и нагревают на водяной бане. В присутствии Sb^{III} -ионов появляются черные хлопья элементарной сурьмы.



С осадком 5 проделывают проверочные реакции на сурьму, как описано в гл. II. В растворе 7 открывают Sn^{2+} -ионы, как описано в гл. II. Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы представлена в табл. 40.

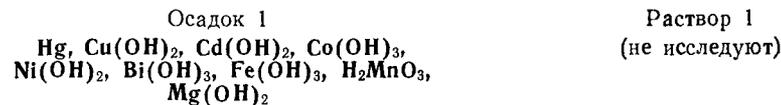
Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Операции	Реактивы	АсIII-, AsV-, SbIII-, SbV-, Sn ²⁺ -, Sn ⁴⁺ -, Al ³⁺ -, Cr ³⁺ -ионы
Отделение ионов третьей группы от катионов, осаждаемых в виде гидроксидов	NaOH + H ₂ O ₂ (нагревание до кипения)	Раствор 1 AsO ₄ ³⁻ -, SbO ₄ ³⁻ -, SnO ₃ ²⁻ -, AlO ₃ ³⁻ -, ZnO ₂ ²⁻ -, CrO ₄ ²⁻ -, OH ⁻ -ионы
Отделение Zn ²⁺ -, Al ³⁺ -, Cr ³⁺ -ионов (раствор 1)	(NH ₄) ₂ S	Осадок 1 ↓ZnS, ↓Al(OH) ₃ , ↓Cr(OH) ₃ Раствор 2 AsS ₄ ³⁻ -, SbS ₄ ³⁻ -, SnS ₃ ²⁻ -ионы
Отделение сульфида цинка (осадок 1)	NaOH	Осадок 2 ↓ZnS Раствор 3 AlO ₃ ³⁻ -, CrO ₃ ³⁻ -ионы
Разложение AlO ₃ ³⁻ -, CrO ₃ ³⁻ -ионов (раствор 3)	HCl	Раствор 4 Al ³⁺ -, Cr ³⁺ -ионы (см. табл. 16)
Разложение тиосоединений (раствор 2)	HCl (разбавленная)	Осадок 3 ↓As ₂ S ₅ , ↓Sb ₂ S ₅ , ↓SnS ₂ , ↓S Раствор 5 не исследуют
Частичное растворение осадка 3	HCl (концентрированная)	Осадок 4 ↓As ₂ S ₅ , ↓S Раствор 6 [SbCl ₆] ³⁻ -, [SnCl ₆] ²⁻ -ионы
Открытие Sb ³⁺ -, Sn ⁴⁺ -ионов (раствор 6)	Fe	Осадок 5 ↓Sb Раствор 7 Sn ²⁺ -ионы (см. табл. 23)

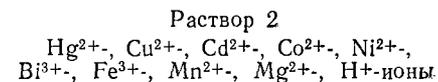
§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Bi³⁺)

Общие и индивидуальные аналитические реакции катионов четвертой группы представлены в табл. 13, 15, 18.

1. Осаждение катионов четвертой группы в виде гидроксидов, а Hg²⁺-ионов в виде Hg. К 3—4 каплям исследуемого раствора прибавляют двойной объем 6 н. раствора гидроксида натрия и 2—3 мл 3%-ного раствора пероксида водорода. Полученную смесь нагревают, выпавший осадок отделяют центрифугированием.



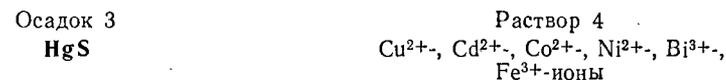
2. Растворение осадка 1. Осадок 1 обрабатывают смесью азотной кислоты и пероксида водорода при нагревании, избыточное количество пероксида водорода удаляют кипячением смеси.



3. Разделение четвертой группы катионов на подгруппы. К раствору 2 прибавляют водный раствор аммиака до щелочной реакции и ацетатную буферную смесь до слабокислой реакции (pH ≈ 3). Затем добавляют раствор (NH₄)₂S; при этом выпадает осадок сульфидов, который отделяют центрифугированием.



4. Отделение сульфида ртути. Осадок 2 обрабатывают при нагревании 2 н. раствором азотной кислоты, осадок HgS отделяют центрифугированием.



Осадок 3 обрабатывают смесью хлористоводородной кислоты и пероксида водорода при нагревании и в полученном растворе открывают Hg²⁺-ионы, как указано в гл. II.

5. Отделение Bi³⁺- и Fe³⁺-ионов в виде гидроксидов. Раствор 4 обрабатывают избытком водного раствора аммиака в присутствии пероксида водорода; выпавший осадок гидроксидов отделяют центрифугированием.



Анализ раствора 5 ведут, как описано в табл. 19.

Схема систематического хода анализа смеси катионов четвертой аналитической группы

Операции	Реактивы	Co^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -ионы			
Осаждение катионов четвертой группы в виде гидроксидов, а Hg^{2+} -ионов в виде Hg	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (при нагревании)	Осадок 1 $\downarrow \text{Hg}$, $\downarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\downarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$, $\downarrow \text{Co}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$, $\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{H}_2\text{MnO}_3$, $\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$			Раствор 1 не исследу- ют
Растворение осадка 1	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (при нагревании)	Раствор 2 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , H^+ -ионы			
Разделение катионов четвертой группы на подгруппы (раствор 2)	NH_3 до щелочной реакции $\text{CH}_3\text{COONa} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$	Осадок 2 $\downarrow \text{HgS}$, $\downarrow \text{CuS}$, $\downarrow \text{CdS}$, $\downarrow \text{CoS}$, NiS , Bi_2S_3 , $\downarrow \text{FeS}$	Раствор 3 Mn^{2+} , Mg^{2+} -ионы		
Отделение сульфида ртути (осадок 2)	HNO_3 (при нагревании)	Осадок 3 $\downarrow \text{HgS}$	Раствор 4 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} -ионы		

Продолжение табл. 41

Операции	Реактивы	Co^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -ионы			
Отделение Bi^{3+} , Fe^{3+} -ионов в виде гидроксидов (раствор 4)	NH_3 (водный раствор) + H_2O_2	Осадок 4 $\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$	Раствор 5 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ионы (см. табл. 19)		
Растворение гидроксидов висмута и железа (осадок 4)	HNO_3	Раствор 6 Fe^{3+} , Bi^{3+} -ионы (см. гл. II)			
Осаждение Mg^{2+} , Mn^{2+} -ионов в виде гидроксидов (раствор 3)	NH_3 (водный раствор) + H_2O_2			Осадок 5 $\downarrow \text{H}_2\text{MnO}_3$, $\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	
Отделение Mg^{2+} от Mn^{2+} -ионов (раствор 5)	HNO_3			Осадок 6 $\downarrow \text{H}_2\text{MnO}_3$	Раствор 7 Mg^{2+} -ионы (см. табл. 14)

6. Растворение гидроксидов висмута и железа. Осадок 4 растворяют в азотной кислоте.

Раствор 6
Fe³⁺-, Bi³⁺-ионы

Bi³⁺-ионы открывают, как указано в гл. II.

7. Осаждение Mg²⁺-, Mn²⁺-ионов в виде гидроксидов. К раствору 3 прибавляют водный раствор аммиака и пероксида водорода, осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 5
H₂MnO₃, Mg(OH)₂

8. Отделение Mg²⁺- от Mn²⁺-ионов. Осадок 5 обрабатывают 2 н. раствором азотной кислоты и отделяют центрифугированием.

Осадок 6
H₂MnO₃

Раствор 7
Mg²⁺-ионы

В осадке 6 открывают Mn²⁺-ионы, в растворе 7 открывают Mg²⁺-ионы, как указано в гл. II. Схема систематического хода анализа смеси катионов четвертой аналитической группы представлена в табл. 41.

§ 4. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы (K⁺, Na⁺, NH₄⁺)

Пятая аналитическая группа катионов по классификации этого метода идентична первой аналитической группе катионов аммиачно-фосфатного метода анализа. Общие и индивидуальные реакции катионов пятой аналитической группы см. гл. II. Систематический ход анализа катионов пятой аналитической группы см. табл. 12.

§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов пяти аналитических групп

Предварительные испытания. 1. Открытие NH₄⁺-ионов. В 2—3 каплях исследуемого раствора открывают NH₄⁺-ионы, как указано в гл. II.

2. Открытие Fe²⁺-, Fe³⁺-ионов. В 2—3 каплях исследуемого раствора открывают Fe²⁺-, Fe³⁺-ионы (см. гл. II).

Систематический ход анализа катионов пяти аналитических групп. 1. Отделение катионов первой группы в виде хлоридов. К 5—6 каплям исследуемого раствора прибавляют водный раствор аммиака до нейтральной реакции и добавляют равный объем хлористоводородной кислоты. Осадок хлоридов удаляют центрифугированием.

Осадок 1
AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂

Раствор 1
Катионы II, III, IV и V аналитических групп

В осадке 1 открывают Ag⁺-, [Hg₂]²⁺-, Pb²⁺-ионы, как указано в табл. 25.

2. Осаждение катионов второй группы. К раствору 1 приливают 4—6 капель 3 М раствора серной кислоты и 2—3 капли этилового спирта, осадок сульфатов отделяют центрифугированием.

Осадок 2
BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄

Раствор 2
Катионы III, IV, V аналитических групп

Анализ осадка производят, как указано в табл. 27.

3. Осаждение катионов четвертой группы в виде гидроксидов. Раствор 2 обрабатывают при нагревании избытком 6 н. раствора гидроксида натрия и пероксида водорода. В осадок выпадают гидроксиды катионов четвертой аналитической группы.

Осадок 3
Hg, Cu(OH)₂, Cd(OH)₂, Co(OH)₃,
Ni(OH)₂, Bi(OH)₃, H₂MnO₃, Fe(OH)₃,
Mg(OH)₂

Раствор 3
AsO₄³⁻-, SbO₄³⁻-, SnO₃²⁻-, ZnO₂²⁻-,
AlO₃³⁻-, CrO₄²⁻-, K⁺-, Na⁺-, NH₄⁺-ионы

Анализ осадка 3 и раствора 3 производят, как указано в табл. 26. Присутствие Na⁺-, K⁺-, NH₄⁺-ионов устанавливают в отдельных порциях начального раствора (см. табл. 12). Схема систематического хода анализа смеси катионов пяти аналитических групп по второму варианту сульфидно-основного метода представлена в табл. 42.

Глава VII

ТИОАЦЕТАМИДНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ

§ 1. Принцип метода и классификация катионов

Преимущества метода. Тиаоацетамидный метод отличается от других методов рядом преимуществ. Так, он свободен от всех недостатков прямого сероводородного метода. В отличие от сульфидно-основного метода в нем разделение групп легко достигается путем изменения pH анализируемого раствора. В процессе его выполнения не встречается трудно выполнимых операций перевода нерастворимых в воде и кислотах сульфатов в карбонаты. Наконец, классификация катионов в этом методе напоминает классификацию катионов, принятую в сероводородном методе. Это облегчает учащимся, знакомым с классификацией сероводородного метода, выполнение анализа без применения сероводорода.

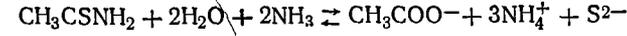
Принцип метода. Метод основан на применении в качестве группового реагента вместо сероводорода и сульфида аммония их заместителя — тиаоацетамида CH₃CSNH₂, который в водных растворах

Схема систематического хода анализа смеси катионов пяти аналитических групп по 2-му варианту сульфидно-основного метода

Сначала производят предварительные испытания на NH_4^+ , Fe^{2+} - и Fe^{3+} -ионы

Операции	Реактивы	Осадок 1 $\downarrow \text{AgCl}$, $\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\downarrow \text{PbCl}_2$ (см. табл. 25)	Катионы I, II, III, IV и V аналитических групп
Отделение катионов первой группы в виде хлоридов	HCl		Раствор 1 катионы II, III, IV и V аналитических групп
Осаждение катионов второй группы (раствор 1)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Осадок 2 $\downarrow \text{BaSO}_4$, $\downarrow \text{SrSO}_4$, $\downarrow \text{CaSO}_4$ (см. табл. 27)	Раствор 2 катионы III, IV и V аналитических групп
Осаждение катионов четвертой группы в виде гидроксидов (раствор 2)	NaOH + H_2O_2 (при нагревании)	Осадок 3 $\downarrow \text{Hg}$, $\downarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\downarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$, $\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{H}_2\text{MnO}_3$, $\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$, $\downarrow \text{Co}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ (см. табл. 26)	Раствор 3 AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} , SnO_3^{2-} , ZnO_2^{2-} , CrO_4^{2-} , AlO_3^- , K^+ , Na^+ , NH_4^+ -ионы (см. табл. 26)

вследствие реакции гидролиза образует сероводород, а при соответствующих условиях (в аммиачной среде) — сульфид-ионы. Эти реакции могут быть выражены уравнениями:



Главными реактивами, последовательно применяемыми для деления катионов на группы, являются: хлористоводородная кислота, тиоацетамид при различных значениях pH среды и карбонат аммония. Классификация катионов в этом методе аналогична классификации в сероводородном методе и основана на малой растворимости в воде хлоридов, сульфидов и карбонатов. В связи с этим катионы делят на пять аналитических групп.

Первая аналитическая группа катионов (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}). К первой аналитической группе относят катионы, осаждаемые общим реактивом — хлористоводородной кислотой в виде малорастворимых хлоридов.

Вторая аналитическая группа катионов (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , (Pb^{2+}) , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}). Ко второй аналитической группе относят катионы, осаждаемые в кислой среде ($\text{pH} \approx 3$) в виде сульфидов или сернистых соединений общим реагентом — тиоацетамидом. Вторая аналитическая группа делится на две подгруппы.

К *первой подгруппе* относят Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , (Pb^{2+}) -ионы, сульфиды которых нерастворимы в щелочах.

Ко *второй подгруппе* относят Hg^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{IV} -ионы, сернистые соединения (тиоангидриды) которых растворимы в щелочах с образованием тиосолей.

Третья аналитическая группа катионов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}). К третьей аналитической группе относят катионы, осаждаемые в щелочной среде ($\text{pH} > 7$) в виде сульфидов и гидроксидов общим реагентом — тиоацетамидом.

Четвертая аналитическая группа катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}). К четвертой аналитической группе относят катионы, осаждаемые общим реагентом — карбонатом аммония — в виде малорастворимых в воде карбонатов.

Пятая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}). К пятой аналитической группе катионов относят катионы, не имеющие общего реагента.

§ 2. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}) и второй аналитической группы (Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{III} , As^{V} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+})

Общие и индивидуальные реакции катионов первой аналитической группы приведены в гл. II.

Схема систематического хода анализа катионов первой аналитической группы приведена в табл. 25.

Катионы второй аналитической группы осаждают тиацетамидом в кислой среде в виде сульфидов и сернистых соединений. Благодаря этому катионы второй аналитической группы можно отделить от катионов третьей, четвертой и пятой групп, которые не осаждаются тиацетамидом из кислых растворов. Общие и индивидуальные реакции катионов второй группы приведены в табл. 16, 18, 21.

1. Окисление $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{IV}$. SnS не способен образовать тиосоли, и поэтому Sn^{2+} -ионы необходимо окислить в Sn^{IV} . Для этого к исследуемому раствору прибавляют 3—4 капли концентрированного раствора азотной кислоты и нагревают.

2. Осаждение сульфидов первой подгруппы и сернистых соединений второй подгруппы. Осаждение ведут в сильно кислой среде, способствующей выпадению в осадок сернистых соединений мышьяка. Анализируемый раствор помещают в пробирку, нейтрализуют 6 н. водным раствором аммиака ($\text{pH} \approx 7$). При этом образуется осадок гидроксидов, хлорокисей и основных солей катионов второй аналитической группы. К раствору прибавляют равный объем 0,6 н. раствора хлористоводородной кислоты и добавляют избыток 2%-ного раствора тиацетамида. Полученный раствор с осадком разбавляют равным объемом воды и нагревают на водяной бане ($\text{pH} \approx 1$). Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 1
 CuS , CdS , Bi_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2 ,
 HgS , (PbS)

Раствор 1
(не исследуют)

3. Частичное растворение сернистых соединений катионов второй группы. Осадок 1 обрабатывают смесью 2 н. раствора гидроксида калия с 2%-ным раствором тиацетамида; при этом сернистые соединения катионов второй подгруппы переходят в раствор в виде тиосолей. Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой.

Осадок 2
 Bi_2S_3 , CuS , CdS , (PbS)

Раствор 2
 AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} , HgS_2^{2-} -ионы

4. Разложение тиосолей. Раствор 2 обрабатывают разбавленной хлористоводородной кислотой, приливая ее по каплям до кислой реакции ($\text{pH} \approx 3$). Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 3
 HgS , As_2S_5 , SnS_2 , Sb_2S_5

Раствор 3
(не исследуют)

5. Частичное растворение осадка 3. Осадок 3 обрабатывают при нагревании концентрированным раствором хлористоводородной кислоты. При этом HgS , As_2S_5 остаются в осадке, а также образуется свободная сера.

Осадок 4
 HgS , As_2S_5 , S

Раствор 4
 $[\text{SbCl}_6]^{-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -ионы

6. Отделение сульфида ртути. Осадок 4 обрабатывают 10 каплями раствора карбоната аммония, к которому прибавлено несколько капель водного раствора аммиака.

Осадок 5
 HgS , S

Раствор 5
 AsO_4^{3-} , AsS_4^{3-} -ионы

Раствор 5 подкисляют концентрированной азотной кислотой и выпаривают почти досуха, смачивают сухой остаток азотной кислотой и вновь выпаривают, вновь смачивают сухой остаток, отделяют образовавшийся осадок серы и открывают AsO_4^{3-} -ионы, как описано в гл. II.

7. Открытие Hg^{2+} -ионов. Осадок 5 обрабатывают смесью хлористоводородной кислоты и пероксида водорода. Выделившуюся серу отделяют центрифугированием и Hg^{2+} -ионы открывают, как указано в гл. II.

Раствор 5а
 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -ионы

8. Отделение сурьмы. В раствор 4 опускают 2—3 кусочка железной проволоки и раствор нагревают на водяной бане. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 6
Sb

Раствор 6
 Sn^{2+} -ионы

В растворе 6 открывают Sn^{2+} -ионы, как описано в гл. II. Осадок 6 обрабатывают при нагревании на водяной бане 2 н. раствором хлористоводородной кислоты и открывают Sb^{III} -ионы, как описано в гл. II.

Растворение сульфидов висмута, меди, кадмия и свинца. Осадок 2 растворяют при слабом нагревании в 2 н. растворе азотной кислоты, выделившуюся серу отделяют центрифугированием.

Осадок 7
S

Раствор 7
 Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} -ионы

10. Осаждение $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$. К раствору 7 прибавляют водный раствор аммиака. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 8
 $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$

Раствор 8
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы

В осадке 8 открывают Bi^{3+} -ионы, а в растворе 8 Cu^{2+} -ионы, как описано в гл. II.

11. Отделение Cd^{2+} -ионов. Раствор 8 подкисляют 6 н. раствором серной кислоты и выпаривают почти досуха; к сухому остатку прибавляют 5—10 капель концентрированного раствора тиосульфата натрия и нагревают.

Осадок 9
 Cu_2S , S

Раствор 9
 $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -ионы

Схема систематического хода анализа смеси

Операции	Реактивы	Sn^{2+} -, Sn^{IV} -, Sb^{III} -, Sb^V -, As^{III} -, As^V -,
Окисление Sn^{2+} - в Sn^{IV} -ионы	HNO_3 (при нагревании)	Sn^{IV} -, Sb^V -, As^V -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Hg^{2+} -,
Осаждение сульфидов первой подгруппы и сернистых соединений второй подгруппы	$\text{HCl} + 2\%$ -ный раствор CH_3CSNH_2	Оса $\downarrow \text{Sb}_2\text{S}_5$, $\downarrow \text{SnS}_2$, $\downarrow \text{As}_2\text{S}_5$, $\downarrow \text{CdS}$,
Частичное растворение сернистых соединений катионов второй подгруппы (осадок 1)	2 н. раствор $\text{KOH} + 2\%$ -ный раствор CH_3CSNH_2	Осадок 1 $\downarrow \text{CdS}$, $\downarrow \text{CuS}$, $\downarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$, $\downarrow (\text{PbS})$
Разложение тиосолей (раствор 2)	2 н. раствор HCl	
Частичное растворение осадка 3	HCl (при нагревании)	
Отделение сульфида ртути (осадок 4)	NH_3 (водный раствор) + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	
Открытие Hg^{2+} -ионов (осадок 5)	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$	
Отделение сурьмы (раствор 4)	Fe (при нагревании)	

катионов второй аналитической группы

Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Hg^{2+} -, Bi^{3+} -, (Pb^{2+}) -ионы			
док 1 $\downarrow \text{CuS}$, $\downarrow \text{HgS}$, $\downarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$, $\downarrow (\text{PbS})$		Раствор 1 не исследуют	
Раствор 2 AsS_4^{3-} -, SbS_4^{3-} -, SnS_3^{2-} -, HgS_2^{2-} -ионы			
Осадок 3 $\downarrow \text{As}_2\text{S}_5$, $\downarrow \text{Sb}_2\text{S}_5$, $\downarrow \text{SnS}_2$, $\downarrow \text{HgS}$		Раствор 3 не исследуют	
Осадок 4 $\downarrow \text{As}_2\text{S}_5$, $\downarrow \text{HgS}$, $\downarrow \text{S}$		Раствор 4 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -ионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -ионы	
Осадок 5 $\downarrow \text{HgS}$, $\downarrow \text{S}$	Раствор 5 AsO_4^{3-} -, AsS_4^{3-} -ионы (см. гл. II)		
Раствор 5а $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -ионы (см. табл. 3)			
		Осадок 6 $\downarrow \text{Sb}$	Раствор 6 Sn^{2+} -ионы (см. табл. 23)

Операции	Реактивы	Sn^{2+} -, Sn^{IV} -, Sb^{III} -, Sb^V -, As^{III} -, As^V -	
Растворение сульфидов висмута, меди, кадмия и свинца (осадок 2)	HNO_3	Осадок 7 $\downarrow \text{S}$	Раствор 7 Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Bi^{3+} -, (Pb^{2+}) -ионы
Осаждение $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (раствор 7)	NH_3 (водный раствор)	Осадок 8 $\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$ (см. табл. 25)	Раствор 8 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы
Отделение Cd^{2+} -ионов (раствор 8)	H_2SO_4 + $+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (при нагревании)	Осадок 9 $\downarrow \text{Cu}_2\text{S}$ $\downarrow \text{S}$	Раствор 9 $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -ионы (см. табл. 18)

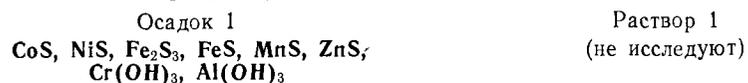
В растворе 9 открывают Cd^{2+} -ионы (см. гл. II). Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы представлена в табл. 43.

§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы (Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+})

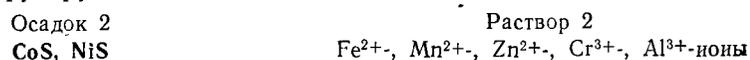
Общие и индивидуальные реакции катионов третьей группы представлены в табл. 15, 18.

Предварительные испытания. *Открытие Fe^{2+} -, Fe^{3+} -ионов.* 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, подкисляют хлористоводородной кислотой и открывают Fe^{2+} - и Fe^{3+} -ионы (см. гл. II).

Систематический ход анализа. 1. *Осаждение катионов третьей группы.* Исследуемый раствор нейтрализуют водным раствором аммиака и прибавляют 2%-ный раствор триоцетамида. Смесь нагревают на водяной бане в течение 5—6 мин. Осадок сульфидов и гидроксидов центрифугируют:



2. *Отделение NiS , CoS .* Осадок 1 обрабатывают 1 н. раствором хлористоводородной кислоты при тщательном перемешивании. Осадок центрифугируют.



Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Hg^{2+} -, Bi^{3+} -, (Pb^{2+}) -ионы			

3. *Отделение Fe^{2+} -, Cr^{3+} -, Mn^{2+} -ионов в виде гидроксидов.* Раствор 2 помещают в фарфоровую чашку и кипятят до полного удаления сероводорода. Полноту удаления сероводорода проверяют фильтровальной бумагой, смоченной раствором ацетата свинца (не должно появляться черное пятно). Затем к полученному раствору прибавляют избыточное количество 6 н. раствора гидроксида натрия и снова нагревают, осадок отделяют центрифугированием.



4. *Отделение Cr^{3+} -ионов в виде CrO_4^{2-} -ионов.* Осадок 3 при нагревании обрабатывают 3%-ным раствором пероксида водорода:



В осадке 4 обнаруживают Mn^{2+} -ионы, а в растворе 4 CrO_4^{2-} -ионы (см. гл. II).

5. *Осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$.* К раствору 3 прибавляют немного кристаллического хлорида аммония и нагревают. Выделяющийся осадок отделяют центрифугированием.



В осадке 5 открывают Al^{3+} -ионы, а в растворе 5 — ионы цинка (см. гл. II). Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы представлена в табл. 44.

§ 4. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})

Общие и индивидуальные реакции Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -ионов приведены в табл. 13.

1. **Осаждение карбонатов катионов четвертой группы.** К исследуемому раствору прибавляют водный раствор аммиака до щелочной реакции и несколько капель хлорида аммония. Смесь нагревают на водяной бане и добавляют избыточное количество карбоната аммония.

Осадок 1
 $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$

Раствор 1
(не исследуют)

Анализ осадка 1 проводят, как описано выше (табл. 27).

§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+)

Общие и индивидуальные реакции K^+ -, Na^+ -, NH_4^+ -ионов приведены в гл. II. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы приведен в табл. 12. NH_4^+ -ионы открывают из отдельной порции исследуемого раствора (см. гл. II).

§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов пяти аналитических групп

Предварительные испытания. 1. *Открытие NH_4^+ -ионов.* Открытие NH_4^+ -ионов проводят, как описано в гл. II.

2. *Открытие Fe^{2+} - и Fe^{3+} -ионов.* Открытие Fe^{2+} - и Fe^{3+} -ионов проводят, как описано в гл. II.

3. *Открытие Na^+ -ионов.* Открытие Na^+ -ионов проводят, как описано в гл. II.

4. *Открытие K^+ -ионов.* Открытие K^+ -ионов проводят, как описано в гл. II.

5. *Открытие Mg^{2+} -ионов.* Открытие Mg^{2+} -ионов проводят, как описано в гл. II.

Систематический ход анализа. 1. *Осаждение катионов первой группы.* 10—15 капель исследуемого вещества помещают в пробирку, прибавляют водный раствор аммиака, затем равный объем хлороводородной кислоты (1,2 н. раствор). Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 1
 $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$

Раствор 1
Катионы II, III, IV и V групп +
+ Cl^- -ионы

В осадке 1 Ag^+ -, $[Hg_2]^{2+}$ -, Pb^{2+} -ионы обнаруживают, как описано в табл. 25.

Таблица 44
Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Операции	Реактивы	Мп ²⁺ -, Al ³⁺ -, Cr ³⁺ -, Fe ²⁺ -, Fe ³⁺ -, Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Zn ²⁺ -ионы	Раствор 1 не исследуют
Осаждение катионов третьей группы	NH_3 (водный раствор) + CH_3CSNH_2	Осадок 1 $\downarrow CoS$, $\downarrow NiS$, $\downarrow Fe_2S_3$, $\downarrow FeS$, $\downarrow MnS$, $\downarrow ZnS$, $Al(OH)_3$, $\downarrow Cr(OH)_3$	Раствор 1 не исследуют
Отделение NiS и CoS (осадок 1)	HCl 1 н. раствор	Раствор 2 Fe^{2+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} -, Cr^{3+} -, Al^{3+} -ионы	Осадок 2 $\downarrow CoS$, $\downarrow NiS$ (см. табл. 19)
Отделение Fe^{2+} -, Cr^{3+} -, Mn^{2+} -ионов в виде гидроксидов (раствор 2)	$NaOH$ (при нагревании)	Осадок 3 $\downarrow Fe(OH)_2$, $\downarrow Cr(OH)_3$, $\downarrow Mn(OH)_2$	Раствор 3 AlO_3^{3-} -, ZnO_2^{2-} -ионы
Отделение Cr^{3+} -ионов в виде CrO_4^{2-} -ионов (осадок 3)	H_2O_2 (при нагревании)	Осадок 4 $\downarrow Fe(OH)_3$, $\downarrow H_2MnO_3$	Раствор 4 CrO_4^{2-} -ионы
Осаждение $Al(OH)_3$ (раствор 3)	Кристаллический NH_4Cl (при нагревании)	Осадок 5 $\downarrow Al(OH)_3$	Раствор 5 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ -ионы (см. табл. 19)

Схема систематического хода анализа смеси катионов пяти аналитических групп (тиоацетамидный метод)

Операции	Реактивы	Катионы I, II, III, IV, V аналитических групп
Осаждение катионов первой группы	HCl	Раствор 1 Катионы I, II, III, IV, V группы + Cl ⁻ -ионы
Окисление Sn ²⁺ в Sn ⁴⁺ -ионы. Осаждение сульфидов и сернистых соединений ионов второй группы (раствор 1)	H ₂ O ₂ HCl + CH ₃ CSNH ₂	Осадок 1 ↓ AgCl, ↓ PbCl ₂ , ↓ Hg ₂ Cl ₂ (см. табл. 25)
Осаждение сульфидов и гидроксидов катионов третьей группы (раствор 2)	NH ₃ (водный раствор) + CH ₃ CSNH ₂	Осадок 2 ↓ CuS, ↓ CdS, ↓ HgS, ↓ Bi ₂ S ₃ , ↓ SnS ₂ , ↓ As ₂ S ₅ , ↓ Sb ₂ S ₅ (см. табл. 37)
Осаждение карбонатов четвертой группы (раствор 3)	(NH ₄) ₂ CO ₃	Осадок 3 ↓ FeS, ↓ Fe ₂ S ₃ , ↓ NiS, ↓ CoS, ↓ MnS, ↓ ZnS, ↓ Al(OH) ₃ , ↓ Cr(OH) ₃ (см. табл. 37)
		Раствор 2 Катионы III, IV и V аналитических групп
		Раствор 3 Катионы IV и V группы
		Осадок 4 ↓ BaCO ₃ , ↓ SrCO ₃ , ↓ CaCO ₃ (см. табл. 27)
		Раствор 4 K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ -ионы

2. Окисление Sn²⁺ → Sn⁴⁺. Осаждение сульфидов и сернистых соединений ионов второй группы. К раствору 1 приливают 3—4 капли 3%-ного раствора пероксида водорода и затем водный раствор аммиака до pH > 7. Прибавляют 0,6 н. раствор хлористоводородной кислоты и избыточное количество 2%-ного раствора тиоацетамида и нагревают в течение 5 мин. Затем смесь разбавляют равным объемом воды с таким расчетом, чтобы кислотность соответствовала примерно pH 1. Если раствор содержит As^V-ионы, то для их восстановления рекомендуется добавлять несколько капель иодида аммония. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 2
CuS, CdS, Bi₂S₃, HgS, As₂S₅, Sb₂S₅,
SnS₂

Раствор 2
Катионы III, IV и V групп

Осадок 2 исследуют, как описано в табл. 37.

3. Осаждение сульфидов и гидроксидов катионов третьей группы. К раствору 2 прибавляют водный раствор аммиака и 2%-ный раствор тиоацетамида. Раствор нагревают на водяной бане в течение 5 мин. Осадок отделяют центрифугированием и промывают раствором нитрата аммония.

Осадок 3
FeS, Fe₂S₃, Al(OH)₃, ZnS, Cr(OH)₃,
NiS, CoS, MnS

Раствор 3
Катионы IV и V групп

Осадок 3 анализируют, как описано в табл. 37.

4. Осаждение карбонатов катионов четвертой группы. Раствор 3 помещают в фарфоровую чашку, приливают хлористоводородную кислоту и нагревают (тяга!) до полного удаления сероводорода. Затем к раствору приливают водный раствор аммиака до щелочной реакции и раствор карбоната аммония. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 4
BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃

Раствор 4
K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺-ионы

Осадок 4 анализируют согласно табл. 27.

5. Анализ смеси катионов пятой группы (раствор 4). Анализ смеси катионов пятой аналитической группы проводят, как описано в табл. 12. Схема систематического хода анализа смеси катионов пяти аналитических групп представлена в табл. 45.

Глава VIII

АНАЛИЗ АНИОНОВ

§ 1. Действие важнейших реактивов на анионы

Классификация анионов. Анализ анионов существенно отличается от анализа катионов. Если для катионов существует систематический ход анализа, построенный на последовательном делении

Действие растворимых солей цинка на анионы

Реактив	Анионы						
	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	SiO_3^{2-}	S^{2-}	
ZnCl_2	$\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ растворим в кислотах с выделением $\text{CO}_2\uparrow$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ растворим в кислотах	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ белые осадки, растворимые в NaOH и в NH_3 растворимы в кислотах		$\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$ при действии кислот образуется белый осадок $\downarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$	ZnSiO_3	ZnS растворим в минеральных кислотах

Таблица 49

Действие растворимых солей стронция на анионы

Реактив	Анионы							
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	SiO_3^{2-}
SrCl_2	—	SrSO_4 нерастворим в кислотах	SrSO_3 с выделением $\text{SO}_2\uparrow$	SrCO_3 с выделением $\text{CO}_2\uparrow$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ SrHPO_4	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ SrHAsO_4	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_3)_2$ SrHAsO_3	SrSiO_3 под действием кислот образуется белый осадок $\downarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$

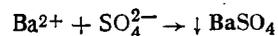
Таблица 50

Обзор реакций анионов первой аналитической группы

Реагенты	Анионы					
	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}	NO_2^-	NO_3^-
BaCl_2	—	—	—	—	—	—
AgNO_3	$\downarrow \text{AgCl}$ белый, растворим в разбавленном водном растворе NH_3 и в смеси $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$	$\downarrow \text{AgBr}$ желтоватый, растворим в концентрированном растворе NH_3	$\downarrow \text{AgI}$ желтый, нерастворим в растворе NH_3	$\downarrow \text{Ag}_2\text{S}$ черный, растворим в HNO_3	$\downarrow \text{AgNO}_2$ белый (из концентрированных растворов)	—
H_2SO_4 (разбавленная)	—	—	—	$\text{H}_2\text{S}\uparrow$	$\text{NO}\uparrow + \text{HNO}_3$ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\uparrow$	—
H_2SO_4 (концентрированная)	HCl	$\text{HBr} + \text{Br}_2\uparrow$ (+ $\text{SO}_2\uparrow$)	I_2 (+ $\text{SO}_2\uparrow$)	$\text{H}_2\text{S}\uparrow$ $\text{SO}_2\uparrow$	$\text{NO}\uparrow$ $\text{NO}_2\uparrow$	$\text{NO}_2\uparrow$
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\downarrow \text{PbCl}_2$ белый растворимы в горячей воде, щелочах и кислотах	$\downarrow \text{PbBr}_2$ белый	$\downarrow \text{PbI}_2$ желтый, растворим в горячей воде, щелочах и кислотах	$\downarrow \text{PbS}$ черный, растворим в HNO_3	—	—
Окислители	$\text{Cl}_2\uparrow$, ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- -ионы	$\text{Br}_2\uparrow$, BrO^- , BrO_3^- -ионы	I_2 , IO_3^- -ионы	$\downarrow \text{S}$, $\text{SO}_2\uparrow$, SO_4^{2-} -ионы	HNO_3	—
Восстановители	—	—	—	—	$\text{NO}\uparrow$, $\text{N}_2\uparrow$, $\text{NH}_3\uparrow$	$\text{NO}_2\uparrow$, $\text{NO}\uparrow$, $\text{N}_2\text{O}\uparrow$, $\text{N}_2\uparrow$, $\text{NH}_3\uparrow$, NO_2^- -ионы

Согласно классификации, принятой в данном учебном пособии, все анионы подразделяются на две аналитические группы: к первой группе относят анионы, бариевые соли которых растворимы в воде (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_3^- , NO_2^- -ионы); ко второй группе относят анионы, бариевые соли которых малорастворимы в воде (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-} -ионы).

Действие солей бария. Растворимые соли бария с соответствующими анионами элементов III, IV, V, VI, VII групп периодической системы Д. И. Менделеева образуют белые осадки: BaSO_4 , BaSO_3 , BaS_2O_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaCO_3 , BaSiO_3 и т. п. (табл. 46). Например:

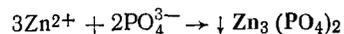


Сульфит, тиосульфат, карбонат, силикат бария разлагаются хлористоводородной кислотой с выделением соответственно SO_2 , $\text{SO}_2 + \text{S}$, CO_2 , H_2SiO_3 . Сульфат бария практически ни в чем не растворим. Концентрированная H_2SO_4 переводит BaSO_4 в растворимую соль $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$.

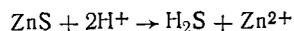
Действие растворимых солей серебра. Растворимые соли серебра с соответствующими анионами элементов III, IV, V, VI, VII групп периодической системы образуют белые осадки Ag_2CO_3 , Ag_2SiO_3 , Ag_2SO_4 , AgCl , $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, желтые Ag_3AsO_3 , AgI , AgBr , Ag_3PO_4 , осадок шоколадного цвета Ag_3AsO_4 , черный осадок Ag_2S и т. д. (табл. 47).

Тиосульфат серебра переходит при стоянии в черный осадок Ag_2S , карбонат серебра постепенно чернеет, переходя в Ag_2O .

Действие растворимых солей цинка. Растворимые соли цинка образуют белые осадки ZnS , $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, ZnSiO_3 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$:

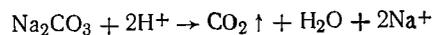


(табл. 48) растворимые в кислотах, например:

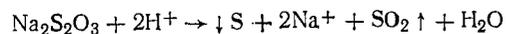


Действие растворимых солей стронция. Соли стронция образуют белые осадки состава SrSiO_3 , SrSO_3 , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, SrSO_4 , $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{AsO}_3)_2$ (табл. 49). Все осадки, за исключением SrSO_4 , растворимы в кислотах. Под действием кислоты на силикат стронция образуется свободная кремниевая кислота H_2SiO_3 .

Действие минеральных кислот. При действии минеральных кислот на соли разлагающихся кислот, таких, как H_2CO_3 , H_2SO_3 , выделяются газы CO_2 и SO_2 :



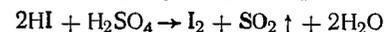
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ под действием кислот разлагается:



Силикаты образуют осадок малорастворимой кремниевой кислоты:



Концентрированная серная кислота окисляет HBr , HI :



Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители окисляют все анионы первой аналитической группы, за исключением NO_3^- -ионов. В зависимости от условий проведения реакции Cl^- -ионы могут окисляться до Cl_2 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_4^- -ионов, I^- , Br^- -ионы — до I_2 и Br_2 и IO_3^- , BrO_3^- -ионов, NO_2^- -ионы — до NO_3^- -ионов, S^{2-} -ионы — до S , SO_2 и SO_4^{2-} -ионов. Нитрат-ионы восстанавливаются до NO_2 , NO , N_2 , NH_3 и NO_2^- и NH_4^+ -ионов, NO_2^- -ионы — до NO , N_2 , NH_3 . SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} -ионы не способны к окислению, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} -ионы восстанавливаются сильными восстановителями, CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} -ионы не склонны к реакциям восстановления.

§ 2. Систематический ход анализа смеси анионов первой аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^-)

Обзор реакций анионов первой аналитической группы приведен в табл. 50.

Предварительные испытания. 1. *Определение pH среды.* Каплю исследуемого раствора помещают на универсальную индикаторную бумагу. По изменению цвета определяют pH раствора. Если раствор не пахнет сероводородом и значение pH среды не более 1—2, то присутствие NO_2^- , S^{2-} -ионов, образующих летучие продукты в кислой среде, исключено, как и совместное присутствие анионов окислителей и восстановителей.

2. *Открытие S^{2-} -ионов.* 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают S^{2-} -ионы при помощи солей никеля, свинца или серебра.

3. *Открытие NO_2^- -ионов.* 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают NO_2^- -ионы при помощи иодида калия.

4. *Открытие NO_3^- -ионов.* NO_2^- -ионы удаляют кипячением раствора с солями аммония, проверяют полноту их удаления и открывают NO_3^- -ионы.

Систематический ход анализа. 1. *Отделение и открытие S^{2-} -ионов.* К исследуемому раствору прибавляют раствор соли никеля. В присутствии S^{2-} -ионов образуется черный осадок.

Осадок 1

NiS

Раствор 1

Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- ,

SO_4^{2-} -ионы

2. *Отделение Cl^- , Br^- , I^- -ионов.* Раствор 1 подкисляют азотной кислотой и прибавляют несколько капель раствора сульфата серебра.

Осадок 2
AgCl, AgBr, AgI

Раствор 2
(не исследуют)

3. Отделение Cl⁻-ионов. Осадок 2 обрабатывают 10%-ным раствором смеси (NH₄)₂CO₃+NH₄HCO₃, при этом AgCl переходит в раствор в виде комплексных катионов [Ag(NH₃)₂]⁺.

Осадок 3
AgBr, AgI

Раствор 3
Ag(NH₃)₄⁺, Cl⁻-ионы

В растворе 3 открывают Cl⁻-ионы так, как было указано выше (см. табл. 25).

4. Отделение Br⁻-ионов. Осадок 3 обрабатывают 25%-ным раствором аммиака. При этом бромид серебра переходит в раствор в виде комплексных катионов.

Осадок 4
AgI

Раствор 4
[Ag(NH₃)₂]⁺, Br⁻-ионы

В растворе 4 открывают Br⁻-ионы, как было указано выше.

5. Открытие I⁻-ионов. Осадок 4 помещают в микротигель и сплавляют со смесью Na₂CO₃+NaHCO₃. Плав растворяют в воде, нерастворившийся остаток отделяют центрифугированием.

Раствор 5
I⁻-ионы

Раствор 5 подкисляют уксусной кислотой и открывают I⁻-ионы.

Схема систематического хода анализа анионов первой аналитической группы представлена в табл. 51.

§ 3. Систематический ход анализа смеси анионов второй аналитической группы

(SO₄²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, AsO₃³⁻, SiO₃²⁻)

Обзор реакций анионов второй аналитической группы представлен в табл. 52.

1. Отделение и открытие SiO₃²⁻-ионов (первая проба). 2—3 капли исследуемого раствора обрабатывают в фарфоровой чашке хлористоводородной кислотой и хлоридом аммония при нагревании и выпаривают почти досуха. Сухой остаток обрабатывают 2 н. раствором хлористоводородной кислоты и осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 1
H₂SiO₃, S

Раствор 1
HSO₄⁻, H₂AsO₃⁻,
H₂AsO₄⁻, H₂PO₄⁻-ионы

Газы
SO₂↑, CO₂↑

2. Отделение и открытие SO₄²⁻-ионов. К раствору 1 прибавляют несколько капель раствора хлорида бария. Осадок отделяют центрифугированием.

Таблица 51

Схема систематического хода анализа смеси анионов первой аналитической группы

Операции	Реактив	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ²⁻ , NO ₃ ⁻ -ионы	Раствор 1 Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ и SO ₄ ²⁻ -ионы	Раствор 2 NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ -ионы
Отделение и открытие S ²⁻ -ионов	NiSO ₄	Осадок 1 ↓NIS	Осадок 2 ↓AgCl, ↓AgBr, ↓AgI	Раствор 3 [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , Cl ⁻ -ионы (см. табл. 25 и 50)
Отделение Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ -ионов (раствор 1)	Ag ₂ SO ₄		Осадок 3 ↓AgBr, ↓AgI	Раствор 4 [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , Br ⁻ -ионы (см. табл. 50)
Отделение Cl ⁻ -ионов (осадок 2)	(NH ₄) ₂ CO ₃ + NH ₄ HCO ₃		Осадок 4 ↓AgI	Раствор 5 I ⁻ -ионы (см. табл. 50)
Отделение Br ⁻ -ионов (осадок 3)	NH ₃ (водный раствор)		Раствор 5 I ⁻ -ионы (см. табл. 50)	
Открытие I ⁻ -ионов (осадок 4)	Na ₂ CO ₃ + NaNO ₃ сплавление, выщелачивание			

Реагент	Анионы							
	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	SiO_3^{2-}
BaCl_2	↓ BaSO_4 белый, нерастворим в кислотах	↓ BaS_2O_3 белый (из концентрированных растворов)	↓ BaSO_3 белые, растворимы в минеральных и органических кислотах	↓ BaCO_3	↓ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	↓ $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	↓ $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$	↓ BaSiO_3 белый, разлагается кислотами с образованием ↓ H_2SiO_3
AgNO_3	↓ Ag_2SO_4 белый (из концентрированных растворов)	↓ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ белый, постепенно чернеющий	↓ Ag_2SO_3 белые, растворимы в кислотах	↓ Ag_2CO_3	↓ Ag_3PO_4 желтый, растворим в кислотах	↓ Ag_3AsO_4 шоколадный	↓ Ag_3AsO_3 желтый	↓ Ag_2SiO_3 белый, разлагается кислотами с образованием ↓ H_2SiO_3
SrCl_2	↓ SrSO_4 белый, мало растворим в кислотах	—	↓ SrSO_3 белые, растворимы в минеральных и органических кислотах	↓ SrCO_3	↓ $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	↓ $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$	↓ $\text{Sr}_3(\text{AsO}_3)_2$	↓ SrSiO_3 разлагается кислотами с образованием ↓ H_2SiO_3
H_2SO_4 (разбавленная)	—	$\text{SO}_2 \uparrow + \downarrow \text{S}$	$\text{SO}_2 \uparrow$	$\text{CO}_2 \uparrow$	HPO_4^{2-} -, H_2PO_4^- -ионы	HAsO_4^{2-} -, H_2AsO_4^- -ионы	HASO_3^{2-} -, H_2AsO_3^- -ионы	белый студенистый ↓ H_2SiO_3

Реагент	Анионы							
	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	SiO_3^{2-}
H_2SO_4 (концентрированная)	—	$\text{SO}_2 \uparrow$	$\text{SO}_2 \uparrow$	$\text{CO}_2 \uparrow$	H_3PO_4	H_3AsO_4	H_3AsO_3	↓ H_2SiO_3
Окислители	—	↓ S , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -, SO_4^{2-} -ионы	SO_4^{2-} -ионы	—	—	—	AsO_4^{3-} -ионы	—
Восстановители	$\text{SO}_2 \uparrow$ S^{2-} -ионы	↓ S , S^{2-} -ионы	↓ S S^{2-} -ионы	—	—	AsO_3^{3-} -ионы AsH_2^- , As	AsH_3 , As	—

Осадок 2
BaSO₄

Раствор 2
H₂AsO₄³⁻, H₂AsO₃³⁻, H₂PO₄⁻-ионы

3. Отделение AsO₄³⁻, PO₄³⁻-ионов. К раствору 2 прибавляют магnezиальную смесь. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 3
MgNH₄PO₄, MgNH₄AsO₄

Раствор 3
AsO₃³⁻, Mg²⁺, NH₄⁺ - OH⁻-ионы и NH₃

4. Открытие AsO₄³⁻-ионов. К раствору 3 прибавляют несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода и нагревают (при этом AsO₃³⁻-ионы переходят в AsO₄³⁻-ионы). В присутствии избытка магnezиальной смеси выпадает осадок.

Осадок 4
MgNH₄AsO₄

5. Растворение осадка 3. Осадок 3 обрабатывают при нагревании 2 н. раствором хлористоводородной кислоты.

Раствор 4
H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻,
H₂PO₄⁻, HAsO₄²⁻, PO₄³⁻-ионы

PO₄³⁻, AsO₄³⁻-ионы открывают, как описано ранее.

6. Отделение и открытие S₂O₃²⁻-ионов (вторая проба). Ко второй части первоначального раствора исследуемого вещества прибавляют раствор хлорида стронция.

Осадок 5
SrSiO₃, SrSO₃, Sr₃(AsO₄)₂, SrSO₄,
SrCO₃, Sr₃(PO₄)₂, Sr₃(AsO₃)₂

Раствор 5
S₂O₃²⁻-ионы

В растворе 5 открывают S₂O₃²⁻-ионы, в осадке 5 открывают SO₃²⁻, CO₃²⁻-ионы, как указано выше. Схема систематического хода анализа анионов второй аналитической группы представлена в табл. 53.

§ 4. Методы анализа некоторых смесей анионов второй аналитической группы

1. Анализ смеси AsO₃³⁻, AsO₄³⁻, PO₄³⁻-ионов. 5—8 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, приливают несколько капель магnezиальной смеси (MgCl₂ + водный раствор NH₃ + NH₄Cl), нагревают на водяной бане.

Осадок 1
MgNH₄PO₄, MgNH₄AsO₄

Раствор 1
AsO₃³⁻, Mg²⁺, NH₄⁺, Cl⁻-ионы

Осадок 1 растворяют в концентрированной хлористоводородной кислоте.

Раствор 2
AsO₄³⁻, PO₄³⁻-ионы

Таблица 53

Схема систематического хода анализа смеси анионов второй аналитической группы

Операции	Реактивы	Осадок 1 ↓ H ₂ SiO ₃ , ↓ S	Осадок 2 ↓ BaSO ₄	Осадок 3 ↓ MgNH ₄ PO ₄ , ↓ MgNH ₄ AsO ₄ , ↓ Ba ₃ (PO ₄) ₂	Осадок 4 ↓ MgNH ₄ AsO ₄	Газы SO ₂ ↑, CO ₂ ↑
Отделение и открытие CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ -ионов (первая проба)	HCl + NH ₄ Cl (при нагревании)	HSO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ HCl + NH ₄ Cl	Раствор 1 H ₂ AsO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ -ионы и избыток HCl + NH ₄ Cl	Раствор 2 H ₂ AsO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ -ионы и избыток HCl + NH ₄ Cl + Ba ²⁺	Раствор 3 AsO ₃ ³⁻ , Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ , OH ⁻ -ионы, NH ₃	
Отделение и открытие SO ₄ ²⁻ -ионов (раствор 1)	BaCl ₂		Осадок 2 ↓ BaSO ₄			
Отделение AsO ₄ ³⁻ , PO ₄ ³⁻ -ионов (раствор 2)	MgCl ₂ + NH ₃ (водный раствор) (до щелочной реакции)			Осадок 3 ↓ MgNH ₄ PO ₄ , ↓ MgNH ₄ AsO ₄ , ↓ Ba ₃ (PO ₄) ₂		
Открытие AsO ₃ ³⁻ -ионов (раствор 3)	H ₂ O ₂ (при нагревании)					

Операции	Реактивы	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-} -ионы
Растворение осадка 3	HCl	Раствор 4 $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ -ионы + Ba^{2+} , Mg^{2+} (см. § 2)
Отделение и открытие $S_2O_3^{2-}$ -ионов (вторая проба)	$SrCl_2$	Осадок 5 $\downarrow SrSiO_3$, $\downarrow SrSO_3$, $\downarrow Sr_3(AsO_4)_2$, $\downarrow Sr_3(PO_4)_2$, $\downarrow Sr(AsO_3)_2$ (см. табл. 52)
Дополнительное открытие SO_3^{2-} и CO_3^{2-} (осадок 5 и раствор 5)	HCl	Раствор 5 $S_2O_3^{2-}$ -ионы (см. табл. 52)
		Газы SO_2 и CO_2

Из раствора 2 удаляют AsO_4^{3-} -ионы действием H_2S .

Осадок 2
 As_2S_3 , As_2S_5 , S

Раствор 3
 PO_4^{3-} -, S^{2-} -ионы

В растворе 1 устанавливают наличие AsO_3^{3-} -ионов. В растворе 3 устанавливают наличие PO_4^{3-} -ионов. Осадок 2 растворяют при нагревании в концентрированной HNO_3 .

Осадок 3
S

Раствор 4
 AsO_4^{3-} -, SO_4^{2-} -ионы

В растворе 4 открывают AsO_4^{3-} -ионы.

2. Анализ смеси SO_4^{2-} -, SO_3^{2-} -, $S_2O_3^{2-}$ -, CO_3^{2-} -ионов. *Предварительные испытания.* В отдельной пробе исследуемого раствора определяют присутствие SO_4^{2-} -ионов. Для этого исследуемый раствор подкисляют 2 н. раствором хлористоводородной кислоты. Если образуется осадок, его отделяют центрифугированием, затем к полученному центрифугату добавляют 2 н. раствор $BaCl_2$. В случае присутствия SO_4^{2-} -ионов образуется белый осадок $BaSO_4$.

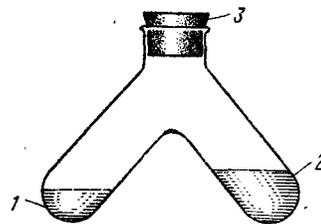


Рис. 6. Двухколенная пробирка:

1 — для исследуемого раствора и действующего на него реактива; 2 — для реактива, реагирующего с выделившимися газами; 3 — пробка

Систематический анализ. К 5—10 каплям исследуемого раствора приливают 10 капель $SrCl_2$.

Осадок 1
 $SrSO_4$, $SrSO_3$, $SrCO_3$

Раствор 1
 $S_2O_3^{2-}$ -, Cl^- -, Sr^{2+} -ионы

В растворе 1 устанавливают наличие $S_2O_3^{2-}$ -ионов. Небольшое количество осадка 1 помещают в одно из колен двухколенной пробирки (рис. 6), а во второе колено помещают раствор $Ba(OH)_2$. Осадок 1 обрабатывают последовательно 5 каплями разбавленного раствора $KMnO_4$ и 5 каплями разбавленной H_2SO_4 , отверстие пробирки быстро закрывают. В случае присутствия SO_3^{2-} -ионов происходит обесцвечивание раствора $KMnO_4$; в случае присутствия CO_3^{2-} -ионов баритовая вода $Ba(OH)_2$ мутнеет вследствие образования белого осадка $BaCO_3$.

§ 5. Анализ смеси анионов первой и второй аналитических групп. (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-})

Исследуемый раствор должен содержать соли щелочных металлов. Если для исследования были даны соли других металлов, то перед систематическим ходом анализа необходимо удалить катионы тяжелых металлов, применяя «содовую вытяжку» (см. гл. XIV).

Предварительные испытания. 1. Определение реакции раствора. Каплю исследуемого раствора стеклянной палочкой переносят на универсальную индикаторную бумагу и полученную окраску сравнивают со шкалой для определения pH. Если pH ~ 1 (кислая среда), то S²⁻, NO₂⁻, CO₃²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻-анионы отсутствуют. Если в этом растворе нет осадка, то отсутствуют также SiO₃²⁻-ионы, потому что кремниевая кислота в кислой среде дает осадок, нерастворимый в воде. При pH от 3 до 5 в растворе исключается совместное присутствие анионов-окислителей и анионов-восстановителей.

2. Проба на анионы-восстановители. 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 2 капли 3 н. раствора H₂SO₄ и 1—2 капли разбавленного раствора KMnO₄ (примерно 0,002 M). Хорошо перемешивают. Если раствор KMnO₄ обесцвечивается в течение нескольких секунд, то могут присутствовать S²⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻-анионы.

3. Проба на анионы-окислители. 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 2—3 капли раствора CH₃COOH и 2—3 капли раствора KI. Если выделяется I₂ (раствор буреет), то в растворе присутствуют NO₂⁻ или AsO₄³⁻-ионы.

4. Реакция с хлоридом бария. 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 3—4 капли раствора BaCl₂. Если раствор нейтральный или слабощелочной, то появление осадка указывает на присутствие анионов II группы, кроме S₂O₃²⁻-анионов и AsO₃³⁻-анионов, которые с Ba²⁺-ионами образуют осадки лишь из концентрированных растворов. Если осадок образуется в кислой среде, то это указывает на присутствие SO₄²⁻-ионов.

5. Реакция с нитратом серебра. 2—3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 3—4 капли 2 н. раствора HNO₃ и 2—3 капли раствора AgNO₃. Образование осадка указывает на присутствие анионов I группы.

6. Открытие NO₂⁻, NO₃⁻-ионов. 10—12 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 5—6 капель 6 н. раствора CH₃COOH, 5—6 капель раствора Ag₂SO₄ до прекращения выделения осадка. Все анионы, за исключением NO₂⁻, NO₃⁻-ионов, выпадают в осадок. Осадок отделяют центрифугированием. Отливают 3—4 капли раствора и открывают NO₂⁻-ионы (см. табл. 50). Если NO₂⁻-ионы обнаружены, их удаляют из раствора (см. гл. VIII) кипячением с NH₄Cl или при помощи нитрита Б. После удаления NO₂⁻-ионов открывают NO₃⁻-ионы (см. табл. 50).

7. Открытие CO₃²⁻-ионов. 5—6 капель исследуемого раствора помещают в одно колено двухколенной пробирки и открывают CO₃²⁻-ионы.

Систематический ход анализа. 1. Отделение CO₃²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, AsO₃³⁻, SO₃²⁻, SiO₃²⁻-ионов от S²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, S₂O₃²⁻-ионов действием солей кальция. 10—15 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, если нужно нейтрализуют при помощи 2 н. раствора (водного) NH₃ до щелочной реакции (pH 9—10), и прибавляют 10—15 капель насыщенного раство-

ра Ca(CH₃COO)₂. Слабо нагревают, отделяют выделившийся осадок центрифугированием и промывают водой.

Осадок 1	Раствор 1
CaCO ₃ , CaSO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (AsO ₄) ₂ , Ca ₃ (AsO ₃) ₂ , CaSiO ₃	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ -ионы

2. Открытие и отделение CO₃²⁻, SO₃²⁻, SiO₃²⁻-ионов. Осадок 1 растворяют в 2 н. растворе HCl. При этом выделяются газы SO₂ и CO₂. Реакцию удобно проводить в специальной пробирке с насадкой (рис. 7). Шарик насадки смачивают раствором I₂ в KI. При наличии SO₂ бурый раствор иода обесцвечивается. Можно пользоваться йодкрахмальной бумажкой (бумага, пропитанная раствором I₂ и крахмальным клейстером) синего цвета. В присутствии SO₂ бумажка обесцвечивается. Если осадок полностью не растворяется в HCl, то это указывает на присутствие SiO₃²⁻-ионов. Тогда раствор с осадком кипятят с 3—4 каплями NH₄Cl для полной коагуляции H₂SiO₃. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и в нем открывают SiO₃²⁻-ионы при помощи молибдата аммония и бензидина.

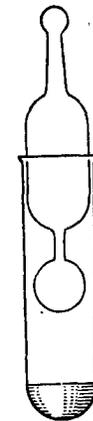


Рис. 7. Пробирка с насадкой

Осадок 2 H ₂ SiO ₃	Раствор 2 H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ -ионы	Газы CO ₂ ↑, SO ₂ ↑
---	--	--

3. Удаление Ca²⁺-ионов из раствора 2. К раствору 2 прибавляют несколько капель насыщенного раствора (NH₄)₂C₂O₄ и раствора CH₃COOH. Полученный осадок CaC₂O₄ отделяют центрифугированием.

Осадок 3 CaC ₂ O ₄ (не исследуют)	Раствор 3 H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₃ ⁻ -ионы
---	--

4. Отделение PO₄³⁻, AsO₄³⁻-ионов от AsO₃³⁻-ионов. К раствору 3 прибавляют несколько капель магниезальной смеси (MgCl₂ + NH₄Cl + NH₃) и нагревают на водяной бане. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 4 MgNH ₄ PO ₄ , MgNH ₄ AsO ₄	Раствор 4 AsO ₃ ³⁻ , Mg ²⁺ -ионы, NH ₃
--	---

Осадок 4 делят на две части. Одну часть растворяют в 2 н. растворе HNO₃ и открывают PO₄³⁻-ионы при помощи молибдата аммония, образующего с PO₄³⁻ желтый осадок (NH₄)₃PO₄·12MoO₃. Вторую часть осадка 4 растворяют в 2 н. растворе HCl и открывают AsO₄³⁻-ионы при помощи H₂S по образованию осадка As₂S₅.

Схема систематического хода анализа смеси анионов первой и второй на NO_2^- , NO_3^- ,

Операции	Реактивы	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ,			
Отделение CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} -ионов от S^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_3^- -ионов	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Осадок 1 $\downarrow \text{CaCO}_3$, $\downarrow \text{CaSO}_3$, $\downarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\downarrow \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\downarrow \text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$, $\downarrow \text{CaSiO}_3$			
Открытие и отделение CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} -ионов (осадок 1)	HCl (при нагревании)	Осадок 2 $\downarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$	Раствор 2 H_2PO_4^- , H_2AsO_4^- , H_2AsO_3^- , Ca^{2+} -ионы	Газы $\text{CO}_2 \uparrow$ $\text{SO}_2 \uparrow$	
Удаление Ca^{2+} -ионов раствора 2	$\text{CH}_3\text{COONa} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (при нагревании)		Осадок 3 $\downarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ (не исследуют)	Раствор 3 H_2PO_4^- , H_2AsO_4^- , H_2AsO_3^- -ионы	
Отделение PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} от AsO_3^{3-} -ионов (раствор 3)	NH_3 (водный раствор) + NH_4Cl + MgCl_2		Осадок 4 $\downarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4$, $\downarrow \text{MgNH}_4\text{AsO}_4$	Раствор 4 AsO_3^{3-} , Mg^{2+} -ионы, NH_3	
Открытие и отделение SO_4^{2-} -ионов (раствор 1)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$				
Открытие и отделение S^{2-} -ионов (раствор 5)	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы				

аналитической групп (сначала проводят предварительные испытания CO_3^{2-} -ионы)

AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- -ионы	
	Раствор 1 SO_4^{2-} , S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Ca^{2+} -ионы
Осадок 5 $\downarrow \text{BaSO}_4$	Раствор 5 S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , Ba^{2+} -ионы
Осадок 6 $\downarrow \text{ZnS}$	Раствор 6 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , Ba^{2+} , Zn^{2+} -ионы

Операции	Реактивы	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ,					
Открытие $S_2O_3^{2-}$ -ионов (раствор 6, отдельная проба)	а) HCl б) $AgNO_3$						
Отделение $S_2O_3^{2-}$ - и I-ионов (раствор 6)	$NaNO_3$ + HNO_3 (при нагревании)						
Отделение Br^- и Cl^- -ионов (раствор 7)	$AgNO_3$						
Отделение Cl^- -ионов от Br^- -ионов (осадок 8)	$(NH_4)_2CO_3$ + NH_4HCO_3						

В растворе 4 открывают AsO_3^{3-} -ионы: действием H_2O_2 при нагревании AsO_3^{3-} -ионы окисляют до AsO_4^{3-} , образуется белый осадок $MgNH_4PO_4$.

5. *Открытие и отделение SO_4^{2-} -ионов.* К раствору 1 прибавляют 2—3 капли 1 н. раствора $Ba(NO_3)_2$ до прекращения выделения осадка. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 5
 $BaSO_4$

Раствор 5
 S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, I⁻, Cl^- , Br^- , NO_2^- ,
 NO_3^- , Ba^{2+} -ионы

6. *Открытие и отделение S^{2-} -ионов.* К раствору прибавляют несколько капель раствора аммиаката цинка $[Zn(NH_3)_4]$. Выпадает осадок ZnS , который отделяют центрифугированием.

Осадок 6
 ZnS

Раствор 6
 $S_2O_3^{2-}$, I⁻, Cl^- , Br^- , Zn^{2+} ,
 NO_3^- , NO_2^- , Ba^{2+} -ионы

Осадок ZnS растворяют в 2—3 каплях 6 н. раствора HCl и открывают S^{2-} -ионы.

AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , I ⁻ , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- -ионы				
				а) выделение ↓S и SO_2 ↑ б) ↓ Ag_2S черный осадок
		Осадок 7 ↓S	Раствор 7 SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , Ba^{2+} , Zn^{2+} -ионы	Газы SO_2 ↑, NO_2 ↑, I ₂ ↑
			Осадок 8 ↓ $AgCl$, ↓ $AgBr$	Раствор 8 SO_4^{2-} , NO_3^- , Ba^{2+} и Zn^{2+} -ионы
			Осадок 9 ↓ $AgBr$	Раствор 9 $[Ag(NH_3)_2]^+$, Cl^- -ионы

7. *Открытие $S_2O_3^{2-}$ -ионов:* а) 2—3 капли раствора 6 помещают в пробирку, прибавляют 4—5 капель 7 н. раствора HCl и нагревают на водяной бане. Выпадение серы и выделение SO_2 указывает на присутствие $S_2O_3^{2-}$ -ионов;

б) к 2—3 каплям раствора 6 прибавляют раствор $AgNO_3$, выпадает белый осадок, который постепенно чернеет на воздухе с образованием Ag_2S .

8. *Отделение $S_2O_3^{2-}$ и I-ионов.* Ко всему раствору 6 прибавляют 5—6 капель 3 н. раствора HNO_3 и 5—6 капель насыщенного раствора $NaNO_2$. I-ионы окисляются до I_2 , который удаляют слабым нагреванием на водяной бане. $S_2O_3^{2-}$ -ионы дают серу и SO_4^{2-} -ионы. Сера отделяют центрифугированием.

Осадок 7
S

Раствор 7
 Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ,
 Ba^{2+} , Zn^{2+} -ионы

Газы
 NO_2 ↑, SO_2 ↑, I₂↑

9. *Отделение Br^- и Cl^- -ионов.* К раствору 7 прибавляют 3—4 капли раствора $AgNO_3$ до прекращения выпадения осадка. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 8
 $AgCl$, $AgBr$

Раствор 8
 SO_4^{2-} , NO_3^- , Ba^{2+} , Zn^{2+} -ионы

10. Отделение Cl^- -ионов от Br^- -ионов. Осадок 8 обрабатывают 15%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ или смесью, содержащей 0,25 М HNO_3 , 0,01 М AgNO_3 и 0,25 М KNO_3 . Осадок AgCl растворяется, а осадок AgBr остается. Его отделяют центрифугированием.

Осадок 9
 AgBr

Раствор 9
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, Cl^- -ионы

В растворе 9 открывают Cl^- -ионы. Осадок 9 сплавляют в микротигле со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$. Сплав обрабатывают горячей водой, остаток отделяют центрифугированием, раствор подкисляют CH_3COOH и открывают Br^- -ионы. Схема систематического хода анализа смеси анионов первой и второй аналитических групп приведена в табл. 54.

Часть II

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Глава IX

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 1. Понятие о полярографическом методе анализа

Полярографический метод — один из важнейших электрохимических методов анализа. В процессе анализа исследуется зависимость величины тока от разности потенциалов при электролизе исследуемого раствора. Эта зависимость выражается вольт-амперной кривой, которую называют полярограммой. Перегибы или волны полярограммы отражают процесс электрохимического восстановления или окисления и содержат информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора.

Система электродов в полярографии выбирается так, чтобы один из них играл роль электрода сравнения и не поляризовался (под поляризацией понимают физические или химические изменения электрода, вызванные прохождением через него электрического тока). В качестве такого электрода может быть использован донный слой ртути или насыщенный каломельный электрод. Второй — поляризующий электрод (так называемый рабочий электрод) должен иметь очень малую рабочую поверхность. Идеальным с точки зрения электрохимических возможностей является ртутно-капельный электрод, однако из-за ядовитых свойств ртути в последнее время все большее применение получают вращающиеся твердые микроэлектроды, например платиновые, графитовые и др.

Подаваемое на ячейку напряжение E расходуется на поляризацию электродов (E_a и E_k) и преодоление электросопротивления электролита:

$$E = E_a - E_k + iR,$$

где i — величина проходящего через ячейку тока; R — сопротивление электролита.

Использование раствора индифферентного сильного электролита (полярографический фон) достаточно большой концентрации значительно уменьшает сопротивление ячейки. В этом случае для поляризующегося анода $E = E_a$, для поляризующегося катода $E = -E_k$, т. е. потенциал поляризующегося электрода определяется величиной приложенного напряжения.

Потенциалы полуволи, измеренные относительно насыщенного каломельного электрода

Аналитическая группа*	Катион	Полярографический фон	Электрохимическая реакция	$E_{1/2}$, В
I	K ⁺ Na ⁺	0,1M(CH ₃) ₄ NCl; 0,1M(CH ₃) ₄ NOH »	1→0	-2,13
			1→0	-2,10
II	Ba ²⁺	0,1M(C ₂ H ₅) ₄ NI	2→0	-1,94
	Sr ²⁺	»	2→0	-1,94
	Ca ²⁺	0,1M(CH ₃) ₄ NCl	2→0	-2,22
	Mg ²⁺	»	2→0	-2,20
	Mn ²⁺	0,1M KCl	2→0	-1,48
	Fe ²⁺	1M KCl	2→0	-1,30
	Fe(Ox) ₃ ³⁻	0,2M Na ₂ C ₂ O ₄ , pH3,7—5,3	3→2	-0,24
	BiO ⁺	1M HNO ₃	3→0	-0,01
	BiCl ₄ ⁻	1M HCl	3→0	-0,09
	Al ³⁺	0,2M Li ₂ SO ₄ ; 0,5·10 ⁻² M H ₂ SO ₄	3→0	-1,64
	[Cr(NH ₃) _x] ³⁺	1M NH ₃ ·H ₂ O+1M NH ₄ Cl	3→2	-1,42
III	Zn ²⁺	0,1M Na ₂ SO ₄	2→0	-1,02
	ZnO ₂ ²⁻	0,1M NaOH	2→0	-1,38
	[Zn(NH ₃) _x] ²⁺	1M NH ₃ ·H ₂ O+1M NH ₄ Cl	2→0	-1,33
	Cu ²⁺	0,5M H ₂ SO ₄	2→0	-0,00
	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	1M NH ₃ ·H ₂ O+1M NH ₄ Cl	2→1	-0,25
	Cd ²⁺	0,1M KNO ₃	2→0	-0,58
	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	0,1M NH ₃ ·H ₂ O+1M NH ₄ Cl	2→0	-0,81
	Ni ²⁺	1M KCl	2→0	-1,10
	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	1M NH ₃ ·H ₂ O+1M NH ₄ Cl	2→0	-1,09
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	4M NH ₃ ·H ₂ O+0,05M NH ₄ Cl	2→0	-1,45	
IV	Sn ²⁺	1M H ₂ SO ₄	2→0	-0,46
	SnO ₂ ²⁻	1M NaOH	2→4	-0,73
	Sn ^{IV}	1% (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	4→2	-0,45
	As ^{III}	1M HCl	3→0	-0,43
	Sb ^{III}	1M HNO ₃	3→0	-0,30

Плавню изменяя величину приложенной э. д. с. и фиксируя (визуально или автоматически) при этом изменение величины тока в ячейке, регистрируют полярограмму. При отсутствии в растворе частиц, способных восстанавливаться или окисляться на рабочем электроде (такого рода частицы принято называть деполаризатором), полярограмма представляет собой прямую линию вплоть до потенциала разложения фонового электролита. Присутствие полярографически активных частиц (ионов) отражается на полярографической кривой появлением ступенек — волн (рис. 8).

Участок *a* полярографической кривой обусловлен незначительным остаточным током, большую часть которого составляет ток заряжения двойного слоя у поверхности ртутной капли. Значения потенциалов электрода, соответствующие этому участку полярограммы, недостаточно высоки для протекания на нем электрохимической реакции. Увеличение потенциала приводит к резкому возрастанию тока (участок *б*), обусловленного электрохимической реакцией на электроде. Начало возрастания тока соответствует потенциалу восстановления или окисления частиц. Однако возрастание величины тока с увеличением потен-

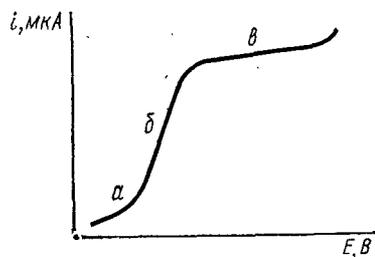


Рис. 8. Полярографическая кривая (полярограмма)

циала не безгранично. Ток, достигнув некоторого предельного значения ($i_{пр}$), не изменяется при изменении потенциала электрода (участок *в*). Предельное значение тока обусловлено тем, что достигнут потенциал, достаточный для практически полного восстановления (окисления) всех электроактивных частиц, находящихся у поверхности рабочего электрода. Величина предельного тока зависит от скорости подачи таких частиц из объема раствора в приэлектродное пространство. Если такая доставка деполаризатора осуществляется за счет диффузии, то предельный ток называется *диффузионным*. Скорость диффузии возрастает с увеличением концентрации диффундирующего вещества в растворе, следовательно, предельный диффузионный ток возрастает с увеличением концентрации деполаризатора в объеме раствора. Эта зависимость выражается уравнением Ильковича:

$$i_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c,$$

где n — число электронов, участвующих в процессе электрохимического восстановления (окисления); D — коэффициент диффузии; m — масса ртути, вытекающей из капилляра в секунду; t — время жизни капли; c — концентрация деполаризатора.

Очень важным параметром полярографической волны является потенциал в точке, отвечающей половине величины предельного тока, так называемый *потенциал полуволны* $E_{1/2}$. Эта величина при определенных условиях является постоянной для данного элек-

Аналитическая группа*	Катион	Полярографический фон	Электрохимическая реакция	$E_{1/2}$, В
V	Ag^+	Полярографическая волна восстановления Ag^+ -иона совпадает с волной растворения ртутного электрода	$1 \rightarrow 0$	
	Pb^{2+} Hg^{2+}	0,1M $NaNO_3$	$2 \rightarrow 0$	-0,38
	Hg_2Cl_2 Hg_2Br_2 Hg_2I_2	Свободные ионы ртути (II) полярографической волны не образуют 0,1M Na_2SO_4 ; 10^{-3} M H_2SO_4 0,1M K_2SO_4 0,1M KNO_3	$0 \rightarrow 1$ $0 \rightarrow 1$ $0 \rightarrow 1$	+0,27 +0,17 -0,03

* Деление катионов на аналитические группы приводится по аммиачно-фосфатному методу анализа (см. гл. III, § 1).

трохимически активного вещества и не зависит от концентрации восстанавливающихся ионов в растворе, а также присутствия других электрохимически активных частиц. Другими словами, она зависит только от природы (качественного состава) анализируемого раствора.

Процесс восстановления или окисления нескольких частиц отражается соответствующим числом ступеней на полярограмме (рис. 9).

Качественный анализ основан на определении величины $E_{1/2}$, постоянной для данных ионов в данных условиях. Потенциалы полуволн определены экспериментально практически для всех неорганических ионов и сведены в специальные таблицы.

Полярографическое определение ионов в растворе можно проводить без предварительного разделения их, если величины $E_{1/2}$ для них достаточно различаются.

В табл. 55 приведены значения потенциалов полуволн $E_{1/2}$, различных ионов для наиболее часто применяемых в полярографии сред (фон). Указан полярографический фон, т. е. состав и концентрация фонового электролита, при котором измерены значения $E_{1/2}$, а также изменение заряда иона в процессе его восстановления или окисления на ртутном электроде. Более полные сведения о потенциалах полуволн восстановления или окисления ионов в различных средах см. в специальной литературе по полярографии и в справочниках по аналитической химии и электрохимии.

Данные табл. 55 показывают, что метод полярографического качественного анализа может быть ус-

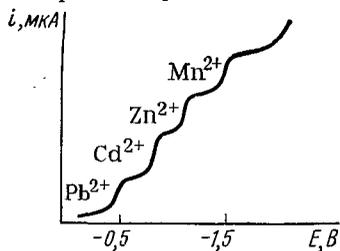


Рис. 9. Полярограмма раствора, содержащего Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} -ионы в присутствии 1 н. раствора KCl

ленно использован для идентификации практически всех катионов. Некоторые группы катионов можно обнаруживать после их отделения от катионов других групп, не прибегая к дальнейшему их разделению.

Следует иметь в виду, что потенциалы полуволн восстановления комплексных ионов металлов отличаются от потенциалов полуволн простых ионов и зависят от констант устойчивости комплекса. Примеры изменения $E_{1/2}$ восстановления никеля (II) до металла в зависимости от константы устойчивости комплекса приведены в табл. 56.

Таблица 56

Потенциалы полуволн восстановления комплексных соединений никеля

Восстанавливающийся ион	Состав раствора	$-E_{1/2}$, В	$pK_{иест}$
$Ni_{H_2O}^{2+}$	1 M KCl	1,10	—
$Ni_{H_2O}^{2+}$	$HClO_4$, pH 0—2	1,10	—
$[Ni(SCN)_x]^{2-x}$	0,5 M $KSCN$	0,69	1,64—1,81
$[Ni(C_5H_5N)_6]^{2+}$	1 M KCl ; 0,5 M пиридин	0,78	3,13
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	1 M $NH_3 \cdot H_2O$; 0,1 M NH_4Cl	1,09	8,01
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	0,1 M KCN ; 0,1 M KCl	1,42	31,00

Эта зависимость широко используется в качественном полярографическом анализе многокомпонентных смесей: с помощью комплексобразования удается «раздвинуть» $E_{1/2}$ ионов, волны восстановления которых сливаются в отсутствие комплексобразования.

Весьма перспективно использование в аналитической химии вообще и полярографическом анализе в частности неводных растворителей, развиваемое в СССР А. П. Крешковым и его учениками. В ряде случаев это позволяет не только идентифицировать ионы (что иногда затруднено в водных растворах), но и успешно провести их количественное определение.

В среде неводных растворителей химические свойства веществ, их электрохимическая активность и протекание электрохимического процесса в целом подчас значительно изменяются. Во многих случаях механизм электрохимического восстановления (окисления) ионов в этих условиях более прост, чем в водных растворах, полярограммы имеют более четкую, удобную для интерпретации форму. Например, для ионов щелочных и щелочноземельных металлов в безводном этилендиамина на фоне $(C_2H_5)_4NNO_3$ получаются четкие полярограммы, тогда как водные растворы не пригодны для полярографического анализа ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

§ 2. Разновидности полярографического метода анализа

Описанный в § 1 полярографический метод анализа называют классическим полярографическим методом. В качественном анализе широко используют и некоторые другие разновидности полярографии, позволяющие значительно повысить чувствительность анализа, его селективность и избирательность. Известно более тридцати различных разновидностей полярографического метода анализа; некоторые из них рассмотрены ниже.

Дифференциальная полярография. В тех случаях, когда значения $E_{1/2}$ двух соседних волн, наблюдаемых при анализе двух деполаризаторов, различаются меньше чем на 150 мВ, полярографическое определение ионов в растворе затрудняется — волны сливаются. Аналитические возможности полярографического метода становятся значительно шире, если фиксировать зависимость производной тока по времени от потенциала ($\frac{di}{dE}, E$). При этом легче определять потенциалы полуволи, поскольку при значениях потенциала, равных потенциалу полуволи, на дифференциальных полярограммах образуются полярографические пики-максимумы, положение которых определяется природой восстанавливающегося или окисляющегося вещества. Если восстанавливается (окисляется) несколько веществ с разными потенциалами полуволи, кривая ($\frac{di}{dE}, E$) имеет несколько максимумов (рис. 10). При этом можно определить наличие двух деполаризаторов, если $E_{1/2}$ для них различаются не менее чем на 50 мВ. Дифференциальный полярографический анализ повышает возможность определения малых количеств веществ (следов) в присутствии большого избытка других, более легко восстанавливающихся веществ. Кроме того, возможен анализ смеси веществ, для которых потенциалы полуволи мало отличаются друг от друга.

Осциллографическая полярография. В отличие от классического метода, при котором скорость изменения поляризующего напряжения не превышает 200 мВ/мин, в осциллографической полярографии изменение поляризующего напряжения происходит со значительно большей скоростью (до 100 В/с). Происходящие на микроэлектроде процессы регистрируются с помощью осциллографа.

В аналитической практике наибольшее распространение получил осциллополярографический метод при заданном напряжении, в котором регистрируют кривые изменения тока при изменении потенциала. При этом напряжение, подаваемое на электроды, изменяется во времени по строго

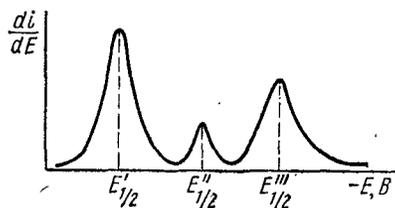


Рис. 10. Дифференциальная полярограмма при наличии трех восстанавливающихся веществ

определенному закону: линейно, синусоидально, трапецеидально, по закону равнобедренного треугольника.

Форма осциллополярограммы, выражающей зависимость $i-E$, отлична от классической полярограммы (рис. 11). В начале снятия осциллополярограммы при изменении напряжения ток через электродную ячейку практически не идет. При достижении напряжения, обеспечивающего восстановление (окисление) ионов, ток резко возрастает. При дальнейшем возрастании потенциала скорость разряда ионов растет и превышает скорость диффузионной подачи их из объема раствора в приэлектродный слой. Это приводит к «истощению» ионами деполаризатора близлежащего к электроду пространства, а следовательно, к уменьшению величины тока. Значение тока, пройдя через максимум, падает. Потенциал максимума, или потенциал пика E_n (подобно $E_{1/2}$ в классической полярографии), характеризует природу определяемого иона и является его качественной характеристикой.

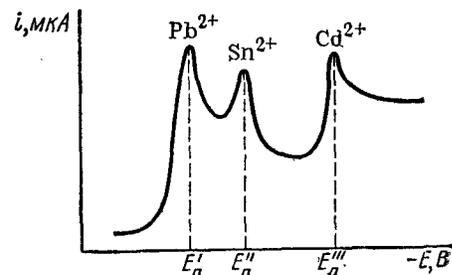


Рис. 11. Осциллографическая полярограмма Pb^{2+} -, Sn^{2+} -, Cd^{2+} -ионов в присутствии 1 М раствора KSCN и 0,7 М раствора HCl

На рис. 11 представлена осциллографическая полярограмма раствора, содержащего Pb^{2+} -, Sn^{2+} - и Cd^{2+} -ионы. Значения E_n на осциллополярограмме не совпадают со значениями $E_{1/2}$, а сдвинуты относительно их в область отрицательных значений потенциала (для процессов электрохимического восстановления) на величину $28/n$ мВ (при 20° С), где n — число электронов, участвующих в электрохимической стадии восстановления.

Основным преимуществом осциллографической полярографии является возможность быстрого проведения качественного анализа, так как время регистрации осциллополярограмм составляет сотые доли секунды, дальнейшей графической обработки их не требуется.

Переменнотоковая полярография. Принцип этого метода состоит в том, что через ячейку кроме постоянного напряжения подается переменное напряжение небольшой амплитуды (до 40 мВ). Поэтому потенциал рабочего электрода содержит постоянную и переменную составляющие, а через систему одновременно с переменным током течет постоянный ток. Метод дает значительное повышение чувствительности и разрешающей способности анализа. Переменнотоковая полярограмма выражает зависимость амплитуды переменной составляющей тока от среднего значения потенциала. Наложением переменного тока фактически производится дифференцирование обычной полярограммы. Поэтому форма переменноточковой

полярограммы совпадает с дифференциальной полярограммой (см. рис. 10).

Амальгамная полярография с накоплением. Амальгамная полярография с накоплением используется для обнаружения катионов металлов, содержащихся в ультрамалых количествах, когда ни один из перечисленных выше полярографических методов не регистрирует присутствия их в растворе.

Предварительно осуществляется электроконцентрирование вещества на стационарном ртутном электроде — на висячей ртутной капле, на пленочном ртутном электроде и др. — в результате восстановления катионов из раствора до металлического состояния.

Выделившийся в ртуть металл растворяется в ней с образованием амальгамы. Накопление производят при потенциале, несколько большем, чем $E_{1/2}$. Затем электрод с накопленным веществом подвергают анодной поляризации, регистрируя кривые анодного растворения вещества с поверхности электрода. Полярограммы при этом представляют собой впадины;

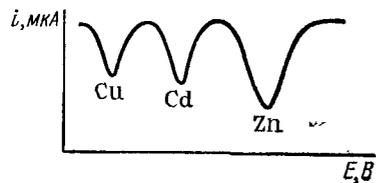


Рис. 12. Полярограмма анодного разложения амальгамы цинка, кадмия, меди

их потенциалы характеризуют природу металла (рис. 12).

Разновидностью описываемого метода является пленочная полярография с накоплением. Она отличается тем, что накопление вещества происходит на поверхности электрода в виде пленки твердого металла или малорастворимого соединения. При этом открывается возможность для качественного и количественного анализа анионов. Чувствительность определений зависит от растворимости осадка и намного превосходит чувствительность классического полярографического метода анализа.

§ 3. Аппаратура полярографического качественного анализа

Для регистрации полярограмм используют классические, осциллографические, переменноточковые полярографы. Полярографическая установка может быть собрана в любой лаборатории. В ее состав входит электролизер с рабочим микроэлектродом и электродом сравнения, источник постоянного тока (батарея с переменным сопротивлением), микроамперметр с шунтом, вольтметр постоянного тока со шкалой на 3 В, магазин сопротивлений или ползунковый реохорд. Ее принципиальная схема изображена на рис. 13. От источника питания 1 постоянное напряжение подается на концы реохорда 2 (являющегося делителем напряжения, которое может быть измерено вольтметром 3), а затем с помощью подвижного контакта 5 на полярографическую ячейку — электролизер 4. Возникающий в цепи ячейки ток регистрируется последовательно включенным микроамперметром или гальванометром 6.

Полярограмма в этом случае может быть построена по точкам, полученным в результате измерений тока при ступенчатом изменении напряжения, подаваемого на ячейку (например, через 50—100 мВ). В настоящее время при полярографическом анализе используют более совершенную измерительную аппаратуру.

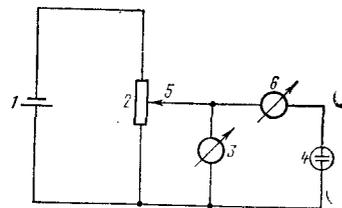


Рис. 13. Принципиальная схема полярографической установки

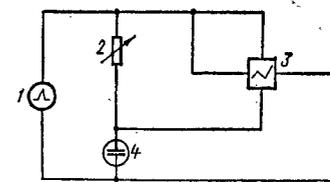


Рис. 14. Принципиальная схема осциллополярографической установки

Принципиальная схема осциллополярографической установки представлена на рис. 14. Источником питания в этой установке служит электронный источник напряжения 1. Последовательно с ячейкой 4 включено измерительное сопротивление 2, на котором напряжение падает. После усиления оно подводится к горизонтальным пластинам осциллографа 3. На вертикальные пластины подается усиленное напряжение с электродов ячейки 4. На экране осциллографа регистрируется кривая зависимости тока от напряжения.

Принципиальная схема установки для регистрации переменноточковых полярограмм представлена на рис. 15. От генератора переменного тока 1 сигнал подается на ячейку 2. Одновременно с помощью реохорда 3 на электроды накладывается постоянное напряжение от аккумулятора 4. Падение напряжения на эталонном сопротивлении 5 пропорционально току в цепи ячейки. Конденсатор 6 пропускает на усилитель 7 только переменную составляющую напряжения на этом участке сопротивления, пропорциональную амплитуде переменной составляющей тока. Усиленное переменное напряжение, выпрямляясь на детекторе 8, подается на синхронизатор 9, связанный с капельным электродом. С помощью синхронизатора выходное напряжение с детектора подключается к самописцу 10. Самописец механически связан с реохордом 3 так, что движение его ленты происходит синхронно с изменением среднего потенциала электрода. На ленте самописца вычерчивается переменноточковая полярограмма.

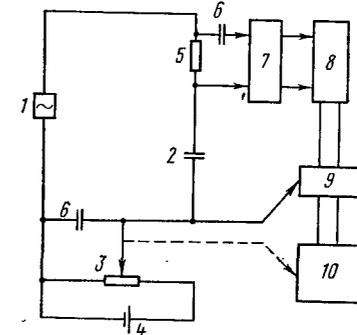


Рис. 15. Принципиальная схема установки для регистрации переменноточковых полярограмм

Лабораторные полярграфы. Используемые в полярографическом анализе полярграфы серийно выпускаются в нашей стране и за рубежом. Они позволяют вести определения в режиме постоянного и переменного тока. Наибольшее распространение в настоящее время получили полярграфы ПЭ-312, LP-60, LP-7 (рис. 16),

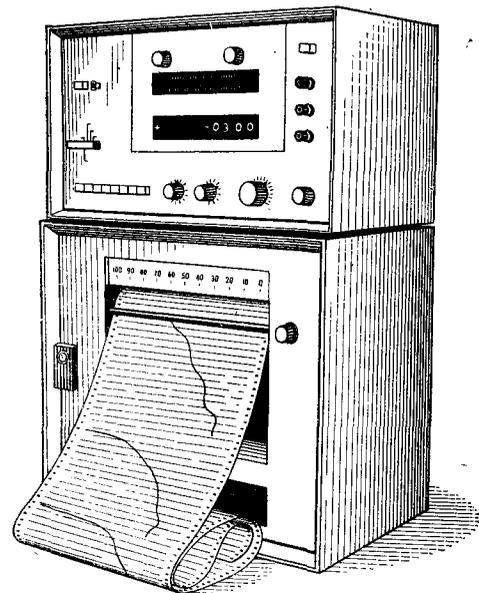


Рис. 16. Общий вид полярографа LP-7

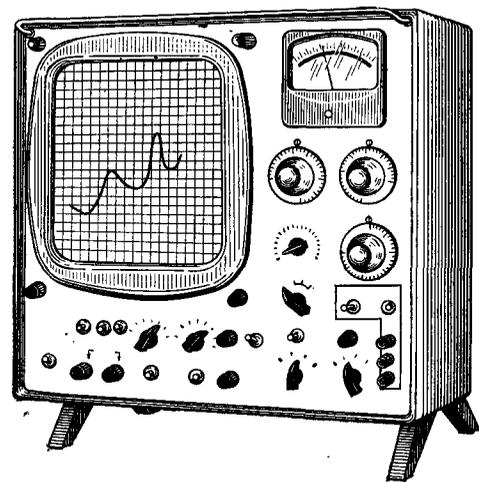


Рис. 17. Общий вид осциллографического полярографа ПО-3

ОН-101, ОН-104 и др. Для качественного анализа широко используются осциллографические полярграфы марки ПО-02 и ПО-03 (рис. 17) и переменноточковый полярограф ППТ-1.

Любой полярограф состоит из одинаковых основных узлов (блоков) — источника напряжения, меняющегося во времени, электролитической ячейки и регистратора.

В качестве источника напряжения используют аккумуляторы или систему электронных выпрямителей и стабилизаторов, обеспечивающую необходимое стабилизированное напряжение. С помощью делителя напряжения или электронного потенциостата стабилизированное напряжение, плавно изменяясь, подается на электролитическую ячейку. Сигнал ячейки непосредственно регистрируется чувствительным зеркальным гальванометром (в полярографах старых систем) либо, пройдя систему усилителей, подается на самописцы или электронно-лучевые трубки. Конструкции и правила работы на полярографах подробно описаны в инструкциях, прилагаемых к приборам.

Типы электродов и ячеек. При полярографическом анализе на рабочем электроде происходит восстановление или окисление опреде-

ляемого вещества (в зависимости от того, является ли этот электрод катодом или анодом). Второй электрод служит электродом сравнения. Наиболее широко применяются в качестве рабочих электродов ртутнокапельные электроды различных конструкций. Благодаря постоянному обновлению поверхности ртутной капли полярографические кривые, зарегистрированные на таком электроде, хорошо воспроизводятся. Значительная величина перенапряжения водорода на ртутном электроде (т. е. смещение потенциала выделения водорода по сравнению с равновесным значением потенциала) позволяет легко обнаруживать катионы металлов, восстанавливаемых при менее отрицательных значениях потенциала. Если же определяемые ионы не восстанавливаются, а в этом случае окисляются на электроде, ртутный капельный электрод мало пригоден вследствие электрохимического окисления ртути. В таких условиях используются вращающиеся или неподвижные твердые микроэлектроды: платиновый, серебряный, графитовый и др.

Ртутный капельный электрод изображен на рис. 18. Химически чистую осушенную ртуть заливают в толстостенный грушевидный сосуд, соединенный полихлорвиниловым шлангом с толстостенным стеклянным капилляром (внешний диаметр капилляра 5—7 мм, внутренний — около 1 мм). Грушевидный сосуд помещают в кольцо штатива, а капилляр зажимают специальным зажимом или вставляют в отверстие резиновой

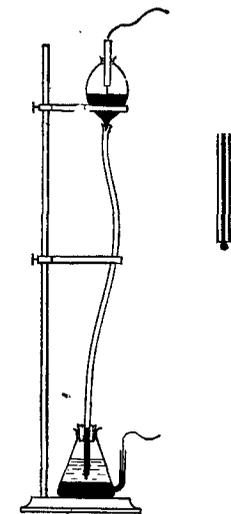


Рис. 18. Ртутный капельный электрод

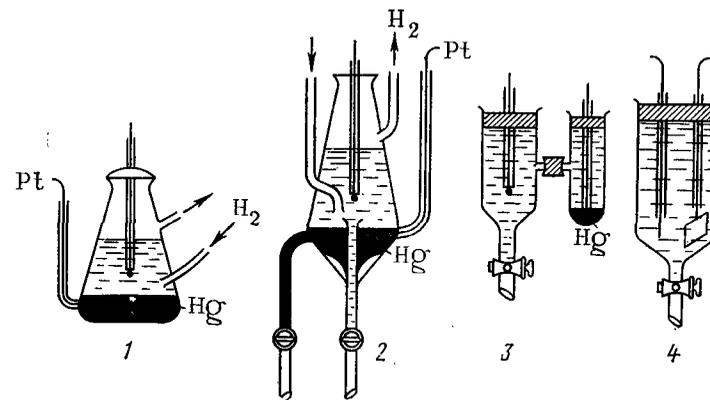


Рис. 19. Типы электролизеров:

1 — Гейровского; 2 — с ртутным дном; 3 — с каломельным электродом сравнения; 4 — с твердыми электродами

пробки, зажатой в лапке штатива. Штатив с электродом должен помещаться в эмалированном противне или пластмассовой кювете, чтобы избежать загрязнения ртутью рабочего места при случайном ее разбрызгивании.

В качестве электрода сравнения может быть использован электрод, потенциал которого в процессе электролиза остается неизменным (слой ртути большой поверхности, каломельный электрод, ртутный сульфатно-закисный и др.). Тип электролитического сосуда зависит от используемого электрода сравнения (рис. 19).

§ 4. Техника выполнения полярографического качественного анализа

При подготовке к выполнению качественного полярографического анализа растворяют анализируемое вещество, удаляют в случае необходимости из полученного раствора мешающие примеси или связывают их в комплексные соединения и создают необходимую среду для полярографирования. Средой для полярографирования является раствор определенного состава и определенной концентрации фоновых электролитов с заданным значением pH. Состав фоновых электролитов подбирают опытным путем так, чтобы при анализе многокомпонентной смеси волны восстановления отдельных компонентов не сливались. Составы растворов, наиболее часто употребляемых для фона, приводятся в табл. 55.

Очень часто вид нормальной ступенчатой полярографической кривой искажается максимумами в результате образования максимального тока, связанного с тангенциальным движением ртутной поверхности. Эти максимумы затрудняют расшифровку полученных кривых. Поэтому при использовании ртутного капельного электрода к исследуемому раствору необходимо добавлять так называемые подавители максимума — поверхностно-активные вещества (желатину, агар-агар, некоторые органические красители).

Присутствие в растворе кислорода затрудняет определение многих металлов, так как он восстанавливается при потенциалах менее отрицательных, чем катионы этих металлов. Поэтому кислород удаляют из раствора предварительным продуванием его током инертного газа: азота, аргона или водорода.

Для проведения полярографического качественного анализа регистрируют полярограмму исследуемого раствора на фоне индифферентного электролита, обрабатывают ее графически и находят потенциал полуволны для каждой ступени на кривой. В методе осциллографической полярографии потенциалы пиков измеряют непосредственно вольтметром посредством калиброванной метки на экране электронно-лучевой трубки.

При графической обработке полярограмм величину $E_{1/2}$ находят методом касательных, как это показано на рис. 20. Наиболее точное определение потенциалов полуволн проводят расчетным

путем, используя уравнение полярографической волны Гейровского — Ильковича:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{i}{i_d - i},$$

где E — потенциал в любой точке полярограммы; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны; i — величина тока при потенциале E , i_d — величина предельного диффузионного тока.

Для нескольких точек на полярограмме при различных значениях потенциала E определяют величину диффузионного тока i , рассчитывают отношение $i/(i_d - i)$ и его логарифм. При потенциале полуволны, когда $i = i_d/2$, отношение $i/(i_d - i) = 1$, а логарифм этого

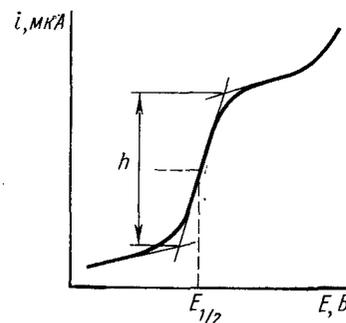


Рис. 20. Нахождение потенциала полуволны ($E_{1/2}$) по полярограмме

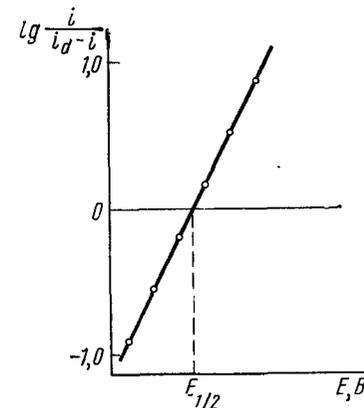


Рис. 21. Графическое определение потенциала полуволны

отношения равен нулю. Кривая, построенная в координатах $\lg \frac{i}{i_d - i} - E$, отсекает на оси потенциалов отрезок, соответствующий величине $E_{1/2}$ (рис. 21).

Найденные значения потенциалов полуволн сравнивают с табличными данными для определяемых ионов. Следует иметь в виду, что величина $E_{1/2}$ зависит от электрода сравнения. Если электрод сравнения, используемый при измерениях, не был строго стандартизован, величина $E_{1/2}$ не является точной и может не соответствовать табличному значению. В этом случае можно воспользоваться методом сравнения: зарегистрировав полярограмму анализируемого раствора, добавляют к нему более концентрированный раствор, содержащий предполагаемый ион. Увеличение высоты волны при том же значении $E_{1/2}$ свидетельствует об идентичности ионов.

Число волн на полярограмме может быть большим, чем число восстанавливаемых ионов вследствие ступенчатого процесса восстановления некоторых многозарядных ионов. Например, при вос-

становлении роданидного комплекса меди на полярограмме наблюдаются две ступени, соответствующие восстановлению $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ($E_{1/2} = -0,02 \text{ В}$) и $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ ($E_{1/2} = -0,39 \text{ В}$).

§ 5. Техника безопасности при работе с ртутными электродами

Металлическая ртуть — яд, и поэтому при работе с ней необходимо строго соблюдать правила техники безопасности. Особенно ядовиты ее пары, поэтому все работы по полярографии с использованием ртутных электродов должны проводиться в помещении со специально оборудованным вентиляционным устройством. Штатив с электролитической ячейкой следует установить в специальную юквету и поместить в вытяжной шкаф. Столы и пол в помещении, где проводятся работы с ртутью, должны быть покрыты линолеумом или другим подобным материалом с герметично заделанными швами.

При случайном разбрызгивании ртути необходимо немедленно собрать ее специальными амальгамированными пластинками, после чего загрязненную поверхность обработать 20%-ным раствором FeCl_3 .

Отработанную ртуть необходимо сливать в толстостенную стеклянную или фарфоровую посуду и хранить под слоем воды в вытяжном шкафу.

Растворы, содержащие ртуть, категорически запрещается выливать в канализацию!

§ 6. Полярографический качественный анализ смеси некоторых катионов и анионов

Несмотря на широкое использование полярографии в качественном анализе, систематический ход анализа смеси катионов и анионов для этого метода полностью не разработан. Тем не менее полярографический метод успешно применяется для определения целого ряда смесей ионов без их предварительного разделения.

Полярографический анализ смеси Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Mn^{2+} -ионов в растворе. Определение проводят на фоне аммиачного буферного раствора. Известно, что Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -ионы образуют аммиачные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Mn^{2+} -ионы при этом удерживаются в растворе в присутствии NH_4Cl . Различие потенциалов полуволн указанных ионов делает возможным их обнаружение в смеси без предварительного разделения.

Ионы	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Mn^{2+}
$E_{1/2}$, В, 1-я ступень	-0,24	-0,81	-1,36	-1,65
2-я ступень	-0,50			

Для проведения анализа к 10 мл примерно $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора относительно каждого из определяемых ионов прибавляют 40 мл

аммиачного буферного раствора (1 М NH_3 и 1 М NH_4Cl), тщательно перемешивают, прибавляют 5 капель 0,1%-ного раствора желатины, в течение 15—20 мин пропускают ток водорода. Раствор анализируют на любой имеющейся в лаборатории полярографической установке с использованием ртутного капельного индикаторного электрода и насыщенного каломельного электрода сравнения.

Описанная методика может быть использована при анализе руд и сплавов цветных металлов с целью их разбраковки.

Полярографическое обнаружение Ni^{2+} и Co^{2+} -ионов в растворе их смеси. В водных растворах потенциалы полуволн Ni^{2+} и Co^{2+} -ионов близки и их обнаружение полярографическим методом без разделения невозможно. Использование роданида комплексобразователя позволяет полярографически идентифицировать эти ионы без предварительного их разделения.

Для проведения анализа к 10 мл анализируемого раствора ($\sim 10^{-3} \text{ М}$ относительно каждого из определяемых ионов) прибавляют 40 мл 0,1 н. раствора KCl и тщательно перемешивают, добавляют 5 капель 0,1%-ного раствора желатины, пропускают ток водорода в течение 20 мин и полярографируют с использованием ртутного капельного и насыщенного каломельного электродов. Значения потенциалов полуволн на фоне KCl —1,10 В и —1,20 В для Ni^{2+} - и Co^{2+} -соответственно.

Одновременно для анализа готовят второй раствор, такой же по содержанию никеля и кобальта. В качестве фона используют 0,1 М раствор KSCN и в тех же условиях снимают полярограмму. В присутствии кобальта и никеля на полярографической кривой четко фиксируются 2 волны с $E_{1/2} = -0,70 \text{ В}$ (Ni^{2+} -) и $E_{1/2} = -1,03 \text{ В}$ (Co^{2+} -).

Полярографическое обнаружение Ag^+ -, Cu^{2+} -, Cd^{2+} -ионов в смеси (метод переменноточковой полярографии). Одним из преимуществ переменноточковой полярографии при использовании платинового индикаторного электрода является большая разрешающая способность. Это дает возможность проводить обнаружение одновременно нескольких веществ при их совместном присутствии. Анализ раствора, содержащего Ag^+ -, Cu^{2+} - и Cd^{2+} -ионы, можно проводить на аммиачном фоне относительно донной ртути в качестве электрода сравнения. При этом регистрируются пики при следующих значениях потенциалов: —0,25 В (серебро), —0,50 В (медь), —0,85 В (кадмий). Следует иметь в виду, что в случае присутствия лишь одного из катионов потенциалы пиков на полярограммах могут иметь несколько другие значения. Поэтому рекомендуется анализ проводить с участием «свидетеля».

Готовят $\sim 10^{-4} \text{ М}$ раствор относительно каждого из определяемых ионов на фоне аммиачного буферного раствора (1 М NH_3 и 1 М NH_4Cl). Указанный раствор переносят в электролизер и полярографируют с использованием микродискового платинового электрода (рабочий электрод) и донной ртути. На переменноточковой полярограмме регистрируют три пика. Затем в этот же раствор

Условия полярографирования растворов электролитов гальванических ванн

Состав гальванической ванны	Определяемые ионы	Полярографический фон	Потенциал пика (В) относительно электрода	
			платинового	насыщенного каломельного
NiSO ₄ KCl H ₃ BO ₃	Ni ²⁺	0,1 н. раствор KCl	-2,36	-1,39
CuSO ₄ H ₂ SO ₄	Cu ²⁺	0,1 н. раствор H ₂ SO ₄	-0,88	-0,92
NaBiO ₃ HCl	Bi ³⁺	1,5 н. раствор HCl	-0,70	-1,10
CrO ₃ H ₂ SO ₄	CrO ₄ ²⁻	1 н. раствор KOH	-1,79	—
CdSO ₄ H ₃ BO ₃ KCl	Cd ²⁺	1 н. раствор KCl	-1,20	-0,90
CoSO ₄ H ₃ BO ₃ HCl	Co ²⁺	0,1 н. раствор KCl	—	-1,25
MnSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	Mn ²⁺	1 н. раствор KCl	-2,61	-1,28

в электролизере добавляют анализируемый раствор, повторно регистрируют полярограмму. Вывод о присутствии тех или иных ионов в анализируемом растворе делают на основании возрастания высоты пика при соответствующем потенциале. Например, после введения анализируемого раствора увеличились по высоте пики при потенциалах $-0,25$ и $-0,85$ В, в то время как пик при потенциале $-0,50$ В по высоте не изменился. Следовательно, в анализируемом растворе присутствовали Ag⁺- и Cd²⁺-ионы.

Обнаружение I⁻, Vg⁻ и Cl⁻-ионов методом переменноточковой полярографии. Определение галогенид-ионов полярографическим методом связано с их окислением на платиновой пластинке в кислой среде. При полярографировании раствора, содержащего одновременно три иона в присутствии 1 М раствора HClO₄, на переменноточковой полярограмме наблюдаются четыре пика: 0,12 и 0,56 В (I⁻-ионы), 0,45 В (Vg⁻-ионы), 1,10 В (Cl⁻-ионы).

Анализируемый раствор подкисляют 1 М раствором HClO₄ до pH 2 и полярографируют в переменноточковых условиях, используя платиновый индикаторный электрод и донную ртуть в качестве электрода сравнения. По потенциалам пиков делают вывод о присутствии галогенид-ионов в растворе.

Осциллополярографический метод контроля состава гальванических ванн. Метод осциллографической полярографии успешно используется при анализе состава электролитов гальванических ванн, а также состава так называемых омических контактов в полупроводниковой промышленности. Использование в качестве поляризуемого катода индиевого электрода, например, позволяет проводить аналитический контроль некоторых компонентов гальванических ванн меднения, кадмирования, никелирования, лужения и пр. Фоновый электролит в каждом отдельном случае должен быть примерно одного состава с электролитом гальванической ванны. В качестве электрода сравнения используется платиновая спираль или насыщенный каломельный электрод.

Для анализа отбирают пробу электролита соответствующей ванны, содержащую примерно 10⁻⁴ М определяемого вещества, вводят соответствующий фоновый электролит и подвергают осциллополярографическому анализу. По потенциалам пиков на осциллополярограмме судят о составе электролита.

В табл. 57 приведен состав электролитов некоторых ванн, а также условия полярографирования и потенциалы пиков относительно насыщенного каломельного электрода и платинового электрода сравнения.

Глава X

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД
КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА *

§ 1. Общие сведения о хроматографическом методе анализа

Хроматографический метод анализа, предложенный русским ученым М. С. Цветом в 1903 г., основан на избирательном поглощении отдельных компонентов анализируемой смеси различными адсорбентами. В простейшем виде он осуществляется путем прохождения потока смеси газов, паров, жидкостей через колонку, заполненную слоем зернистого сорбента. Этот метод является одним из важнейших физико-химических методов анализа; он приобрел большое значение в науке, промышленности и новой технике. Широко применяется он в аналитической химии для идентификации веществ, разделения сложных смесей на составляющие их компоненты, концентрирования веществ из очень разбавленных растворов, очистки веществ от посторонних примесей, а также для

* Подробнее см. Ольшева К. М. и др. Практикум по хроматографическому анализу. М., Высшая школа, 1970.

количественного анализа неорганических и органических веществ и т. д.

В настоящее время используется большое число разновидностей хроматографического метода анализа. Все хроматографические методы в качественном анализе осуществляются в колонке, на бумаге или на пластинках, покрытых тонким слоем соответствующих адсорбентов, на которых происходит разделение. Дополнительные возможности для качественного анализа открываются при использовании комбинированных методов: после разделения смеси веществ хроматографическим методом прибегают к нехроматографической идентификации его компонентов специфическими качественными реакциями или инструментальными методами.

Способы получения хроматограмм различны. Хроматограмма может быть *первичной*: хроматографируемый раствор пропускают (фильтруют) через колонку или наносят на специально подготовленную бумагу. По мере продвижения раствора происходит формирование хроматограммы. Для того чтобы зоны были более четко разграничены и не содержали посторонние ионы, первичную хроматограмму промывают растворителем, в котором были растворены разделяемые вещества.

Если первичная и промытая хроматограммы бесцветны, обнаружение ионов в хроматограмме достигается проявлением ее — обработкой раствором проявителя, дающего характерную окраску с отдельными компонентами смеси (*вторичная* хроматограмма).

Часто колонку или бумагу с содержащейся на них хроматограммой обрабатывают раствором вещества — вытеснителя, в результате чего происходит перемещение зон вниз по колонке или от центра к периферии на бумаге с постепенным вытеснением зон.

Газовая хроматография. В этом методе разделение веществ основано на различной сорбции их из подвижной фазы — газа — твердой неподвижной фазой, в качестве которой используется активное дисперсное твердое вещество (активированный уголь; силикагель, цеолиты и др.). Разделяемая смесь вводится в инертный газ-носитель и перемещается его потоком по колонке, заполненной адсорбентом. При этом происходит разделение компонентов вдоль колонки на отдельные зоны вследствие различий в сорбции. Если на выходе из колонки регистрировать время удержания компонентов (т. е. время, прошедшее от ввода пробы до момента выхода максимума пика) и сравнивать его с табличными данными, можно идентифицировать компоненты разделяемой смеси.

Газо-жидкостная хроматография. Разделение смеси на отдельные компоненты происходит в результате селективного распределения их между двумя несмешивающимися фазами — жидкой (неподвижной) и газовой (подвижной). Подвижной фазой является инертный газ-носитель, а неподвижной — жидкость, нанесенная в виде тонкой пленки на поверхность твердых зерен инертного твердого носителя или на стенки колонки.

Методы газовой и газо-жидкостной хроматографии предусматривают различие в температурах кипения разделяемых компонен-

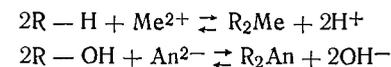
тов смеси. С этим связано их ограниченное использование в качественном анализе неорганических веществ, поскольку большинство неорганических соединений характеризуется низкой летучестью, а хроматографирование их часто возможно лишь при температурах, превышающих 1000°С. Число соединений металлов, летучих при низких температурах, мало. Это галогениды, алкоголяты, карбонилы, гидриды, хелаты.

Жидкостная (или жидкость-жидкостная) хроматография. В этом методе разделение веществ обусловлено различием адсорбционных свойств отдельных компонентов анализируемой смеси, растворенных в жидкой подвижной фазе по отношению к неподвижной фазе (также жидкой), нанесенной на инертный носитель. Примеры использования жидкостной хроматографии в качественном анализе см. § 9—11.

Ионообменная и распределительная хроматография. Эти методы получили наибольшее применение в качественном неорганическом анализе. Простота выполнения, значительное сокращение времени, требуемого для выполнения анализа, высокая точность и т. п. выгодно отличают их от химических методов концентрирования и разделения.

§ 2. Использование ионообменной хроматографии в качественном анализе

Ионообменное хроматографическое разделение основано на обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Разделение происходит согласно следующим уравнениям:



где R — макромолекула, к которой присоединена активная группа.

В хроматографическом качественном анализе используют в качестве ионообменников как неорганические (пермутиты, окись алюминия, фосфат циркония и др.), так и органические (целлюлоза, сульфогли, синтетические высокомолекулярные вещества и др.) соединения. Наиболее широкое применение получили синтетические иониты — ионообменные смолы, являющиеся высокомолекулярными соединениями трехмерной структуры с зафиксированными ионами, придающими смоле свойства кислот или оснований (например, ионами водорода или гидроксила). В состав ионитов могут входить также другие катионы (катиониты) или анионы (аниониты).

Использование ионообменной хроматографии на бумаге основано на том, что некоторые сорта целлюлозы являются ионообменниками по карбоксильным и некоторым гидроксильным группам. Кроме того, бумага может быть пропитана химическими реагентами, обладающими ионогенными группами, способными вступать

в различные реакции обмена с ионами хроматографируемого раствора.

Часто процессы на ионообменниках осложнены реакциями комплексообразования, осаждения, в которых принимают участие ионные группы ионообменника и ионы хроматографируемого раствора. Кроме того, ионообменники, имея хорошо развитую поверхность, в процессе разделения выступают в роли сорбента: вследствие различной сорбируемости на данном сорбенте разделяемые ионы располагаются на нем в определенном порядке, образуя четко разграниченные зоны на хроматограмме.

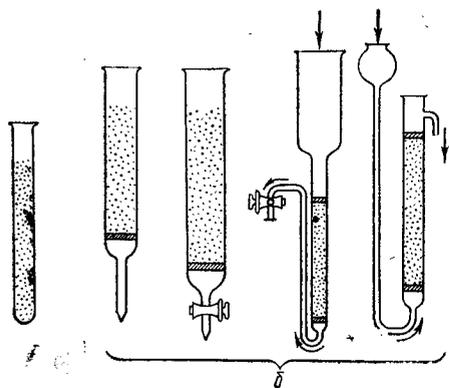
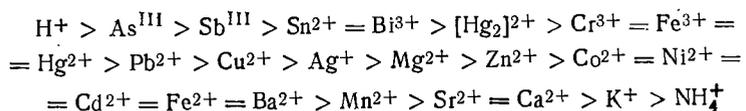


Рис. 22. Хроматографические колонки, применяемые в ионообменной хроматографии:

а — для качественного анализа индивидуальных веществ; б — для разделения ионов

Значительный вклад в развитие такой хроматографии внесли работы К. М. Ольшановой. Установление сорбционного ряда на Al_2O_3 дало возможность К. М. Ольшановой с сотрудниками разработать бессерводородный метод качественного анализа, основанный на разделении веществ с учетом их сорбируемости на сорбенте. Следует иметь в виду, что избирательная сорбируемость зависит от природы сорбента, хроматографируемых веществ, растворителя и т. п. Например, в работах Ольшановой приводится следующий сорбционный ряд катионов на окиси алюминия:



Хроматографическая колонка. Разделение ионов методом ионообменной хроматографии проводят на хроматографической колонке. Колонка из стекла или металла (стали, латуни, алюминия) для обычного анализа имеет длину 100—120 мм и внешний диаметр 10—12 мм, для микроанализа — длину 10—20 мм и внутренний диаметр 1—2 мм. Нижний конец колонки заполнен тонким слоем стеклянной ваты и заканчивается краном. Колонка плотно заполнена сорбентом. Применяемые в ионообменной хроматографии типы хроматографических колонок показаны на рис. 22.

Используемые в колонках сорбенты требуют предварительной обработки и очистки. Для этого ионит заливают насыщенным раствором хлорида натрия и выдерживают под раствором в течение 24 ч. Затем раствор удаляют, набухший ионит отмывают водой

и переносят в колонку, в которую предварительно на $1/3$ ее объема наливают воду, чтобы исключить попадание пузырьков воздуха между зернами ионита (над слоем ионита все время должна быть жидкость).

Для удаления из ионита примеси железа (III) сорбенты промывают 2 н. раствором HCl до тех пор, пока проба на присутствие Fe^{3+} -ионов (см. гл. III, § 3) перестанет давать положительный результат. Затем сорбент промывают дистиллированной водой не менее трех раз; промывание заканчивают, когда промывные воды перестанут давать кислую реакцию (проба с индикатором).

Очищенный ионит перед анализом следует перевести в необходимую ионогенную форму: чаще всего это Н-форма для катионитов и Cl^- или OH^- -форма для анионитов. Для этого колонку промывают 2 н. раствором HCl . Кислота поступает в колонку через нижний тубус из склянки, расположенной выше колонки. Скорость протекания примерно 10 мл/мин. Обработку колонки заканчивают, когда концентрация кислоты, вытекающей из колонки, будет равна концентрации исходной кислоты. После этого колонку промывают дистиллированной водой. Полноту отмывания ионита от кислоты проверяют по индикатору. Для перевода анионита в OH^- -форму колонку аналогичным образом обрабатывают 2 н. раствором $NaOH$.

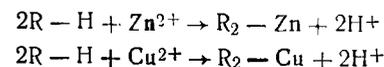
После проведения анализа ионит регенерируют таким же образом.

Техника выполнения ионообменного хроматографического анализа. Анализируемый раствор смеси веществ пропускают через хроматографическую колонку со скоростью 1—5 мл/мин, собирая фильтрат в колбу. Колонку многократно промывают дистиллированной водой, затем через нее пропускают элюирующий раствор (элюент), вымывающий ионы из ионита колонки в фильтрат, вытекающий из колонки (элюат). Во время работы необходимо внимательно следить за тем, чтобы ионит все время находился под слоем жидкости. Для этого должным образом регулируют скорость подачи раствора на колонку и вытекания фильтрата из колонки.

§ 3. Разделение некоторых катионов методом ионного обмена

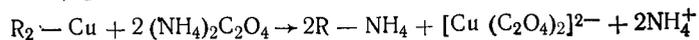
Разделение катионов цинка и меди. Для разделения катионов цинка и меди используется различная устойчивость их комплексных соединений с оксалатом: $pK_{[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}} = 3,0$; $pK_{[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}} = 7,4$.

Примерно 20 мл исследуемого раствора, содержащего соли цинка и меди, пропускают со скоростью 1—2 мл/мин через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в Н-форме:



Для извлечения ионов меди через катионит пропускают 50 мл 1 н. раствора оксалата аммония. Образуя более прочный оксалат-

ный комплекс, ионы меди проходят в фильтрат в виде $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, ионы цинка вследствие малой устойчивости комплекса $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ остаются связанными с катионитом:

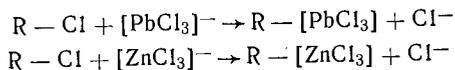


Полноту отделения ионов меди проверяют в капле фильтрата после ее подкисления 2 н. раствором HCl по реакции с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или с концентрированным раствором NH_3 (см. гл. II, § 4).

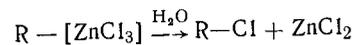
Для извлечения ионов цинка катионит промывают примерно 100 мл дистиллированной воды и обрабатывают 150 мл 2 н. раствора HCl . Фильтрат анализируют на присутствие ионов цинка соответствующей реакцией, как описано выше.

Разделение ионов свинца, меди и цинка. Разделение указанной смеси основано на способности ионов свинца и цинка образовывать комплексные анионы $[\text{PbCl}_3]^-$ и $[\text{ZnCl}_3]^-$ различной прочности с хлористоводородной кислотой. Для ионов меди образование комплексных анионов в данных условиях разделения не характерно.

Для разделения к ~ 50 мл анализируемого раствора приливают 150 мл 2 н. раствора HCl и смесь пропускают через хроматографическую колонку, заполненную анионитом ЭДЭ-10Ц в Cl^- форме. При этом ионы меди проходят в фильтрат, в то время как комплексные анионы свинца и цинка вступают в обменную реакцию с анионами ионообменника, задерживаясь на колонке:



В фильтрате ионы меди определяют характерными реакциями, как описано ранее (см. гл. II, § 4). Колонку промывают 100 мл дистиллированной воды. Ионы цинка переходят в раствор, где их обнаруживают характерными реакциями (см. гл. II, § 8):



Ионы свинца вымывают из колонки 200 мл горячей дистиллированной воды (80—90° С) и обнаруживают в фильтрате по образованию желтого осадка с растворами K_2CrO_4 или KI .

§ 4. Отделение катионов от анионов методом ионообменной хроматографии

Если в исследуемом растворе присутствуют катионы тяжелых металлов, мешающие обнаружению анионов, необходимо предварительно отделить катионы от анионов. Очень часто в этих целях вместо обычно применяемой содовой вытяжки используют метод ионообменной хроматографии, отличающийся многими преимуществами по сравнению с методом содовой вытяжки.

Исследуемый раствор с $\text{pH} \sim 1,5-2$ пропускают через колонку, заполненную катионитом СДВ-3 в H^+ форме, со скоростью 1—2 кап-

ли в секунду. При пропускании исследуемого раствора на ионообменнике удерживаются катионы металлов, тогда как анионы проходят в фильтрат в виде кислот. Колонку промывают водой до полного вымывания продуктов обмена (кислот). Промывание заканчивают, когда проба на индикатор метиловый оранжевый покажет желтую окраску. Элюат и промывные воды собирают в стакан, упаривают и открывают анионы известными способами.

Затем колонку промывают 15—20 мл 6 н. раствора хлористоводородной кислоты со скоростью протекания 1—2 капли в секунду и 40—50 мл воды, собирая элюат и промывные воды в стакан. В полученный раствор переходят катионы, ранее удерживаемые катионитом. Раствор выпаривают почти досуха и смачивают 1—2 каплями 6 н. раствора уксусной кислоты, затем разбавляют водой до 2 мл и приступают к систематическому анализу катионов (см. гл. III, IV).

§ 5. Хроматографический анализ смеси

K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} -ионов в присутствии PO_4^{3-} -ионов методом ионного обмена

Первый вариант *

Анализ смеси указанных катионов в присутствии фосфат-ионов основан на различном отношении $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MnNH_4PO_4 , MgNH_4PO_4 , FePO_4 , CrPO_4 , AlPO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ к избытку водного раствора аммиака. При обработке осадка фосфатов 25%-ным водным раствором NH_3 осадки $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяются с образованием комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, в то время как фосфаты катионов магния, бария, стронция, кальция, марганца, железа (III), хрома, алюминия остаются нерастворенными.

Предварительные испытания. В предварительных испытаниях определяют наличие NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} и PO_4^{3-} -ионов, как описано в гл. III, § 8.

Систематический ход анализа. Окисление Fe^{2+} -в Fe^{3+} -ионы. Окисляют Fe^{2+} -в Fe^{3+} -ионы действием концентрированного раствора азотной кислоты при нагревании. Если отсутствуют Fe^{3+} -ионы, то в исследуемый раствор необходимо добавить 2—3 капли раствора FeCl_3 .

Отделение фосфатов бария, стронция, кальция, магния, марганца, железа (III), хрома, алюминия. Исследуемый раствор обрабатывают избытком концентрированного водного раствора NH_3 .

* Метод разработан А. П. Крешковым и Е. Н. Саюшкиной.

Осадок 1
 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
 MgNH_4PO_4 , MnNH_4PO_4 , AlPO_4 , FePO_4 ,
 CrPO_4

Отделение PO_4^{3-} -ионов. Осадок 1 помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают 2 н. раствором хлористоводородной кислоты до полного растворения осадка. Избегая большого избытка кислоты, последнюю прибавляют по каплям. Полученный раствор слегка выпаривают и разбавляют 20—40 мл дистиллированной воды и со скоростью 4 мл/мин пропускают через колонку, заполненную катионитом СДВ-3 или КУ-2 в Н-форме. Промывают колонку дистиллированной водой до тех пор, пока промывные воды не дадут отрицательной реакции на PO_4^{3-} -ионы с молибденовой жидкостью.

Раствор 2
 H_2PO_4^- -ионы

Поглощенные ионитом в колонке катионы вымывают 50—100 мл 5%-ного раствора хлористоводородной кислоты, приливая кислоту малыми порциями. Промывание проводят со скоростью 5 мл/мин. Затем полученный раствор выпаривают досуха, остаток смачивают 1—2 каплями 1 М раствора азотной кислоты и растворяют в 5—10 мл дистиллированной воды.

Раствор 3
 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ,
 Ca^{2+} , Mg^{2+} -ионы

Отделение Mn^{2+} -ионов. К раствору 3 прибавляют 1 каплю концентрированного раствора HNO_3 и 5 мл раствора KBrO_3 .

Осадок 2
 H_2MnO_3

Раствор 4
 Fe^{3+} , Al^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ba^{2+} , Sr^{2+} ,
 Ca^{2+} , Mg^{2+} -ионы

Отделение ионов железа, алюминия, бария и хромат-ионов. Раствор 4 при нагревании обрабатывают раствором ацетата натрия.

Осадок 3
 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$,
 BaCrO_4

Раствор 5
 Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} -ионы (анализируют, как указано в гл. III, § 3)

В осадке 3 обнаруживают катионы алюминия и бария, как было указано выше (см. гл. III, § 3). Анализ раствора 1 проводят, как было показано в гл. II, III.

Схема систематического хода анализа смеси K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} -ионов в присутствии фосфат-ионов методом ионообменной хроматографии представлена в табл. 58.

Раствор 1
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, K^+ , Na^+ , NH_4^+ -ионы

Таблица 58

Схема систематического хода качественного анализа смеси NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} -ионов в присутствии фосфат-ионов методом ионообменной хроматографии. I вариант

Операции	Реактивы	Осадок 1	Раствор 1
Окисление Fe^{2+} -ионов в Fe^{3+} -ионы	HNO_3 при нагревании	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4 , AlPO_4 , FePO_4 , CrPO_4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, K^+ , Na^+ , NH_4^+ -ионы (гл. II, § 3, 4)
Отделение фосфатов бария, стронция, кальция, магния, марганца, железа (III), алюминия и хрома	25%-ный водный раствор NH_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		
Отделение PO_4^{3-} -ионов (осадок 1)	2 н. HCl + 40 мл H_2O 1) применение катионита СДВ-3 (осадок 1); 2) промывание катионита 5%-ным раствором HCl (раствор 2)	Раствор 2 H_2PO_4^- -ионы Раствор 3 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} -ионы	

Предварительные испытания на NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} -ионы (см. OAX, гл. IV, § 3, гл. VI, § 8, 9)

Операции	Реактивы	Осадок 2	Раствор 4	Раствор 5
Отделение Mn^{2+} -ионов (раствор 3)	$HNO_3 + KBgO_3$	Осадок 2 $\downarrow H_2MnPO_3$	Раствор 4 $Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+},$ Mg^{2+} -ионы	Раствор 5 $Sr^{2+}, Ca^{2+},$ Mg^{2+} -ионы
Отделение ионов железа, алюминия, бария и бихромат-ионов (раствор 4)	CH_3COONa (при нагревании)		Осадок 3 $Al(OH)_2CH_3COO,$ $Fe(OH)_2CH_3COO,$ $BaCrO_4$ (анализируют, как указано в гл. II, § 5)	Раствор 5 $Sr^{2+}, Ca^{2+},$ Mg^{2+} -ионы (анализируют, как указано в ОАХ, гл. V, § 8)

$NH_4^+, K^+, Na^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+},$
 $Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, PO_4^{3-}$ -ионы

Второй вариант

Используя в качестве ионообменника анионит ЭДЭ-10П в Cl-форме, можно отделить фосфат-ионы от смеси катионов. Разделение проводят из солянокислой среды. Фильтрат после отделения PO_4^{3-} -ионов анализируют согласно одной из описанных ранее схем систематического хода анализа (см. гл. II, III).

Отделение PO_4^{3-} -ионов. 10—15 мл исследуемого раствора, предварительно подкисленного 2 н. раствором HCl, пропускают через колонку с анионитом со скоростью 2 мл/мин. Анионит промывают 200 мл дистиллированной воды. Полноту промывания проверяют на присутствие Fe (III) реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$ в нескольких каплях фильтрата, помещенных на часовое стекло. Фильтрат и промывные воды объединяют и упаривают до объема 20 мл и анализируют на присутствие катионов.

Фосфат-ионы удаляют с анионита промыванием примерно 100 мл 2 н. раствора HCl со скоростью 4—5 мл/мин. Фильтрат анализируют на присутствие PO_4^{3-} -ионов, как описано в гл. VIII. При удалении фосфат-ионов происходит одновременно регенерация анионита в Cl-форму.

§ 6. Разделение и обнаружение смеси катионов всех аналитических групп методом ионообменной хроматографии

При проведении систематического хода анализа смеси катионов методом ионообменной хроматографии принимается следующее деление катионов на аналитические группы: I аналитическая группа — K^+, Na^+, NH_4^+ и Mg^{2+} -ионы; II аналитическая группа — Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+} -ионы; III аналитическая группа — Fe^{3+}, Co^{2+} и Zn^{2+} -ионы, образующие первую подгруппу, и $Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}$ и Ni^{2+} -ионы, образующие вторую подгруппу; IV аналитическая группа — $Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{IV}$ и Sb^{V} -ионы; V аналитическая группа — Ag^+, Pb^{2+} и $[Hg_2]^{2+}$ -ионы.

Разделение катионов основано на склонности ионов кобальта, железа (III), цинка, меди, кадмия, висмута, олова, сурьмы, ртути (II) образовывать хлоридные комплексы, взаимодействующие с анионитом в Cl-форме, и способности катионов алюминия, марганца, хрома, никеля осаждаться в виде гидроксидов на анионите в OH-форме*.

Для разделения используется сильно основной анионит АВ-17×8 (с 8% дивинилбензола).

Предварительные испытания. В предварительных испытаниях обнаруживают NH_4^+, Fe^{2+} и Fe^{3+} -ионы так, как описано в гл. III, § 8.

* Бойко В. Ф., Залевская Т. Л., Магусевич Л. А. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1974, т. 27, № 7, с. 977—981.

Систематический ход анализа. 1. Отделение хлоридов катионов V аналитической группы. Операции осаждения, отделения и обнаружения катионов проводятся так же, как описано ранее (см. гл. III, § 7).

Осадок 1
Hg₂Cl₂, AgCl, PbCl₂

Раствор 1
NH₄⁺-, K⁺-, Na⁺-, Mg²⁺-, Ba²⁺-, Sr²⁺-,
Ca²⁺-, Co²⁺-, Ni²⁺-, Fe²⁺-, Fe³⁺-, Al³⁺-,
Mn²⁺-, Zn²⁺-, Cr³⁺-, Cu²⁺-, Cd²⁺-,
Hg²⁺-, Bi³⁺-, Sn²⁺-, Sn^{IV}-, Sb^V-ионы

2. Обнаружение сурьмы и олова. Обнаружение катионов сурьмы и олова проводится в солянокислом растворе 1 после отделения осадков хлоридов катионов V аналитической группы.

Обнаружение сурьмы. К 2—3 каплям раствора 1 добавляют 5 капель 12 н. раствора хлористоводородной кислоты, 1 каплю 2 н. раствора KNO₂ или NaNO₂ и обнаруживают сурьму реакцией с красителем метиловым фиолетовым по образованию тонкой суспензии фиолетового цвета.

Обнаружение олова. К 4—5 каплям раствора 1 добавляют 3—4 капли 3%-ного раствора H₂O₂ для окисления Sn²⁺ в Sn^{IV}. Избыток H₂O₂ удаляют кипячением. Олово (IV) обнаруживают по образованию малорастворимого осадка с купферроном.

3. Отделение катионов 1-й подгруппы III группы и IV группы. 3 мл раствора 1 смешивают с 6 мл 12 н. раствора HCl (раствор должен получиться 8 н. по HCl). После такой обработки анализируемая смесь (раствор 2) может содержать следующие ионы:

Раствор 2
NH₄⁺-, K⁺-, Na⁺-, Mg²⁺-, Ba²⁺-, Sr²⁺-,
Ca²⁺-, Al³⁺-, Ni²⁺-, Cr³⁺-, Mn²⁺-,
[ZnCl₃]⁻-, [CoCl₃]⁻-, [FeCl₃]⁻-, [FeCl₄]⁻-,
[CdCl₄]²⁻-, [CuCl₃]⁻-, [BiCl₄]⁻-,
[SnCl₃]⁻-, [SnCl₆]²⁻-, [HgCl₄]²⁻-,
[SbCl₆]⁻-ионы

Раствор 2 со скоростью 0,5 мл/мин пропускают через хроматографическую колонку, заполненную анионитом в Cl-форме, предварительно промытую 10 мл 8 н. раствора HCl. На анионите задерживаются ионы, введенные в колонку в виде хлоридных комплексов (катионы 1-й подгруппы III аналитической группы и катионы IV аналитической группы), остальные ионы переходят в фильтрат (раствор 3).

Анионит
[ZnCl₃]⁻-, [CoCl₃]⁻-, [FeCl₃]⁻-,
[FeCl₄]⁻-, [CdCl₄]²⁻-, [CuCl₃]⁻-,
[BiCl₄]⁻-, [SnCl₃]⁻-, [SnCl₆]²⁻-,
[SbCl₆]⁻-, [HgCl₄]²⁻-ионы

Раствор 3
NH₄⁺-, K⁺-, Na⁺-, Mg²⁺-, Ba²⁺-, Sr²⁺-,
Ca²⁺-, Al³⁺-, Cr³⁺-, Mn²⁺-, Ni²⁺-ионы

Колонку промывают 10 мл 8 н. раствора HCl. Анализ ионов, сконцентрированных на анионите, проводят ступенчатым элюированием со скоростью 1 мл/мин.

Отделение Co²⁺-ионов. Элюирование ионов кобальта на анионите проводят 15 мл 4 н. раствора HCl.

Анионит
[ZnCl₃]⁻-, [FeCl₃]⁻-, [FeCl₄]⁻-,
[CdCl₄]²⁻-, [CuCl₃]⁻-, [BiCl₄]⁻-,
[SnCl₃]⁻-, [SnCl₆]²⁻-, [SbCl₆]⁻-,
[HgCl₄]²⁻-ионы

Раствор 4
Co²⁺-ионы

Co²⁺-ионы обнаруживают в растворе 4 по появлению синего окрашивания с кристаллическим NH₄SCN.

Отделение Cu²⁺-ионов. Элюирование ионов меди проводят 15 мл 2,5 н. раствора HCl.

Анионит
[ZnCl₃]⁻-, [FeCl₃]⁻-, [FeCl₄]⁻-,
[CdCl₄]²⁻-, [BiCl₄]⁻-, [SnCl₃]⁻-,
[SnCl₆]²⁻-, [SbCl₆]⁻-, [HgCl₄]²⁻-ионы

Раствор 5
Cu²⁺-ионы

Cu²⁺-ионы обнаруживают в растворе 5 по появлению синего окрашивания при добавлении концентрированного раствора NH₃.

Отделение Fe²⁺-, Fe³⁺-, Sn²⁺- и Sn^{IV}-ионов. Элюирование ионов железа и олова проводят 20 мл 0,5 н. раствора HCl.

Анионит
[ZnCl₃]⁻-, [CdCl₄]²⁻-, [BiCl₃]⁻-,
[SbCl₆]⁻-, [HgCl₄]²⁻-ионы

Раствор 6
Fe²⁺-, Fe³⁺-, Sn²⁺-, Sn^{IV}-ионы

Раствор 6 анализируют на присутствие Fe²⁺-, Fe³⁺-, Sn²⁺- и Sn^{IV}-ионов, как описано в гл. III, § 3, 6.

Отделение Cd²⁺-ионов. Элюирование ионов кадмия проводят 15 мл 0,25 н. раствора HCl.

Анионит
[ZnCl₃]⁻-, [BiCl₄]⁻-, [SbCl₆]⁻-,
[HgCl₄]²⁻-ионы

Раствор 7
Cd²⁺-ионы

Cd²⁺-ионы обнаруживают в растворе 7 по реакции с H₂S: в присутствии кадмия выпадает желтый осадок сульфида кадмия.

Отделение Zn²⁺-ионов. Элюирование ионов цинка проводят 20 мл 0,02 н. раствора HCl.

Анионит
[BiCl₄]⁻-, [SbCl₆]⁻-, [HgCl₄]²⁻-ионы

Раствор 8
Zn²⁺-ионы

Zn²⁺-ионы в растворе 8 обнаруживают по образованию белого осадка при добавлении (NH₄)₂[Hg(SCN)₄].

Отделение Sb^V-ионов. Элюирование ионов сурьмы проводят дистиллированной водой, промывая ею колонку до слабокислой реакции. После этого колонку промывают 20 мл 2 н. раствора NaOH. В элюат переходят ионы сурьмы.

Анионит
Bi(OH)₃, HgO

Раствор 9
SbO₃⁻-ионы

Раствор 9 анализируют на присутствие Sb^V-ионов одной из описанных ранее реакций (см. гл. II, § 8).

Отделение V^{3+} - и Hg^{2+} -ионов. Элюирование ионов висмута и ртути проводят промыванием колонки 30 мл дистиллированной воды и последующей обработкой 30 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . В элюат переходят ионы висмута и ртути.

Раствор 10
 V^{3+} -, Hg^{2+} -ионы

V^{3+} - и Hg^{2+} -ионы в растворе 10 обнаруживают, как указывалось в гл. III, § 3, 4.

4. Отделение 2-й подгруппы III аналитической группы. К раствору 3 добавляют NaOH до pH 3,0—3,5, после чего вводят этот раствор в колонку с анионитом в OH -форме. При таком значении pH на сильноосновном анионите осаждаются гидроксиды алюминия, никеля, марганца, хрома. Все остальные ионы из раствора 3 переходят в фильтрат (раствор 11).

Анионит	Раствор 11
$\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$	NH_4^+ -, K^+ -, Na^+ -, Mg^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -ионы

Анионит промывают 20 мл дистиллированной воды и ступенчатым элюированием проводят вытеснение ионов из колонки.

Отделение Al^{3+} -ионов. Элюирование ионов алюминия проводят 20 мл 1 н. раствора NaOH .

Анионит	Раствор 12
$\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$	AlO_2^- -ионы

В растворе 12 ионы алюминия обнаруживают по реакции с ализарином (см. гл. II, § 8).

Отделение Ni^{2+} -ионов. Элюирование ионов никеля проводят промыванием колонки дистиллированной водой и последующей обработкой 20 мл 3,5 н. раствора NH_3 .

Анионит	Раствор 13
$\downarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ионы

Ni^{2+} -ионы в растворе 13 обнаруживают по реакции с диметилглиоксимом: в аммиачной среде в присутствии ионов никеля образуется розово-красный осадок.

Отделение Mn^{2+} - и Cr^{3+} -ионов. Элюирование ионов марганца и хрома проводят промыванием колонки дистиллированной водой и обработкой ее 20 мл 2 н. раствора HCl . В элюат переходят Mn^{2+} и Cr^{3+} -ионы.

Раствор 14
Mn^{2+} -, Cr^{3+} -ионы

Mn^{2+} - и Cr^{3+} -ионы в растворе 14 обнаруживают по реакциям, описанным ранее (см. гл. III, § 3).

5. Осаждение катионов II аналитической группы. В растворе 11 с помощью аммиачного буферного раствора создают pH 9,25

и осаждают катионы II аналитической группы раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Осадок 2
$\downarrow \text{BaCO}_3$, SrCO_3 , CaCO_3

Раствор 15
NH_4^+ -, K^+ -, Na^+ -, Mg^{2+} -ионы

Далее анализ карбонатов катионов II аналитической группы проводят по методике, описанной ранее (см. гл. III, § 3).

6. Анализ катионов I аналитической группы проводят из раствора 15 после удаления солей аммония, как указывалось в гл. III, § 2.

Схема систематического хода качественного анализа катионов всех аналитических групп с использованием ионообменной хроматографии представлена в табл. 59.

§ 7. Качественный анализ смесей катионов методом бумажной хроматографии *

В отличие от ионообменной хроматографии, выполняемой в специальных колонках, бумажная хроматография проводится с применением хроматографирующей бумаги.

Приготовление хроматографирующей бумаги. Фильтр «синяя лента» пропитывают раствором алюмината натрия. Для приготовления раствора алюмината натрия металлический алюминий растворяют в 4 н. растворе гидроксида щелочного металла в соотношении алюминий:гидроксид=1:1,2. Полученный раствор разбавляют водой до содержания в нем безводной окиси алюминия ~2,5%. Этим раствором пропитывают фильтровальную бумагу «синяя лента» и выдерживают ее на воздухе в течение недели.

Получение бумажных хроматограмм. Каплю исследуемого раствора наносят на хроматографирующую бумагу и дают ей впитаться, после чего на бумагу наносят каплю воды для промывания и расширения зон: образуется первичная хроматограмма. Первичную хроматограмму высушивают на воздухе и по цветным зонам фиксируют наличие тех или иных ионов. Для обнаружения бесцветных ионов первичную хроматограмму проявляют селективными реактивами, внося по 1—5 капель их раствора в центр хроматограммы. При этом избегают прибавления избытка реактива.

Хроматографическое обнаружение ионов в растворе смеси катионов IV аналитической группы ($[\text{Hg}_2]^{2+}$ -, Hg^{2+} -, V^{3+} -, Pb^{2+} -, Ag^+ -, Cd^{2+} -ионы). При нанесении капли исследуемого раствора смеси катионов четвертой аналитической группы на хроматографирующую бумагу образуется первичная хроматограмма, состоящая из четырех зон. Центр хроматограммы бесцветен, но окружен зоной белого цвета, соответствующей соединениям висмута. За ним следует зона, окрашенная в ярко-красный цвет; она соответствует

* Подробнее см. Ольшанова К. М. и др. Практикум по хроматографическому анализу. М., Высшая школа, 1970.

Схема систематического хода качественного анализа смеси катионов всех

Операции	Реактивы	Катионы I, II, III,		
Отделение хлоридов катионов V аналитической группы	2 н. HCl	Осадок 1 Hg ₂ Cl ₂ , PbCl ₂ , AgCl	NH ₄ ⁺ -, K ⁺ -, Na ⁺ -, Mg ²⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Bi ³⁺ -, Sn ²⁺ -, Sn ^{IV} -	
Перевод катионов I-й подгруппы III аналитической группы и катионов IV аналитической группы в хлоридные комплексы (раствор 1)	12 н. HCl		NH ₄ ⁺ -, K ⁺ -, Na ⁺ -, Mg ²⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, [CuCl ₃] ⁻ -, [BiCl ₄] ⁻ -, [SnCl ₃] ⁻ -,	
Отделение катионов I-й подгруппы III аналитической группы и IV аналитической группы (раствор 2)	Анионит в Cl-форме		Анионит [CdCl ₄] ²⁻ -, [FeCl ₃] ⁻ -, [FeCl ₄] ⁻ -, [CuCl ₃] ⁻ -, [BiCl ₄] ⁻ -, [SnCl ₃] ⁻ -,	
Отделение Co ²⁺ -ионов	4 н. HCl		Анионит [FeCl ₃] ⁻ -, [FeCl ₄] ⁻ -, [ZnCl ₃] ⁻ -, [CdCl ₄] ²⁻ -, [SnCl ₃] ⁻ -, [SnCl ₆] ²⁻ -, [SbCl ₆] ²⁻ -,	
Отделение Cu ²⁺ -ионов	2,5 н. HCl		Анионит [FeCl ₃] ⁻ -, [FeCl ₄] ⁻ -, [ZnCl ₃] ⁻ -, [CdCl ₄] ²⁻ -, [BiCl ₄] ⁻ -, [SnCl ₃] ⁻ -, [SnCl ₆] ²⁻ -, [SbCl ₆] ⁻ -, [HgCl ₄] ²⁻ -ионы	
Отделение Fe ²⁺ -, Fe ³⁺ -, Sn ²⁺ - и Sn ^{IV} -ионов	0,5 н. HCl		Анионит [ZnCl ₃] ⁻ -, [CdCl ₄] ²⁻ -, [BiCl ₄] ⁻ -, [SbCl ₆] ⁻ -, [HgCl ₄] ²⁻ -ионы	
Отделение Cd ²⁺ -ионов	0,25 н. HCl		Анионит [ZnCl ₃] ⁻ -, [BiCl ₄] ⁻ -, [SbCl ₆] ⁻ -, [HgCl ₄] ²⁻ -ионы	Раствор 7 Cd ²⁺ -ионы

аналитических групп с использованием ионообменной хроматографии

IV, V аналитических групп	
Раствор 1 Ca ²⁺ -, Co ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Fe ³⁺ -, Fe ²⁺ -, Al ³⁺ -, Mn ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Cr ³⁺ -, Cu ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Hg ²⁺ -, Sb ^V -ионы	
Раствор 2 Ca ²⁺ -, Al ³⁺ -, Ni ²⁺ -, Cr ³⁺ -, Mn ²⁺ -, [ZnCl ₃] ⁻ -, [CoCl ₃] ⁻ -, [FeCl ₃] ⁻ -, [FeCl ₄] ⁻ -, [CdCl ₄] ²⁻ -, [SnCl ₆] ²⁻ -, [SbCl ₆] ⁻ -, [HgCl ₄] ²⁻ -ионы	
[ZnCl ₃] ⁻ -, [CoCl ₃] ⁻ -, [SnCl ₆] ²⁻ -, [SbCl ₆] ²⁻ -, [HgCl ₄] ²⁻ -ионы	Раствор 3 NH ₄ ⁺ -, K ⁺ -, Na ⁺ -, Mg ²⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -, Al ³⁺ -, Cr ³⁺ -, Ni ²⁺ -, Mn ²⁺ -ионы
[CuCl ₃] ⁻ -, [BiCl ₄] ⁻ -, [HgCl ₄] ²⁻ -ионы	Раствор 4 Co ²⁺ -ионы
	Раствор 5 Cu ²⁺ -ионы
Раствор 6 Fe ²⁺ -, Fe ³⁺ -, Sn ²⁺ -, Sn ^{IV} -, -ионы	

соединениям ртути (II). За этой зоной расположена бесцветная зона, соответствующая соединениям свинца, потом голубая зона, соответствующая соединениям меди (II).

Обнаружение $[Hg_2]^{2+}$ -ионов. Для обнаружения $[Hg_2]^{2+}$ -ионов в центр первичной хроматограммы наносят раствор тиомочевины. Образуется две зоны: в центре желтая зона — соединения висмута — окруженная серо-зеленой зоной — соединения ртути (I).

Обнаружение Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} -ионов. При нанесении на первичную хроматограмму раствора иодида калия в месте его соприкосновения с зоной свинца образуется ярко-желтая окраска, с зоной висмута — черное пятно (при дальнейшем прибавлении иодида калия, переходящее в светло-желтое), с зоной соединений ртути (II) — ярко-красная окраска.

Обнаружение Ag^+ -ионов. Первичную хроматограмму обрабатывают 2 н. раствором гидроксида натрия. В случае присутствия Ag^+ -ионов за голубой зоной соединений меди образуется узкая серая полоса.

Обнаружение Cd^{2+} -ионов. Первичную хроматограмму обрабатывают сероводородом или сероводородной водой. В случае присутствия Cd^{2+} -ионов по краям центрального черного пятна образуется желтая окраска.

§ 8. Использование распределительной хроматографии в качественном анализе

Распределительная хроматография на бумаге. Наибольшее распространение получил метод бумажной распределительной хроматографии. В этом варианте распределительной хроматографии в качестве неподвижного инертного носителя используют фильтровальную бумагу, неподвижной фазой служит дистиллированная вода. Компоненты разделяемой смеси при обработке хроматограммы на бумаге растворителем, образующим подвижную фазу, перемещаются с различной скоростью по капиллярам бумаги. Благодаря этому они разделяются, концентрируясь в различных участках бумажного листа. Смещение зоны, содержащей определенный компонент смеси (рис. 23), характеризуется коэффициентом разделения

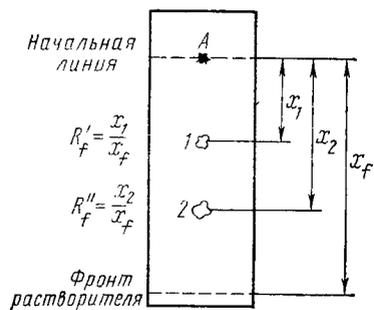


Рис. 23. Определение коэффициента R_f компонентов смеси на бумажной хроматограмме:

A — точка нанесения пробы; x_1 , x_2 , x_f — смещение первого (1) и второго (2) компонентов и растворителя соответственно

$$R_f = \frac{x}{x_f},$$

где x — величина смещения зоны вещества; x_f — смещение фронта растворителя.

Величина R_f — характеризует возможность разделения веществ в смеси: чем больше R_f разделяемых веществ, тем лучше проходит процесс разделения.

В зависимости от способа перемещения подвижного растворителя распределительная хроматография на бумаге может быть восходящей, нисходящей и круговой. Благодаря простоте наибольшее распространение получила в качественном анализе круговая распределительная хроматография. Для получения такого вида хроматограмм используется обычная фильтровальная бумага, ватман или специальная хроматографическая бумага, выпускаемая в нашей стране под номерами 1, 2, 3 и 4. Фильтровальная бумага нарезается в виде круга, диаметр которого должен быть на 2—3 см больше диаметра камеры. В качестве камеры может быть использован эксикатор или чашка Петри. На расстоянии 2—1 см от центра бумаги по кругу наносят хроматографируемый раствор. Бумагу подсушивают и помещают в камеру. К центру круга с помощью «фитиля» из такой же бумаги подводят растворитель. После перемещения растворителя до края бумаги ее вынимают из камеры, высушивают и проявляют. Разделяемые вещества расположены на хроматограмме в виде концентрических зон.

Если компоненты разделяемой смеси окрашены, то зоны также окрашены. В случае, если зоны бесцветны, их проявляют, опрыскивая реагентом-проявителем, образующим с адсорбированными веществами окрашенные зоны в результате специфических цветных реакций.

Если подбор специфических реагентов-проявителей затруднен, пользуются «способом свидетелей», основанным на независимости величины R_f от присутствующих примесей. На широкую полосу фильтровальной бумаги на некотором расстоянии друг от друга наносят каплю анализируемого раствора и каплю «раствора-свидетеля», содержащего вещества, присутствие которых предполагается в анализируемой смеси. Визуально сопоставляют положение пятен (расстояния смещения пятен от начального положения) известного вещества-свидетеля с положением пятен в анализируемой смеси.

Существует также метод качественного анализа, основанный на расчете величин R_f компонентов смеси после их разделения и сопоставлении их с коэффициентами R_f для индивидуальных веществ, рассчитанных для этих же условий (размер и форма камеры, сорт бумаги, состав растворителя, температура, продолжительность и пр.).

Распределительная хроматография в тонких слоях. Структура и свойства бумаги оказывают существенное влияние на процесс разделения. Использование тонких слоев различных материалов (волокно, целлюлоза, Al_2O_3 , силикагель, ионообменные смолы и пр.) устраняет этот недостаток. В методе тонкослойной распределительной хроматографии принцип разделения тот же, что и в бумажной, — подвижная фаза движется сквозь неподвижную в тонком слое, разделяемые компоненты перемещаются с подвижной фазой вдоль движущегося потока с различной скоростью, образуя раздельные зоны.

§ 9. Разделение и качественный анализ смесей катионов методом восходящей распределительной хроматографии на бумаге

1. Анализ смеси Bi^{3+} -, Co^{2+} - и Ni^{2+} -ионов. На полоску фильтровальной бумаги длиной примерно 30 см и шириной 3 см наносят каплю раствора анализируемой смеси на расстоянии 1,5—2 см от узкого края. Пятна подсушивают. Бумагу опускают в стеклянный цилиндр, содержащий смесь бутилового спирта с концентрированным раствором хлористоводородной кислоты (4 : 1), пятнами вниз, так чтобы пятна не касались растворителя. Цилиндр выдерживают под стеклянным колпаком до продвижения растворителя на 25 см (2—4 часа). Затем бумагу высушивают и из пульверизатора опрыскивают пятно раствором реактива-проявителя.

Обнаружение Ni^{2+} -ионов. Пятно опрыскивают 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} -ионов оно окрашивается в красный цвет.

Обнаружение Co^{2+} -ионов. Пятно опрыскивают насыщенным спиртовым раствором NH_4SCN . Появление голубой окраски свидетельствует о присутствии Co^{2+} -ионов.

Обнаружение Bi^{3+} -ионов. Пятно опрыскивают 10%-ным раствором KI . В присутствии соединений висмута появляется буро-желто-оранжевая окраска.

2. Анализ смеси Cu^{2+} - и Cd^{2+} -ионов. Разделение смеси, содержащей Cu^{2+} - и Cd^{2+} -ионы, проводят так, как и предыдущей смеси.

Обнаружение Cu^{2+} - и Cd^{2+} -ионов. Пятно на бумаге проявляют, опрыскивая его раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Если в верхней части хроматограммы появляется желтая зона, в смеси содержатся соединения кадмия; в присутствии соединений меди нижняя часть хроматограммы окрашена в черный цвет.

3. Анализ смеси Ni^{2+} -, Co^{2+} -, Fe^{3+} -, Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} -, Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Bi^{3+} -, Hg^{2+} -, Sb^{III} -, Sb^{V} -, As^{III} -, As^{V} -, Sn^{2+} -, Sn^{IV} -ионов. Разделение катионов на бумаге производят по методике, описанной в разделе 1 данного параграфа. Параллельно в таких же условиях проводят разделение контрольной смеси, содержащей предполагаемые в анализируемой смеси катионы. Высушенные хроматограммы проявляют специфическими реагентами, которые служат проявителями, образующими окрашенные соединения с компонентами смеси, и сравнивают:

Обнаружение Ni^{2+} -ионов. Хроматограммы обрабатывают концентрированным раствором NH_3 и насыщенным спиртовым раствором диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} -ионов появляется на бумаге красное окрашивание.

Обнаружение Co^{2+} -ионов. При обработке хроматограммы на бумаге концентрированным раствором NH_3 появляется розовое, постепенно буреющее окрашивание. При дальнейшей обработке раствором NH_4SCN появляется голубое окрашивание, свидетельствующее о наличии соединений кобальта.

Обнаружение Fe^{3+} -ионов. В присутствии Fe^{3+} -ионов первичная хроматограмма окрашена в бурый цвет и не требует дальнейшего проявления.

Обнаружение Al^{3+} -ионов. Первичную хроматограмму на бумаге опрыскивают раствором ализарина и выдерживают в парах концентрированного NH_3 . В присутствии Al^{3+} -ионов пятно окрашивается в розовый цвет.

Обнаружение Cr^{3+} -ионов. Первичную хроматограмму обрабатывают раствором Na_2HPO_4 . Появление серо-голубого окрашивания подтверждает присутствие Cr^{3+} -ионов.

Обнаружение Mn^{2+} -ионов. Хроматограмму опрыскивают 1%-ным раствором AgNO_3 , а затем обрабатывают 6 н. раствором NH_3 . В присутствии Mn^{2+} -ионов появляется черно-бурое пятно.

Обнаружение Zn^{2+} -ионов. На первичную хроматограмму наносят каплю 0,02%-ного раствора соли кобальта и опрыскивают пятно раствором $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. В присутствии ионов цинка пятно принимает синюю окраску.

Обнаружение Cu^{2+} -ионов. Первичную хроматограмму обрабатывают концентрированным раствором NH_3 . В присутствии ионов меди появляется голубое окрашивание. Дальнейшая обработка пятна раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ приводит к изменению окраски в красно-бурую.

Обнаружение Cd^{2+} -ионов. Первичную хроматограмму опрыскивают раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В присутствии Cd^{2+} -ионов появляется желтое окрашивание.

Обнаружение Bi^{3+} - и Hg^{2+} -ионов. Первичную хроматограмму опрыскивают раствором KI . В присутствии ионов висмута появляется черное окрашивание, в присутствии ионов ртути (II) — красное.

Обнаружение As^{III} -, As^{V} -, Sb^{III} -, Sb^{V} -, Sn^{2+} -, Sn^{IV} -ионов. Первичную хроматограмму обрабатывают концентрированным раствором хлористоводородной кислоты, а затем H_2S или сероводородной водой. В присутствии ионов мышьяка пятно принимает светло-желтую окраску, сурьмы — оранжевую, олова — коричневую.

4. Анализ смеси Ba^{2+} -, Sr^{2+} - и Ca^{2+} -ионов. Разделение компонентов смеси проводят по приведенной в первом разделе данного параграфа методике. В качестве подвижной фазы используют 4%-ный раствор KSCN в пиридине. Порядок движения ионов: Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -ионы.

Обнаружение Ca^{2+} -ионов. Первичную хроматограмму обрабатывают 2 н. раствором NaOH , затем наносят на нее 5%-ный раствор родизоната натрия. Зона, содержащая соединения кальция, окрашивается в фиолетовый цвет.

Обнаружение Ba^{2+} - и Sr^{2+} -ионов. Первичную хроматограмму обрабатывают раствором родизоната натрия. При этом зона, содержащая соединения бария и стронция, окрашивается в красно-бурый цвет. Эту окрашенную зону дополнительно обрабатывают 2 н.

раствором HCl. Зона, содержащая соединения стронция, обесцвечивается; зона, содержащая соединения бария, окрашивается в ярко-красный цвет.

§ 10. Разделение и качественный анализ смеси Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, V^{3+} -, Pb^{2+} - и Hg^{2+} -ионов методом тонкослойной распределительной хроматографии

Разделение проводят на стеклянной пластинке с нанесенным слоем силикагеля, закрепленного с помощью крахмала. Пластинку выдерживают в токе растворителя, образующего подвижную фазу, и проявляют. По окраске зон идентифицируют компоненты смеси.

Подготовка пластинки для разделения в тонком слое. 28 г очищенного силикагеля растирают с 2 г $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или с 2 г растворимого крахмала и смешивают с 60 мл дистиллированной воды. Суспензию тонким слоем наносят на стеклянные пластинки (20×20 см). Пластинки сушат при комнатной температуре, а затем в течение двух часов при температуре 110° С.

Техника разделения на пластинке. Разделение смеси проводят восходящим способом: на расстоянии 1,5—2 см от края пластинки наносят микропипеткой ~0,02 мл анализируемого раствора, на расстоянии 2 см от пятна исследуемого раствора и друг от друга наносят пятна «растворов-свидетелей», содержащих нитраты солей тех ионов, присутствие которых предполагается в анализируемой смеси.

Конец пластинки, на который нанесены пятна, опускают в растворитель, образующий подвижную фазу (смесь 10 мл *n*-бутилового спирта, 20 мл 1,5 н. раствора HCl и 0,5 мл ацетонил-ацетона) таким образом, чтобы пятна не были погружены в раствор. Камеру герметически закрывают на 2 ч, затем пластинку вынимают, опрыскивают 2%-ным раствором KI, подсушивают и выдерживают над парами концентрированного раствора NH_3 . По окраске соответствующих иодидов на хроматограмме определяют состав смеси.

Обнаружение Hg^{2+} -ионов. В присутствии соединений ртути (II) зона окрашивается в красный цвет.

Обнаружение V^{3+} -ионов. В присутствии соединений висмута на хроматограмме появляется зона, окрашенная в бурый цвет.

Обнаружение Pb^{2+} -ионов. В присутствии соединений свинца зона окрашена в желтый цвет.

Обнаружение Cu^{2+} -ионов. В присутствии соединений меди зона окрашивается в коричневый цвет.

Обнаружение Cd^{2+} -ионов. Для проявления зоны, содержащей соединения кадмия, пластинку помещают в камеру, заполненную H_2S . В присутствии соединений кадмия зона окрашивается в желтый цвет. Зоны, включающие соединения ртути и висмута, принимают черную окраску, соединения свинца — коричневую, соединения меди — темно-коричневую.

Большое значение в аналитической химии приобрели спектральные (оптические) методы анализа, основанные на идентификации эмиссионных и адсорбционных спектров вещества в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра, а также оптические методы, основанные на измерении интенсивности поглощаемого, излучаемого, отраженного или рассеянного света.

Одним из наиболее эффективных и широко используемых спектральных методов определения качественного и количественного состава вещества и содержания малых примесей в особо чистых веществах является эмиссионный спектральный анализ. Он основан на изучении эмиссионных спектров (спектров испускания или излучения) паров анализируемого вещества, получаемых в электрической дуге или высоковольтном разряде и применяется для исследования неорганических объектов — металлов, сплавов, руд, минералов, растворов солей и т. п. Этот метод успешно используют для определения ничтожно малых посторонних примесей в материалах, которые должны удовлетворять условию особо высокой и сверхвысокой чистоты, как, например, полупроводниковые материалы, металлы, сплавы и т. п.

Каждый химический элемент дает характерный линейчатый спектр испускания. Определенная длина волн его излучения обуславливает определенные линии спектра. Наличие в спектре излучения этих линий дает возможность установить наличие искомого элемента в исследуемом образце. Сначала наблюдают их в спектре анализируемого образца, затем по атласам или таблицам спектральных линий определяют принадлежность этих линий тем или иным элементам (качественный спектральный анализ). Установление принадлежности линий спектра тому или иному элементу называется «отождествлением спектральных линий». Таковы задачи качественного спектрального анализа.

Задачи количественного эмиссионного анализа включают измерение относительных интенсивностей спектральных линий обнаруженных элементов, что позволяет оценить их концентрацию, так как существует прямолинейная зависимость между интенсивностью спектральных линий определяемого элемента и содержанием его в исследуемой пробе.

Для выполнения спектрального анализа пробу вещества в виде порошка или раствора вводят в источник возбуждения (высокотем-

* Методика использования спектрального метода в практикуме качественного анализа разработана на кафедре аналитической химии Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова.

пературное газовое пламя, электрическая дуга, высоковольтная конденсированная искра), где вещество переходит в пары и часто разлагается на отдельные атомы. При анализе электропроводящих материалов (металлы, сплавы) образцы их обычно помещают в спектральную установку в качестве одного из электродов дуги или искры. В этом случае также происходит переход в облако разряда некоторого количества паров вещества с поверхности образца. Атомы анализируемого вещества, находящиеся в плазме спектрального источника, испытывают соударения с электронами, приходят в возбужденное состояние и излучают свет. Следует подчеркнуть, что вследствие разрушения химических связей и разложения соединений на отдельные атомы спектральный анализ в отличие от химического не позволяет установить степени окисления и валентные состояния элементов в исходном веществе. Например, спектральным методом легко обнаружить в исследуемом растворе присутствие марганца, но выяснить с помощью эмиссионного спектрального анализа, находится ли он там в виде Mn^{2+} или MnO_4^- -ионов, не представляется возможным.

Свет, испускаемый источником, имеет свой сложный спектральный состав, поэтому для обнаружения излучения исследуемого образца суммарное излучение разлагают по длинам волн в спектр в спектральных аппаратах (спектроскопах, стилометрах, спектрографы) с помощью специального диспергирующего устройства.

В описываемой ниже методике для спектрального анализа растворов применяется стандартная аппаратура — стилометр СТ-7 и в качестве источника возбуждения — дуга переменного тока силой 2—3 А, питаемая генератором ДГ-2. На концы спектрально чистых угольных электродов диаметром 6 мм, расположенных горизонтально друг против друга, наносят 1—2 капли исследуемого раствора, после чего зажигается дуга и визуально наблюдается спектр. Исследуемый раствор, испаряясь, поступает в пространство между электродами, где под влиянием высокой температуры происходит возбуждение свечения атомов исследуемого вещества.

Для анализа применяют те же растворы солей и в тех же сочетаниях, что и в основном химическом практикуме. Спектральный анализ большого числа элементов (до 20) удается проводить без предварительного разделения; метод не зависит от применяемой схемы химического анализа (сероводородный, аммиачно-фосфатный, кислотнo-основный и др.).

§ 2. Аппаратура спектрального качественного анализа растворов

Для выполнения качественного спектрального анализа могут быть использованы приборы, позволяющие проводить визуальные наблюдения или фотографировать спектр анализируемого объекта.

Спектрографы. Выбор спектрального прибора определяется областью спектра, в которой расположены наиболее чувствитель-

ные линии определяемых элементов, а также разрешающей способностью (дисперсией) прибора. Спектр анализируемого объекта фотографируют на фотопластинку рядом со спектром железа, которым пользуются как шкалой длин волн, затем расшифровывают с помощью таблиц или атласов спектральных линий. Спектрографы обеспечивают высокую чувствительность ($10^{-3} \div 10^{-4} \%$) качественного спектрального анализа. Однако вследствие его длительности часто предпочтение отдают менее чувствительным ($10^{-2} \div 10^{-3} \%$) спектральным приборам — стилометрам, позволяющим визуально, а следовательно, экспрессно, проводить определения.

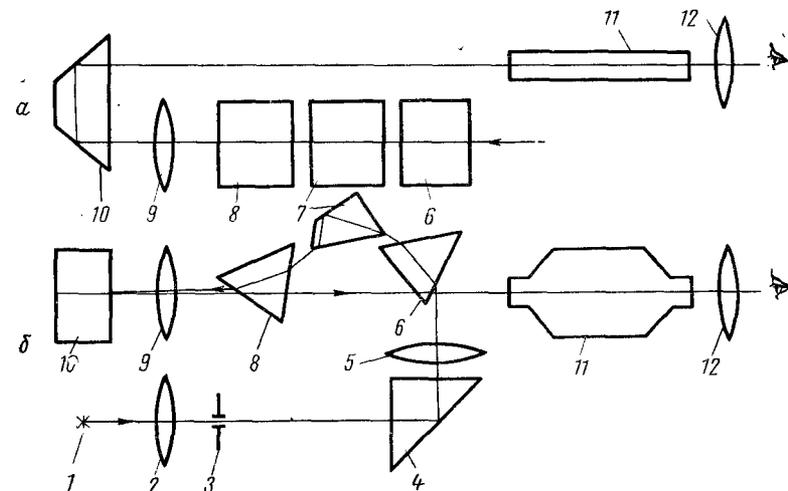


Рис. 24. Оптическая схема стилометра СТ-7

Спектрографы ИСП-28 и ИСП-30 предназначены для фотографирования спектров металлических компонентов в ультрафиолетовой (200—600 нм) области; для определения газов применяют спектрографы ИСП-51 (360—1000 нм), позволяющие работать в видимой части спектра.

Устройство и оптическая схема стилометра СТ-7. Стилometer СТ-7 предназначен для качественного и полуколичественного анализа легированных сталей по спектральным линиям видимой области спектра. Количественное определение содержания отдельных компонентов производится по измерению относительных интенсивностей линий с помощью фотометрического устройства. Прибор может быть использован также для анализа растворов, как описано выше.

Принцип устройства стилометра — общий для всех спектральных приборов. Основные узлы оптической системы: коллиматор, дающий параллельный пучок света, диспергирующая система, разлага-

ющая пучок света в спектр, фокусирующая система зрительной трубы.

Оптическая схема стилометра СТ-7 приведена на рис. 24 (а и б). Излучение от источника света 1 проходит через защитное стекло с конденсором 2, находящимся внутри прибора, и концентрируется на щель 3. Таким образом, для прибора источником света фактически является освещенная щель, и именно ее изображение в виде спектральных линий мы наблюдаем через окуляр. Вспомогательные призмы 4 и 10 служат для изменения направления светового луча

с целью уменьшения размеров установки. В призме 4 пучок света поворачивается на 90° в горизонтальной плоскости и попадает на коллиматорный объектив 5. Объектив создает параллельный пучок света и направляет его на блок диспергирующих призм 6, 7 и 8, обеспечивающих большую дисперсию и достаточную разрешающую силу прибора. Объектив зрительной трубы 9 фокусирует лучи разных длин волн в разных местах фокальной плоскости, т. е. создает изображение спектра.

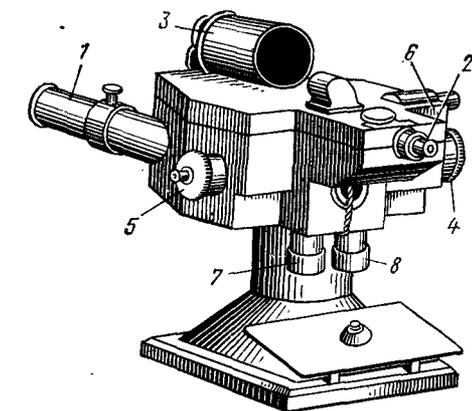


Рис. 25. Внешний вид стилометра СТ-7

Поворотной призмой 10 свет направляется в окуляр 12 через фотометрическую часть 11 (фотометрическое устройство необходимо при проведении количественного анализа, а в качественном анализе не используется).

Внешний вид стилометра СТ-7 показан на рис. 25, здесь 1 — труба коллиматора с конденсором, щелью и барабаном для регулировки ширины щели; 2 — окуляр с накатанным кольцом для фокусировки; 3 — тубус, внутрь которого проектируются шкалы фотометрического устройства (в качественном анализе не используется); 4 — барабан длин волн, который поворачивает блок диспергирующих призм и приводит в поле зрения нужный участок спектра; 5 — рукоятка фокусировки линий спектра; 6 — рукоятка взаимного смещения линий (на рисунке не видна); 7 и 8 — маховички фотометрического устройства. Поскольку оно при проведении качественного анализа не используется, маховички 7 и 8 перед началом работы должны быть повернуты вовнутрь до упора. Барабан длин волн нужно вращать осторожно и избегать ударов при подходе к крайним делениям шкалы, чтобы не сбить градуировку прибора.

Поле зрения стилометра СТ-7 имеет вид, изображенный на рис. 26. В центре видна высокая рамка. Если вращать барабан длин волн, то линии спектра подходят к рамке. Один из краев рамки, на-

пример левый, можно принять за начало отсчета при определении длины волны линии. При количественном анализе иногда удобно искусственно сближать линии спектра, для чего служит рукоятка 6 (см. рис. 25). При сближении линий в спектре образуется черный провал, который мешает проведению качественного анализа. Поэтому в начале работы при включенном источнике света рукоятку 6 нужно поставить в такое положение, чтобы центральная рамка закрывала собой черный провал в спектре. Эту установку делают один раз, и ее удобно производить в красной области спектра, где есть слабый сплошной фон.

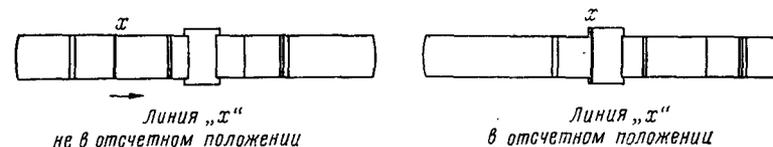


Рис. 26. Поле зрения стилометра СТ-7

Угольные электроды крепятся в штативе (рис. 27, а), который для безопасности и уменьшения шума помещается в ящик-глушитель*. В лапке 2 обычного лабораторного штатива 1 укреплена изолирующая колодка 3 (рис. 27, а, б) с двумя клеммами 4 по бокам для присоединения проводов от генератора и двумя металлическими гнездами 5, имеющими внутри электрический контакт с клеммами. В эти гнезда вставляется вилка 6 другой колодки 7 (рис. 27, а, в), имеющей два специальных пружинных держателя 8 для угольных электродов. Щипцы-держатели попарно связаны с металлическими стержнями. (Такие держатели имеются в комплекте деталей к некоторым спектрографам.)

При таком устройстве можно, не отсоединяя проводов, вынуть колодку 7 и, произведя смену электродов, вставить ее обратно. Для работы можно также использовать штатив, поставляемый в комплекте со стилометром.

Установка для спектрального анализа во время работы находится под током высокого напряжения. Поэтому в целях безопасности установка снабжается двумя разрывами электрической цепи. Одним из них является блокировка на дверцах глушителя (при открытых дверцах электрическая цепь разомкнута), вторым — рабочая кнопка, при помощи которой производят включение и выключение дуги. Для наблюдения за пламенем разряда на крышке глушителя имеется отверстие, закрытое темным стеклом.

Генератор ДГ-2 и электрическая схема спектральной установки. В качестве источника возбуждения используют дугу постоянного тока. Поскольку в большинстве лабораторий ток переменный, его преобразуют в постоянный выпрямителем подходящего типа с фильтром для сглаживания пульсаций тока.

* Поставляется заводом-изготовителем в комплекте со стилометром.

Можно пользоваться также дугой переменного тока. Она питается от генератора ДГ-2 (или другого стандартного генератора подобного типа). Его электрическая система состоит из двух частей: силовая часть и активизатор. Силовая часть подает в промежуток между электродами напряжение 220 В при частоте 50 Гц. Но при такой частоте в сети 100 раз в секунду напряжение падает до нуля, причем дуга гаснет и электроды успевают охладиться настолько, что прекращается эмиссия электронов с их поверхности. Количество носителей заряда в аналитическом промежутке между электродами уменьшается, и напряжение явно недостаточно для пробоя.

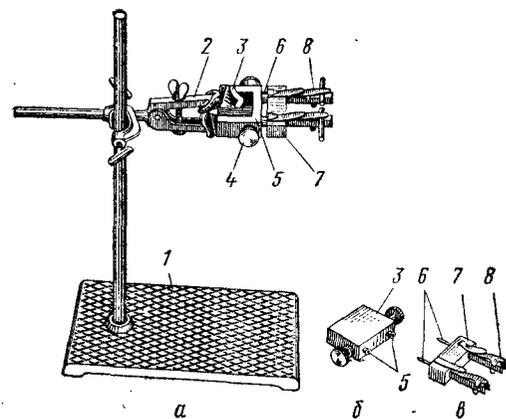


Рис. 27. Штативная группа к стилометру

Таким образом, создавая ионизированный канал, искра осуществляет возникновение дуги.

Общий вид генератора ДГ-2 приведен на рис. 28. Здесь 1 — провод питания генератора, включаемый в сеть 220 В; 2 — рукоятка регулировки тока дуги; 3 — рукоятка регулировки тока в первичной обмотке высоковольтного трансформатора. Перед включением генератора в сеть рукоятки 2 и 3 выводят до упора в направлении стрелки «меньше». После включения разряда «ток трансформатора» устанавливается не выше 0,25 А, а «ток дуги» 2—3 А; 4 — амперметр для контроля силы тока дуги; 5 — амперметр для контроля силы «тока трансформатора»; 6 — рукоятка переключения режимов работы разряда (должна быть поставлена в положение «дуга»); 7 — кнопочный выключатель «стоп-пуск», действие которого может быть дублировано дистанционной кнопкой, включенной в специальный штепсель на правой боковой стенке генератора; 8 — переключатель диапазонов тока дуги (должен быть установлен в положение «80 Ом 10 А»); 9 — высоковольтные кабели, присоединяемые к специальным вводам на передней панели глушителя. Рекомендуется нарастить ту их часть, которая идет к электродам внутри глушителя, мягким высоковольтным проводом типа ЦВЛ, так как жесткость кабеля затрудняет укрепление и регулировку положения электродов; 10 — штепсель «к штативу» (специальным проводом соединя-

ет генератор с вилкой на ящике глушителя и осуществляет действие блокировочной системы глушителя); 11 — клемма заземления корпуса генератора (по требованиям техники безопасности одновременно должны быть заземлены глушитель и стилометр при помощи специальных клемм на их корпусах); 12 — дверца, открывающая доступ к панели внутри генератора, на которой расположены переключки для включения нужного режима разряда, а также вспомогательный разрядный промежуток. Расстояние между дисками на панели генератора до включения прибора устанавливается 0,8—1,1 мм, положение переключек устанавливается согласно инструкции к прибору для дугового режима.

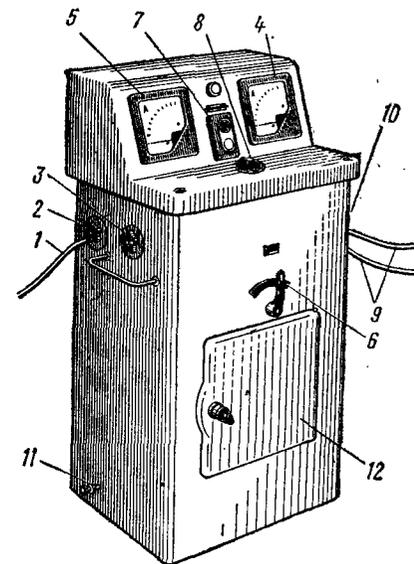


Рис. 28. Генератор ДГ-2

§ 3. Техника выполнения анализа растворов

Качественный спектральный анализ раствора на какой-либо элемент состоит в обнаружении в спектре раствора нескольких характерных для этого элемента спектральных линий. При этом предельывают следующие операции.

1. Угольные электроды закрепляют в держателе на расстоянии 2—3 мм друг от друга (см. рис. 27).
2. Устанавливают ширину входной щели стилометра 0,06—0,08 мм (см. рис. 24).
3. Включают дугу и регулируют силу тока (2—2,5 А) (рис. 28).
4. Фокусируют сначала поле зрения окуляром 2, затем спектральные линии рукояткой 5 (см. рис. 25). Маховичок 6 устанавливают по красной области спектра в положение, при котором в спектре не виден черный провал. Маховички 7 и 8 поворачивают во внутрь до упора (см. рис. 25).
5. Визуально знакомятся со спектром дуги, горящей в воздухе между чистыми электродами. Проверяют чистоту электродов по отсутствию линейчатого спектра.
6. Выключают дугу и на остывшие концы угольных электродов наносят 1—2 капли исследуемого раствора.
7. По таблице, предварительно составленной в лаборатории при градуировке прибора, находят длину волны одной из линий, характерных для определяемого элемента, отмечают соответствующее этой линии деление барабана длин волн и устанавливают приблизительно эту область на отчетном барабане прибора.

Элементы, поддающиеся спектральному обнаружению

Сероводородный метод

Группа	Элементы	Примечания
I	K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+	
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	
III	Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , (Al^{3+})	
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , (As^{III}, As^V) , Sb^{III} , Sb^V , Hg^{2+}	
V	Ag^+ , (Pb^{2+}) , $[Hg_2]^{2+}$	
Аммиачно-фосфатный метод		
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , (Al^{3+})	
III	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}	
IV	Sn^{2+} , Sn^{IV} , (As^{III}, As^V) , Sb^{III} , Sb^V	
V	Ag^+ , (Pb^{2+}) , $[Hg_2]^{2+}$	
Кислотно-основный метод		
I	Ag^+ , (Pb^{2+}) , $[Hg_2]^{2+}$	
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	
III	Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , (Al^{3+}) , (As^{III}, As^V)	
IV	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^V	
V	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	
VI	Na^+ , K^+ , NH_4^+	

Характерные спектральные линии элементов для качественного анализа растворов

Элемент	Длина волны, нм	Деления барабана*	Примечания	Элемент	Длина волны, нм	Деления барабана*	Примечания
Li	670,8 610,4		Темно-красная Оранжевая	Zn	481,1 472,2		Синяя, мешает Сг Синяя, мешает В; нанести новую каплю раствора
Na	567,6 567,0		Группа из двух желто-зеленых ли- ний	Cd	508,6 480,0 467,8		Яркая зеленая, быстро исчезает; нанести новую кап- лю раствора Яркая синяя Яркая синяя
K	583,2 581,2 580,2 578,3		Группа слабых желтых линий, на- нести новую каплю раствора	Al	488,9 486,6		Кант бледно-зе- леной полосы с «красным» оттен- ением Кант сине-зеле- ной полосы с «красным» оттен- ением
Mg	518,4 517,3 516,7		Группа из трех ярких зеленых ли- ний	Sn	563,2 452,5		Желто-зеленая; нанести новую кап- лю раствора Яркая синяя, ме- шает Ва; нанести новую каплю рас- твора
Ca	585,8 558,9 422,7		Яркая желтая Яркая зеленая Фиолетовая	As	435,2		Неяркая фиоле- товая, мешает Сг
Sr	687,8 483,2 460,7		Яркая красная Яркая сине-зеле- ная Яркая синяя	Bi	555,2 472,3		Бледная зеленая, быстро исчезает Яркая синяя, ме- шает Zn
Ba	614,2 585,4 553,3		Яркая красная Яркая желтая Желто-зеленая	Cr	520,8 520,6 520,5		Группа из трех ярких зеленых ли- ний
Cu	578,2 515,3 510,6		Желтая Яркая зеленая Яркая зеленая; анализ обязателен по всем трем ли- ниям	Mn	482,4 478,3 476,2 417,7		Яркая синяя Яркая синяя Яркая синяя Яркая фиолето- вая
Ag	547,2 546,6 521,0		Яркая зеленая Яркая зеленая Зеленая устойчи- вая, мешает Сг				

Элемент	Длина волн, нм	Деления барабана*	Примечания	Элемент	Длина волн, нм	Деления барабана*	Примечания
Fe	441,5		Слабая фиолетовая	Co	486,8		Яркая зеленая Пара ярких фиолетовых линий; нанести новую каплю раствора
	440,5				412,1		
	438,4				411,9		
			Яркая фиолетовая	Ni	547,6		Яркая зеленая Яркая синяя Яркая фиолетовая
					478,7		
					440,2		

* Вносятся в таблицу при предварительной градуировке данного экземпляра стилометра; берутся с точностью до тысячных долей деления.

8. Снова включают дугу и, наблюдая спектр, устанавливают наличие или отсутствие данной линии. Спектральную линию устанавливают в положение начала отсчета и сравнивают отсчет по барабану с табличным значением. (При предварительной градуировке и последующих определениях следует придерживаться одного и того же принятого направления движения линии к началу отсчета для устранения ошибки, связанной с люфтом винта, например слева направо.)

Так последовательно проверяют наличие всех характерных линий для данного элемента.

9. После выключения генератора перед сменой электродов необходимо замкнуть накоротко электроды штатива между собой при помощи металлического стержня с изолирующей ручкой.

Электрический генератор рассчитан на кратковременный режим работы, поэтому во избежание перегрева необходимо включать его не более чем на 5 мин, а затем делать перерыв на 2—3 мин. После часа работы следует сделать длительный перерыв (не менее одного часа) для охлаждения прибора.

Спектральное обнаружение металлов целесообразно проводить параллельно химическому анализу. Смеси катионов делят на аналитические группы соответственно применяемой схеме систематического хода химического анализа.

В табл. 60 приведены элементы, поддающиеся спектральному обнаружению согласно аналитической классификации катионов в сероводородном, аммиачно-фосфатном и кислотном-щелочном методах анализа. Элементы, символы которых обведены рамкой, легко поддаются спектральному обнаружению. Обнаружение элементов, символы которых заключены в скобки, возможно, но затруднено по ряду причин. К ним, например, относятся: отсутствие достаточного числа линий в видимой области спектра, невысокая температура ду-

ги при анализе смеси растворов, наложение линий других, часто встречающихся элементов.

Характерные спектральные линии элементов для качественного анализа растворов приведены в табл. 61.

§ 4. Техника безопасности в спектральном анализе

В целях безопасности для успешного проведения качественного спектрального анализа необходимо строго придерживаться следующих требований техники безопасности.

1. Спектральный качественный анализ следует проводить в лаборатории, снабженной хорошей приточно-вытяжной вентиляцией. Кроме того, непосредственно над источником возбуждения необходимо установить отсасывающий вентиляционный колпак.

2. Около каждой спектральной установки необходимо постелить резиновый коврик.

3. Стилومتر и генератор должны быть надежно заземлены.

4. Категорически запрещается при работе прикасаться к токонесущим частям электрододержателя, так как на них устанавливается напряжение в несколько тысяч вольт.

5. Для устранения шума генератора и для обеспечения безопасности при работе штатив с электродами помещают в ящик-глушитель. При открытых дверцах электрическая цепь размыкается с помощью блокировочного устройства. Для наблюдения за горением разряда на крышке глушителя имеется отверстие, защищенное темным стеклом.

6. Так как электроды в процессе спектрального анализа сильно нагреваются и могут воспламенить бумагу, дерево и т. п., их после работы кладут в специальную металлическую коробку. По этой же причине на крышку стола под штативов необходимо положить лист асбеста.

7. После включения прибора не прикасаться к электродам во избежание ожогов.

§ 5. Особенности наблюдаемых спектров и некоторые методические указания

1. Удобно начинать анализ полученного спектра с самых ярких линий, соответствующих исследуемому элементу, так как в случае их отсутствия более слабые линии можно не отыскивать.

2. Наиболее яркие аналитические линии некоторых элементов, например олова, калия, довольно быстро исчезают в спектре с испарением раствора. Поэтому для отождествления таких линий рекомендуется повторное нанесение новой капли раствора на те же электроды, чтобы вновь наблюдать линию в первые минуты горения дуги.

3. При анализе группы катионов, содержащей K^+ , Ba^{2+} и Ca^{2+} -ионы, необходимо прежде всего анализировать кальций по линиям 558,8 и 422,6 нм. Если кальций присутствует, то обязательно появится линия 585,7 нм и ее надо отличить от находящейся рядом слева желтой линии бария 585,3 нм. Установление наличия этой линии бария облегчает дальнейший анализ на калий и барий, группы линий которых похожи и перекрывают друг друга. Вид спектральной картины (взаимное расположение спектральных линий) при нали-

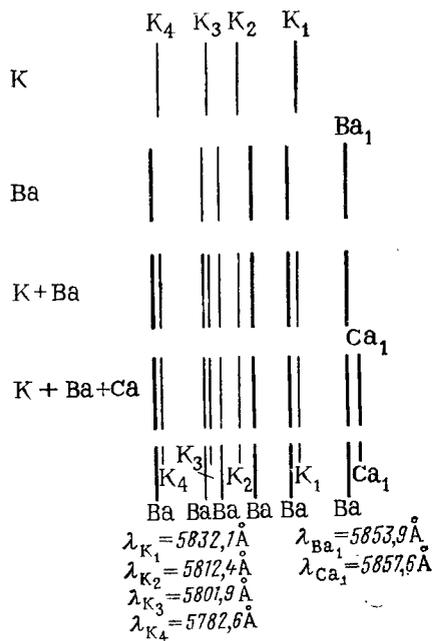


Рис. 29. Взаимное расположение спектральных линий при наличии калия, бария, кальция

чии калия, бария, кальция показан на рис. 29. Этот рисунок удобно иметь перед глазами при анализе (перед анализом на калий рекомендуется нанести новую каплю раствора на те же электроды).

4. Для спектра натрия характерно наличие пары ярких желтых линий 588,9 и 589,5 нм (дублет), но по ним анализ вести нельзя, так как эти линии чрезвычайно чувствительны и появляются в спектре от присутствия следов соединений натрия в воздухе, углях и дважды перегнанной дистиллированной воде. Анализ растворов на натрий следует вести по наличию других указанных в перечне линий.

5. Дуговой спектр алюминия не имеет ярких линий в видимой области. Но при температуре дуги образуются частицы AlO , которые обладают собственным полосатым спектром (для его предварительного изучения удобно наблюдать дугу, горящую между чистыми металлическими алюминиевыми электродами). Исследуемый раствор с ионами алюминия дает две полосы в зеленой области спектра, которые легко различить в спектре по их «красному» оттенению (полосы — «размыты» в сторону красной области спектра), тогда как молекулярные полосы азота, видимые в спектре, имеют «фиолетовое» оттенение. Яркость полос алюминия, указывающих на его присутствие в исследуемом растворе, невелика, что представляет значительное затруднение для наблюдения. Для обнаружения алюминия необходимо наличие некоторого опыта.

6. Свинец имеет в видимой области спектра яркую аналитическую линию 555,5 нм. Анализ по одной линии ненадежен. Однако у свинца есть еще яркая линия 405,8 нм, которая видна не во всех экземплярах стилометра СТ-7 или находится вне пределов градуировки.

Поэтому для анализа свинца нужно выбрать экземпляр СТ-7 с диапазоном до 405,8 нм включительно.

7. Мышьяк имеет только одну аналитическую линию 435,2 нм, на которую может накладываться линия хрома. Поэтому определение мышьяка спектральным методом может привести к неверным результатам.

8. Сурьма не имеет в видимой области спектра удобных для анализа линий.

9. Линии ртути хорошо проявляются в спектре раствора только чистых солей ртути. Но так как для анализа обычно предлагается смесь солей различных металлов, присутствие элементов с низкими потенциалами ионизации снижает температуру дуги и линии ртути не возбуждаются.

10. Спектральный анализ применяется и для растворов, содержащих осадки. Последние не мешают анализу, только нужно взбалтывать раствор и наносить его на угольные электроды вместе с осадком. Разбавление растворов в ходе химического анализа также не затрудняет спектральное обнаружение элементов.

11. Необходимо обратить особое внимание на строжайшее выполнение правил техники безопасности. Работа без глушителя и без наличия двух разрывов в цепи питания не допускается. Необходимо следить за исправностью автоблокировки глушителя.

12. Качественный спектральный анализ сложных смесей не требует предварительного разделения элементов и может быть выполнен очень быстро (в несколько минут). Он весьма охотно и с большим интересом используется студентами. Следует, однако, подчеркнуть, что в учебном процессе спектральный метод отнюдь не может заменять собой химические методы, но должен дополнять их. Он полезен для быстрой проверки результатов, полученных химическими методами.

Глава XII

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 1. Общие сведения о люминесцентном методе анализа

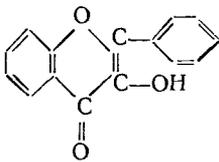
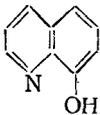
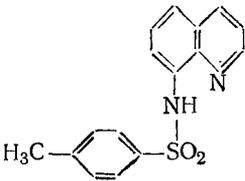
Люминесцентный метод анализа связан с исследованием излучения света веществом, атомы и молекулы которого возбуждены различными методами: световой энергией (фотолюминесценция или флуоресценция), катодными лучами (катодолюминесценция), рентгеновскими лучами (рентгенолюминесценция), энергией химической реакции (хемилюминесценция). В качественном химическом анализе в большинстве случаев используется флуоресценция и хемилюминесценция.

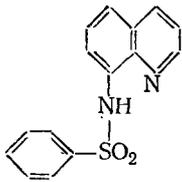
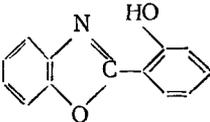
Люминесцентный качественный анализ осуществляется как непосредственным наблюдением люминесценции анализируемого ве-

Реагенты, образующие флуоресцирующие комплексы с катионами *

Реагент	Формула	Обнаруживаемые ионы	Условия обнаружения	Цвет флуоресценции
Салицилаль- <i>o</i> -амино-фенол		Al ³⁺	pH 5,8—6,0	Зеленый
Кислотный хром синечерный, цинковая пыль		Al ³⁺	pH 4,8—4,9	Оранжевый
Люмомагнезон ИРЕА		Mg ²⁺	pH 10,0—12,2 20% ацетона	Розовый
Семикарбазон салицилового альдегида		Zn ²⁺	pH 6,2—6,4	Синий

Салицилальазин		Cu ²⁺	pH 12	Синий
Биссалицилальэтилендиамин		Mg ²⁺	Диметилформамид + изобутиламин	Голубой
Морин (3, 5, 7, 2', 4'-пентаоксифлавои)		Al ³⁺ Pb ²⁺ Sn ^{IV}	pH 3,0—4,5 pH 7,0, этиловый спирт 0,5 н. HCl	Желто-зеленый Желто-зеленый Зеленый
Кверцетин (3, 5, 7, 3', 4'-пентаоксифлавои)		Al ³⁺	pH 4,8; 25% этилового спирта	Желто-зеленый

Реагент	Формула	Обнаруживаемые ионы	Условия обнаружения	Цвет флуоресценции
Флавонол (7-окси-фла- вон)		Sn^{2+} Sn^{IV}	0,1—0,5 п. H_2SO_4	Голубой
8-оксихинолин		Al^{3+} Mg^{2+} Zn^{2+} Sn^{2+} Sn^{IV}	pH 6,5—9,5; экстракция CHCl_3 pH 9,4; экстракция метилизобутилкетон pH 9,2; экстракция метилизобутилкетон pH 2,7—5,6; экстракция CHCl_3	Желто-зеленый Желто-зеленый Желто-зеленый Желто-зеленый
8-(п-тозиламино)- хинолин		Zn^{2+} Cd^{2+}	pH 8,0—8,2	Зеленый

Реагент	Формула	Обнаруживаемые ионы	Условия обнаружения	Цвет флуоресценции
8-(бензолсульфонил- аминно)-хинолин		Co^{2+}	pH 8	Зеленый
2-(о-оксифенил)- бензоксазол		Cu^{2+} Cd^{2+}	pH 6,2 осаждение CH_3COOH	Зеленый Синий

* При составлении таблиц использованы данные из кн.: **Божевольнов Е. А.** Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., Химия, 1966, с. 415.

Способы обнаружения катионов методом приготовления кристаллофосфоров

Определяемый элемент	Основа	Способ возбуждения	Цвет люминесценции
Ag ⁺	ZnS	Ультрафиолетовые лучи	Голубой
As ^{III} , As ^V	CaO	Термический	Зеленый
As ^{III} , As ^V	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ультрафиолетовые лучи	Желтый
Bi ³⁺	CaO	То же	Сине-фиолетовый
Bi ³⁺ Cu ²⁺	CaO ZnS(Ag)	Термический Ультрафиолетовые лучи	Голубой Сине-зеленый
Fe ³⁺	ZnS(Ag)	То же	Ультрафиолетовая люминесценция
Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺	CaO	Ультрафиолетовые лучи	То же
Mn ²⁺ Mn ²⁺	CaO, CaSO ₄ NaBO ₂ , NaPO ₃	Термический Ультрафиолетовые лучи	Желтый То же
Mn ²⁺ Pb ²⁺ Pb ²⁺	MgWO ₄ CaO ZnS	То же > > > >	Красный Синий Оранжевый

щества, так и проведением химической реакции, которая переводит исследуемый компонент в люминесцирующее соединение.

В люминесцентных реакциях, применяемых для определения неорганических веществ, часто образуются комплексные соединения, извлекаются тройные комплексы органическими растворителями, используются кристаллофосфоры, некоторые неорганические кристаллы при внедрении в их решетку посторонних элементов — активаторов — приобретают способность флуоресцировать.

Люминесцентный анализ подразделяют на химический и сортовой. Химический люминесцентный анализ служит для установления состава вещества и обнаружения в нем микропримесей. Люминесцентный сортовой анализ по цвету свечения в фильтрованном ультрафиолетовом свете позволяет отличать одни вещества от других, судить об их чистоте.

Некоторые реагенты, образующие флуоресцирующие комплексы с катионами, представлены в табл. 62.

В табл. 63 описаны обнаружения катионов методом приготовления кристаллофосфоров.

§ 2. Наблюдение за цветом люминесценции

При проведении люминесцентного качественного анализа часто наблюдают цвет люминесценции визуально. При этом возбуждают люминесценцию с помощью источника ультрафиолетового света

(возбудитель), в качестве которого наиболее широко применяют ртутные и ртутно-кварцевые лампы. Действие таких ламп основано на электрическом разряде в парах ртути, который возникает при определенной разности потенциалов на электродах ламп. Для выделения из сложного излучения той или иной части спектра применяют светофильтры — любые материалы, пропускающие излучение одних длин волн и не пропускающие все остальные виды излучения. Часто используют и так называемые «нейтральные» светофильтры, служащие для ослабления света.

Помимо визуального наблюдения в люминесцентном анализе пользуются различными приставками к фотоэлектроколориметрам, однако этот тип приборов для качественных наблюдений применяется редко.

Наблюдения люминесцентного свечения проводят в темном помещении (для этого вполне приемлемы и условия обычных химических лабораторий с использованием чехлов-штор из темной ткани). Посторонний свет должен быть полностью устранен из поля зрения наблюдателя. Исследуемые растворы помещают в низкие стаканчики, бюксы или специальные кюветы, так чтобы возбуждающий свет падал на анализируемый раствор сверху. При выполнении люминесцентного анализа следует учитывать, что цвет флуоресценции многих веществ может меняться в зависимости от природы растворителя и pH раствора.

§ 3. Примеры качественного люминесцентного анализа

Люминесцентный качественный анализ часто применяется в сочетании с другими методами. Например, в хроматографическом методе разделения веществ широко используют люминесцентные реагенты. Наиболее часто прибегают к методу бумажной хроматографии, получая люминесцентное свечение веществ, непосредственно нанесенных на бумагу. В табл. 64 приведены примеры обнаружения некоторых катионов на бумажных хроматограммах с помощью люминесцентного метода анализа.

Систематический ход люминесцентного качественного анализа ионов еще не разработан. Однако во многих других методах большая часть способов обнаружения ионов может быть выполнена с использованием достаточно специфичных люминесцентных реакций (табл. 62—64).

Обнаружение Na⁺- и K⁺-ионов. Для обнаружения ионов натрия люминесцентным методом широко используется реакция с применением цинкуранилацетата (см. гл. II, § 9). На полоску фильтровальной бумаги наносят капиллярной пипеткой каплю исследуемого раствора. Дав капле впитаться в бумагу, осторожно высушивают пятно над пламенем горелки. Центр высушенного пятна и его периферию смачивают раствором реактива. Влажное пятно рассматри-

Обнаружение катионов на бумажных хроматограммах с помощью люминесцентного метода анализа

Определяемый ион	Реагент	Применяемый раствор	Цвет флуоресценции
Al ³⁺ , Mg ²⁺ Zn ²⁺ , Cd ²⁺ Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ Co ²⁺ , Fe ³⁺ Sn ²⁺ , Sn ^{IV} Sb ^{III} Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	8-Оксихинолин	0,5 г в 60 мл этилового спирта + 40 мл воды	Желто-зеленый Желтый То же Коричневый Желто-зеленый То же Коричневый
Cu ²⁺ Fe ³⁺ Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ Ag ⁺ As ^{III} , As ^V	Диметиламинобензильденроданин	0,02%-ный спиртовой раствор	Голубой Коричневый То же Голубой Зеленый
Cu ²⁺ , Mn ²⁺ Fe ³⁺ Sb ^{III} , Ni ²⁺ , Cr ³⁺	Кверцетин	0,2%-ный спиртовой раствор	Синий Коричневый
Na ⁺	Цинкуранилацетат	Насыщенный раствор в 2 н. CH ₃ COOH, перед применением фильтруют	Зеленый

вают под кварцевой лампой. В присутствии ионов натрия появляется флуоресцирующее желто-зеленое пятно или кольцо.

Ионы калия могут быть обнаружены на бумажной хроматограмме при опрыскивании ее раствором 8-оксихинолина (0,65 г 8-оксихинолина растворяют в 60 мл этилового спирта и до 100 мл разбавляют дистиллированной водой). Бумагу выдерживают в парах аммиака и рассматривают в ультрафиолетовом свете.

Обнаружение Cu²⁺-ионов. Обнаружение ионов меди (II) может быть проведено на фильтровальной бумаге. Возбуждение флуоресценции фильтра осуществляется лучами видимой части спектра с длиной волны до 670 нм. Наблюдают флуоресценцию в красной, дальней красной и ближней инфракрасной областях спектра через

светофильтр КС-17 с областью пропускания после 670 нм. При нанесении соединений меди на фильтр происходит гашение флуоресценции фильтровальной бумаги.

Обнаружение Mg²⁺-ионов. В качестве люминесцентного реагента для определения ионов магния может быть использована 2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол-1-азобарбитуровая кислота (люмомагнезон ИРЕА). Реагент применяют в виде 0,01%-ного раствора в ацетоне, к которому добавляют 5—10% воды. Реакцию проводят при pH 10 в водно-ацетоновом растворе при соотношении воды и ацетона 4:1. В присутствии ионов магния и люмомагнезона ИРЕА возникает розовая флуоресценция.

Обнаружение Ba²⁺-, Sr²⁺-, Ca²⁺-ионов. Ионы кальция в аммиачном растворе с 8-оксихинолином образуют внутрикомплексную соль, которая подобно аналогичной соли магния обладает яркой флуоресценцией в отличие от оксихинолинов стронция и бария, не флуоресцирующих в этих условиях. Реакцию можно проводить в пробирке и на фильтровальной бумаге.

Для обнаружения ионов бария используют реакцию осаждения их в виде BaSiF₆ в присутствии флуоресцентного индикатора куркума, который адсорбируется осадком и флуоресцирует коричневым светом. Ионы кальция и стронция с этим же реактивом в щелочной и спирто-водной среде флуоресцируют желто-зеленым светом.

Для качественного анализа ионов стронция, кальция и бария широко применяют флуорексон: в щелочной среде этот реагент не флуоресцирует, но в присутствии ионов кальция, стронция и бария флуоресценция возникает вновь.

Обнаружение Zn²⁺-ионов. Обнаружение ионов цинка можно осуществить по реакции его с 8-(*n*-тозиламино) хинолином: в щелочной среде (pH 8) при облучении ультрафиолетовым светом возникает слабая голубая флуоресценция, со временем переходящая в зеленую. Реагент применяют в виде 0,01%-ного ацетонового раствора.

Из смеси, содержащей Fe³⁺-, Cd²⁺-, Cu²⁺-, Co²⁺-, Ni²⁺-ионы, ионы цинка можно предварительно выделить экстракцией его роданидно-го комплекса изоамиловым спиртом из сернокислого раствора. При этом ионы железа удерживаются в водной фазе фторидом, ионы меди, кадмия, кобальта, никеля отделяют от ионов цинка при промывании экстракта раствором роданида, после чего цинк-ионы реэкстрагируют раствором аммиака.

Обнаружение Cd²⁺-ионов. Для качественного определения ионов кадмия получают его комплекс с пиридином и иодидом калия. Выпадающий осадок состава [Cd(C₅H₅N)₂]I₂ флуоресцирует сине-белым светом.

Обнаружение [Hg₂]²⁺-ионов. При добавлении к раствору, содержащему ионы ртути (I), хлорида олова (II) и бромида калия, выпадает осадок Hg₂Br₂, флуоресцирующей оранжево-красным цветом. Ионы ртути (II) должны быть предварительно восстановлены, например, раствором хлорида олова (II).

Обнаружение Al^{3+} -ионов. Реакция обнаружения Al^{3+} -ионов основана на взаимодействии его соединений с раствором 8-оксихинолина. При pH 6,5—9,5 оксихинолилат алюминия экстрагируется хлороформом и отличается ярко-зеленой флуоресценцией.

Другой метод обнаружения ионов алюминия основан на использовании реакции его взаимодействия с кислотным хром сине-черным и экстракции образующегося комплексного соединения амилловым спиртом при pH 4,8—5,4. При освещении экстракта ультрафиолетовым светом наблюдается красная флуоресценция.

Обнаружение Sn^{2+} - и Sn^{IV} -ионов. Обнаружение ионов олова (II) и олова (IV) может быть проведено капельным методом на фильтровальной бумаге реакцией с органическим реагентом морином. Возникновение флуоресценции связано со способностью морины образовывать с гидроксидами олова (II) и олова (IV) адсорбционные соединения, флуоресцирующие ярким сине-зеленым цветом.

Каплю анализируемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, выдерживают ее в парах аммиака и затем наносят 0,02%-ный ацетоновый раствор морины. Фильтровальную бумагу погружают на непродолжительное время в смесь, состоящую из 100 мл этилового спирта и 5 мл уксусной кислоты. В присутствии соединений олова в ультрафиолетовом свете образуется пятно, флуоресцирующее зелено-голубым цветом.

Обнаружение As^{III} и As^V -ионов. Обнаружение As^{III} и As^V может быть осуществлено с помощью диметиламинобензиденроданина в 0,02%-ном спиртовом растворе по зеленому цвету флуоресценции. С другой стороны, чувствительность обнаружения соединений мышьяка методом отгонки в виде мышьяковистого водорода с последующим обнаружением на бумаге, пропитанной хлоридом олова (II), значительно повышается при наблюдении образующихся пятен в ультрафиолетовом свете.

Обнаружение Sb^{III} и Sb^V -ионов. Обнаружение ионов сурьмы (III) и сурьмы (V) основано на флуоресценции ее бромидных комплексов, образующихся на поверхности кристаллов бромид натрия. Наблюдаемая флуоресценция желтого цвета.

Обнаружение Bi^{3+} -ионов. Соединения висмута (III) могут быть обнаружены по фиолетовой флуоресценции кристаллофосфора, приготовленного на основе окиси кальция и активированного висмута (III).

Обнаружение Cr^{3+} -ионов. Соединения хрома (III) должны быть предварительно переведены в хроматы или бихроматы. Ионы хрома в высшей степени окисления гасят флуоресценцию 3%-ного раствора уранилацетата в 0,03 н. растворе серной кислоты.

Обнаружение Mn^{2+} -ионов. Флуориметрический метод обнаружения Mn^{2+} -ионов основан на красном свечении кристаллофосфора, приготовленного на основе WO_3 , карбонатов лития и магния.

Более подробные сведения о люминесцентном анализе см. цитируемую выше книгу Е. А. Божевольнова.

§ 1. Использование экстракции для концентрирования и разделения ионов

Чувствительность аналитической реакции в очень сильной степени определяется концентрацией обнаруживаемых ионов. Чем выше концентрация данного вещества, тем чувствительней используется для его обнаружения реакция. Повышение чувствительности реакции может быть достигнуто в результате разделения (отделения) веществ друг от друга и повышения концентрации определяемого вещества в растворе.

Это особенно важно при обнаружении микропримесей, содержащихся в основном продукте или в особо чистых веществах. Поэтому методы разделения и концентрирования широко применяются в качественном анализе для повышения чувствительности реакции.

При разделении веществ происходит их распределение между твердой и жидкой фазами (методы химического и электрохимического осаждения, соосаждения, адсорбции, ионного обмена), жидкой и газообразной фазами (дистилляция), двумя жидкими фазами (экстракция), твердой и газообразной фазами (адсорбция, возгонка).

Экстракция — один из наиболее эффективных и распространенных методов концентрирования, пригодный для отделения как микропримесей, так и основного вещества. Этот метод основан на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями и последующем разделении и выделении вещества. В качестве несмешивающихся жидкостей чаще всего используют воду и органические растворители, обладающие различной растворяющей способностью по отношению к экстрагируемым веществам. Объем анализируемой водной фазы значительно превышает объем органической фазы, в которую переходит анализируемое вещество. В результате экстракционного концентрирования значительно повышается концентрация определяемого компонента.

Для более эффективного экстрагирования неорганических ионов органическими растворителями их очень часто предварительно переводят в соединения с ковалентной связью (I_2 , $HgCl_2$, HgI_2 , SbI_3 и др.), во внутрикомплексные соединения (дитизонаты, дигокарбаминаты, оксихинолинаты и др.), комплексные металлокислоты ($HFeCl_4$, $HSbCl_6$), гетерополисоединения и целый ряд других соединений.

На процесс экстракции в значительной степени влияют температура, время контакта фаз, природа органического вещества и реагента, величина pH и концентрация экстрагируемого вещества и реагента, а также присутствующих посторонних электролитов.

Экстракция комплексных соединений некоторых катионов органическими экстрагентами

Катион	Окраска комплекса	Область pH экстракции	Мешающие анионы
Экстракция ацетилацетонатов хлороформом			
Al ³⁺	белый	5—10	цитраты, тартраты
Cu ²⁺	сине-зеленый	1—10	цианиды
Fe ²⁺	оранжевый	0—7	цитраты, тартраты
Mn ²⁺	белый	6—10	—
Zn ²⁺	белый	5—10	цианиды
Экстракция 8-оксихинолинов хлороформом			
Al ³⁺	желтый	2,8—10	цитраты, тартраты
Ba ²⁺	желтый	11—12	цитраты, тартраты, сульфаты
Bi ³⁺	желто-оранжевый	1,9—10	цитраты при pH ниже 5,6
Ca ²⁺	желтый	10—12	цитраты, тартраты, сульфаты
Cd ²⁺	желто-оранжевый	7—10	цианиды
Cu ²⁺	желто-оранжевый	1—10	цианиды
Fe ³⁺	черный	1,2—5,5	цитраты
Pb ²⁺	желто-оранжевый	4—10	—
Mg ²⁺	желтый	9—10	—
Mn ²⁺	желтый	6,4—10	цианиды
Hg ²⁺	желто-оранжевый	4,5—10	цианиды, ацетаты
Ni ²⁺	желто-оранжевый	2,6—10	цианиды
Ag ⁺	желтый	7—10	хлориды, цианиды, цитраты
Sr ²⁺	желтый	11—12	сульфаты, цитраты, тартраты
Zn ²⁺	желто-оранжевый	4—10	цианиды
Экстракция дитизонатов хлороформом			
Bi ³⁺	красно-коричневый	0,2—1,5	хлориды, цианиды, тартраты
Cd ²⁺	красный	1,5—10	цианиды, цитраты, тартраты
Co ²⁺	фиолетовый	3,5—10	цитраты, цианиды
Cu ²⁺	красно-коричневый	1—10	цитраты, тартраты, цианиды
Pb ²⁺	красный	3—10	сульфаты, цитраты, фосфаты, тартраты
Mn ²⁺	темно-красный	8—10	цианиды
Hg ₂ ²⁺	оранжевый	1—10	цианиды, хлориды

По количеству соединений элементов, одновременно выделяемых из пробы, экстракционное концентрирование может быть групповым и избирательным. Качественный анализ экстрагируемых в органическую фазу ионов без последующей реэкстракции может быть успешно проведен полярографическим методом (см. гл. IX) или методом эмиссионного спектрального анализа (см. гл. XI). Химический качественный анализ органического экстракта во многих случаях затруднен в связи с плохой растворимостью аналитических реагентов. Тем не менее проведение групповых и специфических аналитических качественных реакций в органических растворителях очень перспективно.

Немаловажную роль в методах идентификации играет непосредственная окраска экстрактов. В табл. 65 приведены данные по экстракции комплексных соединений ряда катионов органическими экстрагентами.

Дитизон (дифенилтиокарбазон $S = C \begin{matrix} \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$) и диэтилдитиокарбамат натрия $(\text{NaS})_2\text{C} = \text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$) весьма эффективны для экстракции катионов, имеющих значительное сродство к сере (в водных растворах эти катионы образуют сульфиды).

8-Оксихинолин $\begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{N} \end{pmatrix}$ хорошо экстрагирует анионы, образующие достаточно устойчивые гидроксо- и аммиакатные комплексы, ацетилацетон $(\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} - \text{CH}_3)$ образует с экстрагируемыми ионами внутриклеточные соединения.

Использование смесей экстрагирующих реагентов позволяет значительно расширить возможности метода экстракционного концентрирования и разделения.

В последнее время в качественном анализе неорганических соединений все шире используются цветные экстракционные реакции.

§ 2. Анализ смеси катионов с использованием экстракционного разделения (по Чалмерсу)

В качестве реагентов при экстракционном разделении используются ацетилацетон, дитизон, диэтилдитиокарбамат натрия и 8-оксихинолин; органическими экстрагентами служат хлороформ, четыреххлористый углерод, смесь хлороформа и ацетона. Экстракционному разделению мешают анионы, образующие с исследуемыми катионами прочные комплексные соединения. Требуемое значение pH перед разделением достигается добавлением концентрированного раствора NH_3 или HNO_3 . Экстрагирование проводится трехкратно прибавлением 5 мл органического растворителя. Используемые ре-

Катион	Окраска комплекса	Область pH экстракции	Мешающие анионы
Ni ²⁺	фиолетовый	4—10	цианиды
Ag ⁺	оранжевый	1—10	хлориды, бромиды, иодиды, цианиды
Sn ²⁺	кирпично-красный	5,5—10	цианиды
Zn ²⁺	красный	2,5—10	цианиды, в больших количествах хлориды, фосфаты, цитраты, тартраты

Экстракция диэтилдитиокарбаминатов хлороформом или смесью хлороформа и ацетона (5:2)

Sb ^{III} , Sb ^V	кремовый	0—10	большие количества цианидов
As ^{III} , As ^V	белый	0—9,5	—
Bi ³⁺	желтый	0—10	цианиды
Cd ²⁺	белый	1—10	цианиды
Cr ^{VI}	серо-голубой	0—7	—
Co ²⁺	зеленый	0—10	цианиды
Fe ³⁺	коричневый	0—5	цианиды
Cu ²⁺	коричневый	0—10	цианиды
Pb ²⁺	белый	1—10	—
Mn ²⁺	винно-красный	1—10	цианиды
Hg ²⁺	белый	0—10	цианиды
Ni ²⁺	желто-зеленый	0—8	цианиды
Ag ⁺	белый	0—10	цианиды
Sn ²⁺	оранжевый	1—8	цианиды
Zn ²⁺	белый	1—10	цианиды

акции обнаружения катионов достаточно чувствительны, так что максимальный объем исследуемых растворов может не превышать 5 мл.

Для разделения могут быть использованы лабораторные делительные воронки небольшой емкости (50—100 мл). В ходе анализа используют следующие растворы: ацетилацетон в виде 20%-ного раствора в хлороформе; 8-оксихинолин — 0,5%-ный раствор в хлороформе; диэтилдитиокарбамат натрия прибавляют к анализируемому раствору в виде 1%-ного водного раствора, затем образующиеся диэтилдитиокарбаматы экстрагируют хлороформом или смесью хлороформа и ацетона (5:2); дитизон используется в виде насыщенного раствора в хлороформе.

Классификация катионов (по Чалмерсу)*. Первая аналитическая группа катионов (Cr³⁺-ионы) отделяются в виде осадка в аммиачной среде.

* Chalmers R. A., Dick D. M. Anal. Chim. Acta, v. 13, № 6, 1964, p. 520.

Вторая аналитическая группа катионов (Fe³⁺, Cu²⁺-ионы) экстрагируется в виде ацетилацетонатов хлороформом.

Третья аналитическая группа катионов (Ag⁺, Hg²⁺, Bi³⁺-ионы) экстрагируется в виде дитизонатов раствором хлороформа.

Четвертая аналитическая группа катионов (Cr^{VI}-ионы) экстрагируется этилацетатом в присутствии H₂O₂.

Пятая аналитическая группа катионов (Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Sb^{III}, Pb²⁺, Cd²⁺-ионы) при pH 8 экстрагируется в виде диэтилдитиокарбаматов смесью хлороформа и ацетона.

Шестая аналитическая группа катионов (Sn^{IV}, As^V-ионы) при pH 5 экстрагируется в виде диэтилдитиокарбаматов смесью хлороформа и ацетона.

Седьмая аналитическая группа катионов (Al³⁺, Mg²⁺-ионы) экстрагируется в виде соединений с 8-оксихинолином раствором хлороформа.

Восьмая аналитическая группа катионов (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺-ионы) анализируется из водной фазы.

Отделение и анализ катионов первой аналитической группы. К анализируемому раствору добавляют несколько капель 10%-ного раствора цитрата натрия (для предотвращения образования нерастворимых гидроксидов) и концентрированный раствор аммиака. В присутствии Cr³⁺-ионов выпадает серо-зеленый осадок гидроксида хрома (III).

Осадок 1
Cr(OH)₃

Раствор 1
Fe[(CH₂)₂C(OH)(COO)₃]₃,
{Mn[(CH₂)₂C(OH)(COO)₃]}⁻,
{Pb[(CH₂)₂C(OH)(COO)₃]}⁻,
[Cu(NH₃)₄]²⁺, [Ag(NH₃)₂]⁺,
[Hg(NH₃)₄]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺,
[Co(NH₃)₆]²⁺, Bi³⁺, Sb^{III}, Sn^{IV},
As^V, Al³⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺-ионы

Осадок отделяют центрифугированием и растворяют в 1 мл раствора HNO₃ (1:1). Помещают 1 каплю полученного раствора на фильтровальную бумагу, прибавляют 1 каплю концентрированного раствора Na₂O₂ и 1 каплю бензидина. В присутствии хрома образуется синее пятно.

Отделение и анализ катионов второй аналитической группы. Раствор 1 после отделения гидроксида хрома подкисляют HCl (1:1) до pH 1,5 и экстрагируют катионы второй группы 20%-ным раствором ацетилацетона в хлороформе.

Органическая фаза 2
ацетилацетонаты железа (III)
и меди + хлороформ

Водная фаза 2
Ag⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, Cr^{VI}, Ni²⁺, Co²⁺,
Mn²⁺, Zn²⁺, Sb^{III}, Pb²⁺, Cd²⁺,
Sn^{IV}, As^V, Al³⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺,
Ca²⁺-ионы

Органическую фазу 2 отделяют от водной фазы 2. Из органической фазы 2 производят реэкстракцию, прибавляя к ней 5 мл 6 н. раствора HCl. Фазы разделяют.

Органическая фаза 2а
раствор ацетилацетона в хлороформе

Обнаружение Fe³⁺-ионов. К водной фазе 2а осторожно прибавляют 2 мл концентрированной H₂SO₄ и трижды производят экстракцию малыми порциями (4 мл) амилового спирта (фазы 2б).

Органическая фаза 2б
Fe³⁺-ионы

Водная фаза 2а
Cu²⁺-, Fe³⁺-ионы

Водная фаза 2б
Cu²⁺-ионы

К органической фазе 2б добавляют 2—3 капли насыщенного ацетонного раствора KSCN. Появление красной окраски указывает на присутствие ионов железа.

Обнаружение Cu²⁺-ионов. К водной фазе 2б добавляют раствор концентрированного аммиака до тех пор, пока рН не возрастет до 10 (проба по универсальной индикаторной бумаге). Прибавляют 2—3 капли 1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют 2—3 мл хлороформа. Желто-коричневая окраска экстракта указывает на присутствие ионов меди (II).

Отделение и анализ катионов третьей аналитической группы. К водной фазе 2 прибавляют насыщенный раствор дитизона в CCl₄, повторяя процедуру экстракции до тех пор, пока органическая фаза 3 перестанет окрашиваться.

Органическая фаза 3
дитизонаты серебра, ртути (II),
висмута

Водная фаза 3
Cr^{VI}-, Ni²⁺-, Co²⁺-, Mn²⁺-, Zn²⁺-,
Sb^{III}-, Pb²⁺-, Cd²⁺-, Sn^{IV}-, As^V-, Al³⁺-,
Mg²⁺-, Ba²⁺-, Sr²⁺-, Ca²⁺-ионы

Обнаружение Bi³⁺-ионов. Органическую фазу 3 реэкстрагируют двумя порциями 0,2 н. раствора NaCl по 5 мл (фазы 3а).

Органическая фаза 3а
дитизонаты серебра, ртути (II)

Водная фаза 3а
Bi³⁺-ионы

К водной фазе 3а приливают 2—3 капли 10%-ного раствора тиомочевины. Появление черного осадка свидетельствует о присутствии Bi³⁺-ионов.

Обнаружение Ag⁺-ионов. Органическую фазу 3а промывают 3 мл воды и обрабатывают 5 мл 1 н. раствора NaCl при рН 1 (фазы 3б).

Органическая фаза 3б
дитизонат ртути (II)

Водная фаза 3б
ионы серебра

Доводят рН водной фазы 3б до 8—10 добавлением концентрированного раствора аммиака и из него экстрагируют ионы серебра в виде дитизоната четыреххлористым углеродом (фазы 3в).

Органическая фаза 3в
дитизонат серебра

Водная фаза 3в
раствор NH₃

Красно-оранжевая окраска органической фазы 3в указывает на присутствие ионов серебра.

Обнаружение Hg²⁺-ионов. Органическую фазу 3б промывают 5 мл дистиллированной воды, приливают 5 мл 1 н. раствора KI при рН 1. Фазы 3г разделяют.

Органическая фаза 3г
раствор дитизона в CCl₄

Водная фаза 3г
HgI₄²⁻-ионы

Доводят рН водной фазы разбавленным (1 : 1) раствором аммиака до 8 и экстрагируют соединения ртути (II) раствором дитизона в CCl₄ (фазы 3д). Оранжевый цвет органической фазы 3д указывает на присутствие Hg²⁺-ионов.

Органическая фаза 3д
дитизонат ртути (II)

Водная фаза 3д
раствор аммиака, KI

Отделение и анализ катионов четвертой аналитической группы.
Обнаружение Cr^{VI}-ионов. Соединения Cr^{VI} в присутствии H₂O₂ экстрагируют уксусноэтиловым эфиром (этилацетатом) из водной фазы 3. Голубая окраска органической фазы 4 свидетельствует о присутствии в растворе ионов хрома.

Органическая фаза 4
Cr^{VI}-ионы

Водная фаза 4
Ni²⁺-, Co²⁺-, Mn²⁺-, Zn²⁺-, Sb^{III}-,
Pb²⁺-, Cd²⁺-, Sn^{IV}-, As^V-, Al³⁺-,
Mg²⁺-, Ca²⁺-, Sr²⁺-, Ba²⁺-ионы

Отделение и анализ катионов пятой аналитической группы. К водной фазе 4 прибавляют концентрированный раствор NH₃ до рН 8, затем 1%-ный водный раствор диэтилдитиокарбамата натрия до достижения полноты осаждения. Диэтилдитиокарбаматы катионов никеля, кобальта, марганца, цинка, сурьмы (III), свинца и кадмия экстрагируют смесью хлороформа и ацетона (5 : 2).

Органическая фаза 5
диэтилдитиокарбаматы никеля, ко-
бальта, марганца, цинка, сурь-
мы (III), свинца, кадмия

Водная фаза 5
Sn^{IV}-, As^V-, Al³⁺-, Mg²⁺-, Ba²⁺-,
Sr²⁺-, Ca²⁺-ионы

Обнаружение Pb²⁺-ионов. Органическую фазу 5 реэкстрагируют 5 мл 1 н. раствора HCl (фазы 5а).

Органическая фаза 5а
диэтилдитиокарбаматы никеля, ко-
бальта, марганца, сурьмы (III)

Водная фаза 5а
Pb²⁺-, Zn²⁺-, Cd²⁺-ионы

Водную фазу 5а обрабатывают разбавленным раствором NH₃ (1 : 1) до тех пор, пока рН раствора станет равно ~8, затем добавляют 2 мл 10%-ного раствора KCN (осторожно — яд!) и экстрагируют соединения свинца 1%-ным раствором дитизона в CCl₄ (фазы 5б).

Органическая фаза 5б
дитизонат свинца

Водная фаза 5б
[Cd(CN)₄]²⁻-, [Zn(CN)₄]²⁻-ионы

В присутствии ионов свинца органическая фаза 5б окрашивается в красный цвет.

Обнаружение Zn^{2+} - и Cd^{2+} -ионов. К водной фазе 5б добавляют 1 н. раствор HCl до $pH \sim 1$ и по каплям приливают формальдегид до появления желтой окраски. Добавлением разбавленного (1 : 1) раствора NH_3 повышают pH до 8. Экстрагируют 1%-ным раствором дитизона в CCl_4 (фазы 5в).

Органическая фаза 5в
дитизонаты цинка и кадмия

Водная фаза 5в
 CN^- , Cl^- , NH_4^+ -ионы

Если органическая фаза 5в окрашена в красный цвет, присутствуют соединения цинка и (или) кадмия. Органическую фазу 5в ре-экстрагируют 5 мл 0,25%-ного водного раствора ЭДТА (этилендиаминтетраацетата натрия).

Органическая фаза 5 г
комплексонаты цинка и кадмия

Водная фаза 5г
раствор ЭДТА

Если органическая фаза 5г не окрашена, присутствуют только Zn^{2+} -ионы. Если органическая фаза 5г окрашивается в пурпурный цвет, могут присутствовать Zn^{2+} - и Cd^{2+} -ионы. В случае, если органическая фаза 5г принимает зеленую окраску, присутствуют только Cd^{2+} -ионы.

Обнаружение Ni^{2+} -ионов. Органическую фазу 5а обрабатывают двумя порциями по 5 мл 10%-ного водного раствора KCN (осторожно — яд!).

Органическая фаза 5д
цианиды марганца, кобальта

Водная фаза 5д
 Sb^{III} , Ni^{2+} -ионы

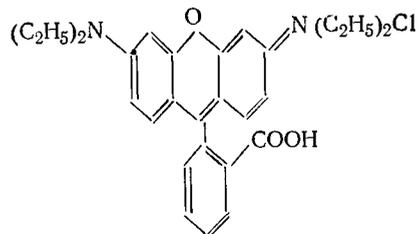
Водную фазу 5д делят на две порции. Одну часть водной фазы 5д подкисляют разбавленным (1 : 1) раствором HNO_3 , кипятят, охлаждают и добавляют 1 мл 10%-ного раствора этилксантогената калия и экстрагируют двумя миллилитрами хлороформа (фазы 5е).

Органическая фаза 5е
этилксантогенат никеля

Водная фаза 5е
 Sb^{III} -ионы

Органическая фаза 5е в присутствии Ni^{2+} -ионов окрашена в оранжевый цвет.

Обнаружение Sb^{III} -ионов. Ко второй части водной фазы 5д добавляют формальдегид до появления желтого окрашивания, затем 5 мл концентрированного раствора HCl и в качестве окислителя сульфат церия (IV). Избыток окислителя разрушают добавлением солянокислого гидроксиламина. К смеси приливают 2 мл 2%-ного раствора родамина Б



в бензоле и экстрагируют бензолом (фазы 5ж).

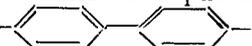
Органическая фаза 5ж
родаминат сурьмы

Водная фаза 5ж
 Ce^{IV} -ионы

Пурпурная окраска органической фазы 5ж свидетельствует о присутствии Sb^{III} -ионов.

Обнаружение Mn^{2+} -ионов. Органическую фазу 5д упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл концентрированного раствора HNO_3 и разбавляют до 3 мл дистиллированной водой (фаза 5з).

Водная фаза 5з
 Co^{2+} , Mn^{2+} -ионы

1 каплю раствора 5з наносят на фильтровальную бумагу смачивают образовавшееся пятно 1 каплей 2 н. раствора $NaOH$ и 1 каплей раствора бензидина (H_2N -- NH_2). В присутствии ионов марганца (II) появляется серо-голубое окрашивание.

Обнаружение ионов кобальта. К 1 мл раствора 5з приливают 5 мл насыщенного ацетонового раствора $KCNS$. Появление синего окрашивания подтверждает присутствие соединений кобальта.

Отделение и анализ катионов шестой аналитической группы. К водной фазе 5 прибавляют разбавленный раствор HCl (1 : 1) до $pH \sim 5$. Добавляют 1%-ный раствор диэтилдитиокарбамата натрия до полного осаждения и экстрагируют смесью хлороформа и ацетона (5 : 2).

Органическая фаза 6
диэтилдитиокарбаматы олова
и мышьяка

Водная фаза 6
 Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -ионы

Обнаружение Sn^{IV} -ионов. Органическую фазу 6 упаривают досуха, сухой остаток растворяют в концентрированном растворе HCl и разбавляют равным объемом дистиллированной воды (фаза 6а).

Водная фаза 6а
 $SnCl_6^{2-}$, AsO_4^{3-} -ионы

Фазу 6а делят на 2 части. К одной части раствора 6а добавляют кристаллический цианид ртути и 0,5 г гипофосфита натрия, раствор кипятят. 1 каплю полученного раствора наносят на какотелиновую бумагу. Появление красного пятна указывает на присутствие соединений олова (IV).

Обнаружение As^V -ионов. Ко второй части раствора 6а добавляют цинковую пыль (осторожно: AsH_3 — яд!). Над пробиркой с анализируемым раствором помещают фильтровальную бумагу, смоченную раствором $AgNO_3$. В присутствии соединений мышьяка на бумаге появляется черное пятно.

Отделение и анализ катионов седьмой аналитической группы. К водной фазе 6 добавляют концентрированный раствор NH_3 до

pH ~ 10, приливают 10 капель бутиламина и экстрагируют 0,5%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе.

Органическая фаза 7
оксихинолилаты алюминия и магния

Водная фаза 7
Ba²⁺-, Sr²⁺-, Ca²⁺-ионы

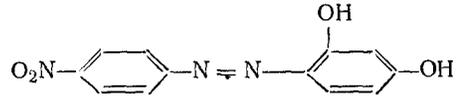
Обнаружение Al³⁺-ионов. Органическую фазу 7 реэкстрагируют 6 н. раствором HCl. Повышают pH до ~5—6, прибавляя по каплям 2 н. раствор NaOH и экстрагируют 2—3 мл хлороформа (фазы 7а).

Органическая фаза 7а
оксихинолилат алюминия

Водная фаза 7а
Mg²⁺-ионы

Окрашивание органической фазы 7а в желтый цвет, флуоресцирующий зеленым в ультрафиолетовом излучении, указывает на присутствие Al³⁺-ионов.

Обнаружение Mg²⁺-ионов. Водную фазу 7а упаривают до объема 1 мл. К 5 каплям этого раствора прибавляют 1 каплю реактива магнетона 1



и 5 капель 2 н. раствора NaOH. В присутствии Mg²⁺-ионов появляется синее окрашивание.

Отделение и анализ катионов восьмой аналитической группы. Ba²⁺-, Sr²⁺- и Ca²⁺-ионы остаются в водной фазе 7 после отделения органической фазы.

Обнаружение Ca²⁺-ионов. Водную фазу 7 упаривают до объема 1 мл (фаза 7б). К двум каплям раствора 7б прибавляют 2 капли концентрированного раствора K₄[Fe(CN)₆] и 4 капли этилового спирта. Смесь энергично перемешивают. Появление белого осадка или мути указывает на присутствие Ca²⁺-ионов.

Обнаружение Ba²⁺-ионов. К 10 каплям раствора 7б прибавляют 2 капли 2н. раствора уксусной кислоты, 10 капель 3н. раствора ацетата калия и 3 капли 3н. раствора K₂CrO₄. В присутствии Ba²⁺-ионов выпадает желтый осадок. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 7в
BaCrO₄

Раствор 7в
Sr²⁺-ионы

Обнаружение Sr²⁺-ионов. К раствору 7в добавляют 6 капель концентрированного раствора NH₃ и 2 капли 3н. раствора K₂CrO₄. Нагревают почти до кипения и медленно приливают 15 капель этилового спирта. В присутствии Sr²⁺-ионов выпадает желтый осадок. Схема систематического хода анализа по Чалмерсу представлена в табл. 66.

Таблица 66
Схема систематического хода анализа смеси катионов с использованием экстракционного разделения (по Чалмерсу)

Операции	Реактивы	Раствор 1	Водная фаза 2	Водная фаза 3	Водная фаза 4	
Отделение катионов I аналитической группы (осадок 1)	конц. раствор NH ₃ в присутствии цитрата натрия	[Fe(CH ₂) ₂ C(OH)(COO) ₃], {Mn[(CH ₂) ₂ C(OH)(COO) ₃]}-, {Pb[(CH ₂) ₂ C(OH)(COO) ₃]}-, [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ , [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ , Bi ³⁺ -, SbIII-, SnIV-, AsV-, As ⁵⁺ H, Al ³⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы	Cr ³⁺ -, Fe ³⁺ -, Cu ²⁺ -, Ag ⁺ -, Hg ²⁺ -, Bi ³⁺ -, CrVI-, Ni ²⁺ -, Co ²⁺ -, Mn ²⁺ -, Zn ²⁺ -, SbIII-, Pb ²⁺ -, Cd ²⁺ -, SnIV-, AsV-, Al ³⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы	Ag ⁺ -, Hg ²⁺ -, Bi ³⁺ -, CrVI-, Ni ²⁺ -, Co ²⁺ -, Mn ²⁺ -, Zn ²⁺ -, SbIII-, Pb ²⁺ -, Cd ²⁺ -, SnIV-, AsV-, Al ³⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы	CrVI-, Ni ²⁺ -, Co ²⁺ -, Mn ²⁺ -, Zn ²⁺ -, SbIII-, Pb ²⁺ -, Cd ²⁺ -, SnIV-, AsV-, Al ³⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы	Водная фаза 4
Отделение катионов II аналитической группы (органическая фаза 2)	HNO ₃ до pH 1,5 + 20%-ный раствор ацетилцетона в хлороформе	Органическая фаза 2	Органическая фаза 2	Органическая фаза 3	Органическая фаза 4	
Отделение катионов III аналитической группы (органическая фаза 3)	насыщенный раствор дитизона в CCl ₄ + хлороформ	Органическая фаза 3	Органическая фаза 3	Органическая фаза 3	Органическая фаза 4	
Отделение катионов IV аналитической группы (органическая фаза 4)	20%-ный раствор H ₂ O ₂ , этилацетат	Органическая фаза 4	Органическая фаза 4	Органическая фаза 4	Органическая фаза 4	

Операции	Реактивы	Cr ³⁺ -, Fe ³⁺ -, Co ²⁺ -, Ag ⁺ -, Hg ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Cu ²⁺ -, Mn ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Sb ^{III} -, Pb ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Sn ^{IV} -, As ^V -, Al ³⁺ -, Mg ²⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы			
Отделение катионов V аналитической группы (органическая фаза 5)	pH 8, диэтилдитиокарбамат натрия, смесь хлороформа и ацетона (5:2)	Органическая фаза 5 диэтилдитиокарбаматы кобальта, марганца, цинка, сурьмы, свинца, кадмия	Водная фаза 5 Sn ^{IV} -, As ^V -, Al ³⁺ -, Mg ²⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы	Органическая фаза 6 диэтилдитиокарбаматы олова и мышьяка	Водная фаза 6 Al ³⁺ -, Mg ²⁺ -, Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы
Отделение катионов VI аналитической группы (органическая фаза 6)	pH 5, диэтилдитиокарбамат натрия, смесь хлороформа и ацетона (5:2)				
Отделение катионов VII аналитической группы (органическая фаза 7)	8-оксхинолин, хлороформ				Водная фаза 7 Ba ²⁺ -, Sr ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы

§ 3. Анализ смеси катионов с использованием экстракционного разделения и метода кольцевой печи *

Принцип метода. Использование метода кольцевой печи в сочетании с экстракционным концентрированием позволяет проводить обнаружение ионов из очень небольших объемов непосредственно в органической фазе, без последующей реэкстракции.

Исследуемые катионы подразделяют на четыре группы, образующие неводные экстракты хлоридов металлов (комплексные металлоокислоты), роданиды, ацетилацетонаты и диэтилдитиокарбаминаты, располагающиеся на фильтровальной бумаге в виде колец при использовании кольцевой печи. Катионы пятой аналитической группы, неэкстрагируемые органическими экстрагентами, остаются в водной фазе.

Первая аналитическая группа катионов: Sb^{III}-, As^V- и Fe³⁺-ионы. К первой аналитической группе катионов относятся ионы, экстрагируемые в виде комплексных металлоокислот смесью метилизобутилкетона и *n*-амилацетата.

Вторая аналитическая группа катионов: Sn^{IV}-, Co²⁺- и Zn²⁺-ионы. Ко второй аналитической группе относятся катионы, экстрагируемые в виде соединений с роданидом аммония диэтиловым эфиром.

Третья аналитическая группа катионов: Al³⁺-, Cr³⁺- и Cu²⁺-ионы. К третьей аналитической группе относятся катионы, экстрагируемые в виде внутрикомплексных соединений — ацетилацетонатов.

Четвертая аналитическая группа катионов: Ni²⁺-, Cd²⁺-, Pb²⁺-, Hg²⁺-, Mn²⁺-, Mg²⁺- и Bi³⁺-ионы. К четвертой аналитической группе относятся катионы, экстрагируемые в виде диэтилдитиокарбаматов диэтиловым эфиром.

Пятая аналитическая группа катионов: Ba²⁺-, Sr²⁺- и Ca²⁺-ионы. Катионы пятой аналитической группы после всех перечисленных процедур экстракционного отделения катионов первых четырех групп остаются в водной фазе.

Метод кольцевой печи предназначен для анализа одной капли раствора, содержащего несколько ионов. Метод сводится к следующему: фильтровальную бумагу помещают на нагревательный круг электрической печи и каплю анализируемого раствора наносят в центр бумаги. Добавление реагента фиксирует положение отдельных ионов, в то время как другие ионы смещаются к периферии кольца вследствие капиллярной активности фильтровальной бумаги. Благодаря быстрому выпариванию промывной жидкости (чему способствует горячая поверхность) вымываемые ионы концентрируются в виде кольца. Разделение очень эффективно.

* West P. W., Mukherji A. K. Analytical Chemistry, v. 31, № 5, 1959, p. 947—950.

§ 4. Аппаратура метода экстракционного концентрирования с использованием кольцевой печи

Техника проведения анализа. Органическая и водная фазы должны находиться в контакте при энергичном перемешивании в обычной пробирке или микроцилиндре. Для полноты извлечения ионов проводят трехкратное концентрирование. Фазы разделяют с помощью экстракционной пипетки. Анализируют только органическую фазу. Для этого каплю раствора органической фазы переносят с помощью капиллярной пипетки в центр фильтровальной бумаги, помещенной в кольцевую печь.

Кольцевая печь (рис. 30) представляет собой цилиндрический алюминиевый блок 1, в котором просверлено отверстие 2. Внутри блока находится нагревательный элемент. Температура нагрева регулируется реостатом. Снаружи цилиндр 1 фиксирован алюминиевым прутком 6, поддерживающим направляющую трубку 4, закрепляемую на нужной высоте винтом 3. Стекло́нная трубка 4 служит держателем капиллярной пипетки 5. Трубка должна быть установлена строго вертикально, нижний конец ее должен находиться точно над центром отверстия 2. При этом нижний конец пипетки должен быть расположен на высоте 2—3 мм над поверхностью нагревательного блока 1. Температура поверхности нагрева блока должна быть в пределах 80—115° С.

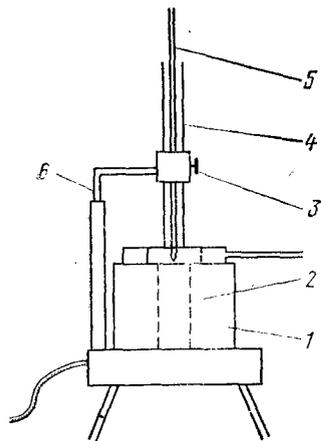


Рис. 30. Кольцевая печь

На бумагу для ее фиксации накладывают алюминиевое кольцо. Пятно промывают 0,1 н. раствором HCl, которая адсорбируется фильтровальной бумагой. При промывании на горячей поверхности происходит испарение; при этом осадки солей образуют концентрические круги. 5—10 промываний позволяют количественно сконцентрировать ионы в виде четких кольцевых зон. Затем фильтровальную бумагу на печи высушивают и разрезают на несколько секторов. На каждом отдельном секторе фильтровальной бумаги после обработки соответствующим реагентом образуется окрашенная дуга.

Водная фаза, остающаяся после экстракции каждой группы, подвергается дальнейшей экстракции с соблюдением соответствующих условий. При этом все описанные выше операции повторяются.

§ 5. Ход анализа смеси катионов методом экстракции с использованием кольцевой печи

Анализ смеси катионов первой аналитической группы. Несколько капель водного анализируемого раствора обрабатывают двумя каплями концентрированного раствора HCl (концентрация HCl после разбавления должна быть 7 н.). Экстрагирование проводят двумя миллилитрами смеси метилизобутилкетона и *n*-амилацетата (2 : 1).

Органическая фаза 1
[SbCl₆]³⁻, [FeCl₄]⁻, As^{III}-ионы

Водная фаза 1
Co²⁺, Zn²⁺, Sn^{IV}, Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺,
Ni²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, Pb²⁺, Hg²⁺,
Mn²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺-ионы

Органическая фаза 1 в виде пятна на фильтровальной бумаге промывается 4—5 раз 0,1 н. раствором HCl. Кольцо разрезают на четыре сектора.

Обнаружение Fe³⁺-ионов. Часть кольца на одном из секторов обрабатывают 1%-ным раствором K₄[Fe(CN)₆]. В присутствии Fe³⁺-ионов образуется синее кольцо.

Обнаружение Sb^{III}- и As^V-ионов. Часть фильтровальной бумаги с находящимся на ней кольцом измельчают в пробирке с разбавленным (1 : 1) раствором HCl, добавляют гранулированный цинк. Над пробиркой помещают кусочек фильтровальной бумаги, пропитанной раствором AgNO₃. В присутствии соединений сурьмы или мышьяка на фильтровальной бумаге появляется черное пятно.

Часть кольца в виде дуги, как можно ближе расположенной к осадку, вырезают и помещают на кольцевую печь. На кольцо наносят несколько капель раствора HCl (1 : 1) и 1 каплю 5%-ного раствора KI и перемешивают. Сверху наносят 1 каплю 0,5%-ного раствора роданина B и раствор перемешивают опять. Синеголубой осадок на бумаге свидетельствует о присутствии сурьмы. Для сравнения проводят холостой опыт.

Анализ смеси катионов второй аналитической группы. Водную фазу 1 после отделения катионов первой аналитической группы смешивают с 3 каплями 7 н. раствора NH₄SCN и экстрагируют катионы второй аналитической группы 2—3 мл диэтилового эфира. Кольцо на фильтре промывают 4—5 порциями 0,1 н. раствора HCl.

Органическая фаза 2
[Co(SCN)₄]²⁻, [Zn(SCN)₄]²⁻,
Sn^{IV}-ионы

Водная фаза 2
Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺,
Pb²⁺, Hg²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺,
Sr²⁺, Ca²⁺-ионы

Обнаружение Co²⁺-ионов. Голубая окраска органической фазы 2 свидетельствует о присутствии Co²⁺-ионов. Для подтверждения часть кольца обрабатывают 1%-ным спиртовым раствором реактива α-нитрозо-β-нафтол в аммиачной среде. В присутствии Co²⁺-ионов образуется коричневое пятно.

Обнаружение Zn^{2+} -ионов. Часть кольца в течение минуты выдерживают в парах концентрированного раствора NH_3 , затем обрабатывают 0,01%-ным раствором дифенилтиокарбазона в CCl_4 . В присутствии Zn^{2+} -ионов появляется красное пятно.

Обнаружение Sn^{IV} -ионов. Часть кольца обрабатывают раствором Na_2S . В присутствии соединений олова (IV) образуется желтое кольцо.

Анализ смеси катионов третьей аналитической группы. Водную фазу 2 обрабатывают 1—2 каплями разбавленного (1:1) раствора HCl для того, чтобы создать $pH \sim 2$. Катионы третьей аналитической группы экстрагируют двумя миллилитрами ацетилацетона. Водный и органический слои должны находиться в контакте в течение 2—3 мин, так как некоторые ацетилацетонаты экстрагируются медленно.

Органическая фаза 3
ацетилацетонаты алюминия, хрома,
меди

Водная фаза 3
 Ni^{2+} -, Cd^{2+} -, Bi^{3+} -, Pb^{2+} -, Hg^{2+} -,
 Mg^{2+} -, Mn^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -ионы

Al^{3+} -ионы не полностью экстрагируются при $pH 2$, поэтому часть водной фазы 3 после трехкратной экстракции обрабатывают несколькими каплями 4 н. раствора $NaOH$ до создания $pH \sim 7$.

Органическая фаза 3а
ацетилацетонат алюминия

Каждую органическую фазу (3 и 3а) в виде колец на бумаге промывают 0,1 н. раствором HCl . Кольцо органической фазы 3 анализируют на присутствие Cu^{2+} -ионов, кольцо органической фазы 3а — на присутствие Al^{3+} -ионов. Соединения хрома (III) экстрагируются неполностью и поэтому могут быть обнаружены также в последующем ходе анализа.

Обнаружение Al^{3+} -ионов. Часть кольца обрабатывают каплей разбавленного (1:1) раствора CH_3COOH и каплей 0,002%-ного спиртового раствора морина. Зеленая флуоресценция в ультрафиолетовом излучении свидетельствует о присутствии Al^{3+} -ионов.

Обнаружение Cu^{2+} -ионов. Часть кольца выдерживают в парах концентрированного раствора NH_3 и обрабатывают 0,1%-ным спиртовым раствором дитиооксиамида. В присутствии Cu^{2+} -ионов образуется черное пятно.

Обнаружение Cr^{3+} -ионов. Часть кольца обрабатывают 2 н. раствором $NaOH$ и наносят 1—2 капли 20%-ного раствора H_2O_2 . Появление желтого окрашивания свидетельствует о наличии соединений хрома (III).

Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы. Водную фазу 3 обрабатывают 2%-ным раствором диэтилдитиокарбамата натрия при $pH 3$. В некоторых случаях при добавлении реактива может образоваться осадок, который растворяют при дальнейшем экстрагировании диэтиловым эфиром.

Органическая фаза 4
диэтилдитиокарбаматы висмута, никеля,
кадмия, свинца, ртути (II), марганца, магния

Водная фаза 4
 Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -ионы

Поскольку диэтилдитиокарбамат натрия быстро разрушается в кислой среде, экстракцию следует проводить сразу же после прибавления избытка реактива. Кольцо может быть окрашено в коричневый цвет за счет продуктов разложения диэтилдитиокарбамата натрия. Окраску разрушают, выдерживая кольцо в парах брома.

Обнаружение Cd^{2+} -ионов. Несколько капель органической фазы 4 помещают в центр фильтровальной бумаги, которую потом выдерживают в токе H_2S в течение двух минут. При этом осаждаются сульфиды катионов четвертой аналитической группы, которые концентрируются в центре фильтровальной бумаги. После промывания бумаги 0,1 н. раствором HCl пятно выдерживают в парах $BaCl_2$, а затем в парах концентрированного раствора NH_3 . Фильтровальную бумагу помещают на кольцо печи и центральное пятно промывают 0,1 н. раствором NH_3 . При этом в кольцо вымываются только ионы кадмия. Часть кольца обрабатывают раствором Na_2S . В присутствии Cd^{2+} -ионов образуется желтое окрашивание.

Обнаружение Bi^{3+} -ионов. Часть органической фазы 4 после промывания 0,1 н. раствором HCl образует кольцо. При обработке отдельного сектора этого кольца 1%-ным раствором NH_4SCN в присутствии Bi^{3+} -ионов образуется желтое окрашивание.

Обнаружение Hg^{2+} -ионов. Сектор кольца обрабатывают 4 н. раствором HCl . После высушивания бумаги наносят каплю 0,01%-ного раствора дифенилтиокарбазона в CCl_4 . Оранжевое пятно свидетельствует о присутствии Hg^{2+} -ионов.

Часть кольца можно обработать 10%-ным раствором малоновой кислоты, высушить, затем опять обработать 0,1%-ным раствором дифенилкарбазида. В присутствии Hg^{2+} -ионов образуется синее пятно.

Обнаружение Mn^{2+} -ионов. Сектор кольца обработать 20%-ным раствором NaF , высушить, кольцо обработать 4 н. раствором $NaOH$. В присутствии Mn^{2+} -ионов образуется черно-бурая окраска.

Обнаружение Mg^{2+} -ионов. Часть кольца обрабатывают 1%-ным раствором титанового желтого. В присутствии ионов магния появляется розовое окрашивание.

Обнаружение Ni^{2+} -ионов. Сектор фильтровальной бумаги обрабатывают парами концентрированного раствора NH_3 в течение 30 с, а затем 1%-ным раствором диметилглиоксима. В присутствии ионов никеля образуется красное кольцо.

Обнаружение Pb^{2+} -ионов. Часть кольца обрабатывают парами концентрированного раствора NH_3 и опрыскивают свежеприготовленным раствором родизоновой кислоты. Затем фильтровальную бумагу выдерживают в парах концентрированного раствора HCl . В присутствии Pb^{2+} -ионов кольцо постепенно приобретает следующие цвета: желтый, красный, синий, фиолетовый.

Схема экстракционного разделения смеси катионов с использованием кольцевой печи

Операции	Реактивы	Sb^{V} , As^{III} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{IV} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} -ионы
Экстракционное отделение катионов I группы	концентрированный раствор HCl , смесь метилэобутилкетона и <i>n</i> -амилацетата (2:1)	Водная фаза I Co^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{IV} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} -ионы
Экстракционное отделение катионов II группы	7 н. раствор NH_4SCN , диэтиловый эфир	Водная фаза 2 Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} -ионы
Экстракционное отделение катионов III группы	HCl (1:1), ацетилацетон	Водная фаза 3 Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} -ионы
Экстракционное отделение катионов IV группы	диэтилдитиокарбамат натрия, диэтиловый эфир	Органическая фаза 4 диэтилдитиокарбаматы никеля, кадмия, свинца, ртути, марганца, магния, висмута

Анализ смеси катионов пятой аналитической группы. Водную фазу 4 используют непосредственно для анализа на кольцевой печи. Обнаружение Ba^{2+} , Sr^{2+} , и Ca^{2+} -ионов. Свежеприготовленный концентрированный раствор родизоновой кислоты дает окрашенные кольца со всеми тремя ионами. Реакцию можно сделать специфичной для каждого иона, варьируя условия ее проведения*. Схема экстракционного разделения смеси катионов на группы в ходе анализа с использованием кольцевой печи представлена в табл. 67.

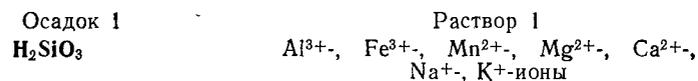
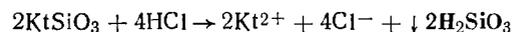
* См. Крешков А. П. Основы аналитической химии, Гл. V, § 3. М., Химия, 1976.

Часть III
АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА

§ 1. Анализ силикатов
(аммиачно-фосфатный метод анализа)

Анализ силикатов, разлагаемых кислотами. 1. *Разложение силиката.* 0,05—0,1 г измельченного силиката помещают в фарфоровую чашку, приливают 2 н. раствор HCl и выпаривают на водяной бане. К остатку прибавляют 2—3 капли концентрированной HCl, 3—5 мл воды и нагревают до кипения. Через 15—20 мин осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, подкисленной HCl.

Разложение силиката хлористоводородной кислотой идет по схеме



2. *Отделение $Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$ -ионов.* В раствор 1 приливают по нескольку капель NH_4Cl , 2 н. водного раствора аммиака (до явно щелочной реакции), бромной воды и нагревают до кипения. Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, к которой добавлен NH_4Cl .



3. *Отделение и открытие Al^{3+} -ионов.* Осадок 2 обрабатывают в чашке 6 н. раствором NaOH и нагревают до кипения. Осадок отделяют центрифугированием.



Раствор 3 подкисляют 2 н. раствором HCl для перевода AlO_3^{3-} в Al^{3+} и открывают Al^{3+} -ионы, как описано в гл. II.

4. *Растворение осадка 3 и открытие Fe^{3+}, Mn^{2+} -ионов.* Осадок 3 растворяют в 2 н. растворе HNO_3 при нагревании с прибавлением 3—4 капель раствора H_2O_2 .

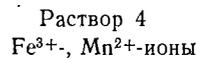


Таблица 68

Схема хода анализа силикатов, разлагаемых и неразлагаемых кислотами

Операции	Реактивы	Силикат, содержащий, кроме кремния, As, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K
Разложение силиката	Осадок 1 $\downarrow H_2SiO_3$	Раствор 1 $Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, K^+$ -ионы
Отделение $Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}$ -ионов (раствор 1)	HCl (при нагревании)	Осадок 2 $\downarrow Al(OH)_3, \downarrow Fe(OH)_3, \downarrow H_2MnO_3$
Отделение и открытие Al^{3+} -ионов (осадок 2)	$NH_3 + NH_4Cl$ (водный раствор) + Br_2 (при нагревании)	Осадок 3 $\downarrow Fe(OH)_3, \downarrow H_2MnO_3$
Растворение осадка 3 и открытие Fe^{3+}, Mn^{2+} -ионов	NaOH (при нагревании)	Раствор 3 AlO_3^{3-} -ионы
Отделение Ca^{2+}, Mg^{2+} -ионов (раствор 2) 1-я проба	$HNO_3 + H_2O_2$	Осадок 4а $\downarrow CaCO_3, \downarrow (MgOH)_2CO_3$
	Na ₂ CO ₃ (при нагревании)	Раствор 4 Fe^{3+}, Mn^{2+} -ионы
		Раствор 4а Na^+, K^+ -ионы Стратияте K^+ -ионов

Операции	Реактивы	Силикат, содержащий, кроме кремния, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K
2-я проба	K_2CO_3 (при нагревании)	Осадок 4б $\downarrow CaCO_3$, $\downarrow (MgOH)_2CO_3$
Растворение осадков 4а и 4б	CH_3COOH	Раствор 5 Ca^{2+} , Mg^{2+} -ионы
Отделение Ca^{2+} от Mg^{2+} -ионов и открытие Ca^{2+} -ионов (раствор 5)	$(NH_4)_2C_2O_4$	Осадок 5 $\downarrow CaC_2O_4$
Открытие Mg^{2+} -ионов (раствор 6)	NH_3 (водный раствор) + $(NH_4)_2HPO_4$ + NH_4Cl	Осадок 6 $\downarrow MgNH_4PO_4$

Примечание. Силикаты, не разлагаемые кислотами, сплавляют с Na_2CO_3 или смесью $Na_2CO_3 + K_2CO_3$, полученный плав обрабатывают HCl и далее анализ проводят по приведенной выше схеме.

В полученном растворе открывают Mn^{2+} - и Fe^{3+} -ионы, как описано в гл. II.

5. **Отделение Ca^{2+} -, Mg^{2+} -ионов.** Раствор 2 делят на две части. Часть раствора (1-я проба) обрабатывают при кипячении раствором Na_2CO_3 до полного удаления аммиака (проба на фильтровальную бумагу, смоченную $Hg(NO_3)_2$ (см. гл. II); другую часть раствора (2-я проба) обрабатывают раствором K_2CO_3 также до удаления аммиака (см. гл. II). В каждой пробе отделяют осадок центрифугированием.

Осадок 4а (1-я проба)
 $CaCO_3$, $Mg_2(OH)_2CO_3$

Раствор 4а (1-я проба)
 K^+ -, Na^+ -ионы

Открывают K^+ -ионы в растворе 4а.

Осадок 4б (2-я проба)
 $CaCO_3$, $Mg_2(OH)_2CO_3$

Раствор 4б (2-я проба)
 Na^+ -, K^+ -ионы

Открывают Na^+ -ионы в растворе 4б.

6. **Растворение осадков 4а и 4б.** Осадок 4а 1-й пробы соединяют с осадком 4б 2-й пробы и растворяют в 2н. растворе CH_3COOH .

Раствор 5
 Ca^{2+} -, Mg^{2+} -ионы

7. **Отделение Ca^{2+} -, Mg^{2+} -ионов и открытие Ca^{2+} -ионов.** К раствору 5 прибавляют раствор $(NH_4)_2C_2O_4$ и нагревают. Полученный осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 5
 CaC_2O_4

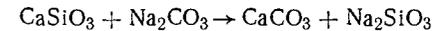
Раствор 6
 Mg^{2+} -ионы

8. **Открытие Mg^{2+} -ионов.** В растворе 6 открывают Mg^{2+} -ионы, как указано в гл. II.

Осадок 6
 $MgNH_4PO_4$

Схема хода анализа силикатов, разлагаемых и не разлагаемых кислотами, приведена в табл. 68.

Анализ силикатов, не разлагаемых кислотами. 1. Разложение силиката. 0,05—0,1 г измельченного силиката помещают в платиновый тигель, смешивают с 6-кратным количеством Na_2CO_3 или $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ и нагревают на горелке, постепенно повышая температуру до тех пор, пока вся масса не станет прозрачной. Тогда тигель переносят в пламя паяльной горелки и в течение 15 мин прокаливают:



Затем раскаленный тигель быстро опускают в большую фарфоровую чашку, наполненную холодной дистиллированной водой, чтобы плав отставал от стенок тигля. Полученный плав обрабатывают хлористоводородной кислотой. Выделившуюся кремниевую кислоту отделяют центрифугированием, а центрифугат анализируют отдельно.

Обзор действия важнейших реактивов на отдельные

Действие раст

Образуют осадок Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}			
Действие раствором HCl			
Образуют осадок хлоридов Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}		Переходят в раствор Bi^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}	
Действие H_2S в кислой среде			
Образуют осадок сульфидов Bi^{3+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} Растворение в $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$		Остаются в растворе Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}	
Действие избытка NH_3			
Образуют осадок гидроксидов Bi^{3+} , Sn^{2+}	Образуют растворимые комплексные соединения — аммиакаты Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	Образуют осадок гидроксидов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+}	Образуют растворимые комплексные соединения — аммиакаты Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}
а) Действие восстановителей $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}$ б) Действие сильных окислителей $\text{Sn}^{II} \rightarrow \text{Sn}^{IV}$	а) Действие восстановителей (SnCl_2) $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ $2\text{Hg}^{2+} \rightarrow [\text{Hg}_2]^{2+} \rightarrow 2\text{Hg}$ б) При действии KI выделяет I_2 Cu^{2+}	а) Действие восстановителей (SnCl_2) $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ б) При действии KI выделяет I_2 Fe^{3+} в) Действие сильных окислителей $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{Mn}^{II} \rightarrow \text{Mn}^{IV}$ $\text{Mn}^{II} \rightarrow \text{Mn}^{VII}$	Действие сильных окислителей $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{III}$ $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{III}$ $\text{Cr}^{III} \rightarrow \text{Cr}^{VI}$

группы катионов (каждый анализируемый раствор — нейтральный)

вором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Остаются в растворе As^{III} , As^V , Sb^{III} , Sb^V , Sn^{IV} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+			
Действие H_2S в кислой среде			
Образуют осадок сернистых соединений As^{III} , As^V , Sb^{III} , Sb^V , Sn^{IV}		Остаются в растворе Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+	
Растворение в HNO_3		Действие $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	
Переходит в раствор AsO_4^{3-}	Образуют осадок сурьмяной и метаоловянной кислот Sb^V , Sn^{IV}	Образуют осадок карбонатов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	Остаются в растворе Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+
При действии KI в кислом растворе выделяется I_2	Действие NaOH или KOH	Действие оксалата аммония в уксуснокислом растворе	Действие Na_2HPO_4
	Переходят в раствор	Образует осадок оксалата Ca^{2+}	Переходят в раствор Ba^{2+} , Sr^{2+}
		Образует осадок фосфата Mg^{2+}	Остаются в растворе K^+ , Na^+ , NH_4^+
Действие сильных восстановителей $\text{Sb}^V \rightarrow \text{Sb}^{III}$ $\text{Sb}^{III} \rightarrow \text{Sb}$, SbH_3 $\text{Sn}^{IV} \rightarrow \text{Sn}^{II}$	Индиферентны к сильным восстановителям и окислителям Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+}		а) Индиферентны к сильным восстановителям и окислителям K^+ , Na^+ б) Действие сильных окислителей $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2$

§ 2. Анализ силикатов (спектральный метод анализа силикатов)

Анализ силикатов, как и анализ других горных пород (например, карбонатных), может быть проведен после предварительного растворения анализируемого образца или без растворения (в этом случае пробу необходимо мелко измельчить).

При выполнении анализа методом эмиссионной спектроскопии соблюдают такую последовательность операций:

1. Настраивают штатив, как описано в гл. XI, § 3.
2. На концы угольных электродов наносят тонко измельченный порошок или несколько капель раствора анализируемого образца.
3. По таблице спектральных линий (см. табл. 61) находят длины волн нескольких линий, характерных для предполагаемого элемента, и соответствующие этим длинам волн деления барабана имеющегося в лаборатории стилометра.
4. Последовательно проверяют присутствие всех этих линий. Для этого барабан длин волн 4 (рис. 25) сначала устанавливают приблизительно на соответствующее одной из спектральных линий деление. Наблюдают спектр дуги при силе тока 2—3 А. Устанавливают наличие или отсутствие этой линии. Для проверки правильности отождествления спектральной линии устанавливают ее на левый край высокой центральной рамки при движении спектра слева направо (рис. 26) и сравнивают отсчет по барабану 4 с табличным значением. Отсчет положения линии можно проводить лишь тогда, когда черный провал в спектре полностью заполнен участком, выделенным центральной рамкой, и не виден. Эта установка должна быть сделана один раз в начале работы.
5. Определение длин волн спектральных линий неизвестных элементов производится в обратном порядке: при движении спектра слева направо линия подводится к левому краю рамки (при заполнении в черном провале), по барабану производится отсчет положения данной линии, затем по таблице находят соответствующие отсчету длины волн линий неизвестных элементов. Принадлежность их тому или иному элементу устанавливают по таблицам спектральных линий.

§ 3. Анализ карбонатных пород

Растворение карбонатных пород и отделение кремниевой кислоты. 0,05—0,1 г хорошо измельченного материала смачивают водой в фарфоровой чашке, осторожно прибавляют 10—15 капель 6 н. раствора HCl, 2—3 капли 6 н. раствора HNO₃ и выпаривают на водяной бане досуха. Осадок смачивают водой, прибавляют 3—4 капли 2 н. раствора HCl. Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой.

Осадок 1
H₂SiO₃

Раствор 1
Mg²⁺-, Fe³⁺-, Al³⁺-, Cr³⁺-ионы

В растворе 1 открывают Mg²⁺-, Fe³⁺-, Al³⁺-, Cr³⁺-ионы, как указано в табл. 16.

§ 4. Анализ сплавов

Перед анализом сплава следует, если возможно, определить по внешнему виду тип сплава. Анализ сплавов может быть проведен химическим или физико-химическим методами — спектральным (гл. XI), полярографическим (гл. IX).

Химический анализ сплавов. 1. Чугуны и стали. Основным компонентом чугунов и сталей является, как известно, железо. Эти сплавы имеют серый или серебристый цвет и растворяются в хлористоводородной и серной кислотах.

Открытие железа. Несколько крупинок сплава растворяют при нагревании в нескольких каплях концентрированной HCl. Перед окончанием растворения прибавляют каплю концентрированной азотной кислоты. После того как раствор остынет, добавляют каплю раствора NH₄SCN, появляется интенсивное кроваво-красное окрашивание (см. гл. II).

2. Латунь и бронзы. В качестве основного компонента латуни и бронзы содержат медь. Они имеют желтый или золотистый цвет и растворяются в HNO₃.

Открытие меди. Несколько крупинок сплава растворяют в концентрированной азотной кислоте и затем приливают избыток концентрированного раствора аммиака. Появляется интенсивное синее окрашивание (см. гл. II).

3. Сплавы на алюминиевой основе. Эти сплавы в качестве основного компонента содержат алюминий, они имеют серебристо-белый цвет, частично растворяются в NaOH.

Открытие алюминия. Несколько крупинок сплава растворяют в 6 н. растворе NaOH. В случае присутствия алюминия наблюдается обильное выделение водорода.

4. Сплавы на магниевой основе. Эти сплавы в качестве основного компонента содержат магний.

Открытие магния. Образец обрабатывают каплей слабокислого раствора Fe₂(SO₄)₃. Появление красно-бурого осадка свидетельствует о присутствии магния.

Для полного анализа сплавы растворяют в кислотах или щелочах и полученные растворы анализируют одним из описанных методов.

В табл. 70 и 71 приведены примерные схемы анализа сплавов на медной и алюминиевой основе.

Полярографический анализ сплавов. Проведение качественного полярографического анализа сплавов сводится к следующим операциям:

1. Растворяют сплав в соответствующей кислоте или щелочи.

Схема анализа сплава на медной основе

Операции	Реактивы	Сплав, содержащий, кроме меди, Sn, Sb, Bi, Pb, Al, Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Zn, Cd		
Растворение сплава и отделение олова и сурьмы	HNO ₃ (при нагревании)	Осадок 1 ↓ H ₂ SnO ₃ , ↓ HSbO ₃	Раствор 1 Pb ²⁺ -, Bi ³⁺ -, Al ³⁺ -, Fe ³⁺ -, Cr ³⁺ -, Mn ²⁺ -, Ni ²⁺ -, Zn ²⁺ -, Co ²⁺ -, Cd ²⁺ -, Cu ²⁺ -ионы	
Открытие олова и сурьмы (осадок 1)	HCl	Раствор 2 [SnCl ₆] ²⁻ -, [SbCl ₆] ⁻ -ионы		
Отделение катионов второй группы от катионов третьей группы (раствор 1)	после упаривания раствора Na ₂ HPO ₄ + NH ₃		Осадок 2 ↓ Pb ₃ (PO ₄) ₂ , ↓ BiPO ₄ , ↓ AlPO ₄ , ↓ FePO ₄ , ↓ CrPO ₄ , ↓ MnNH ₄ PO ₄	Раствор 3 [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ -, [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ -, [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ -, [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ -, [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ -, - ионы (см. гл. II)
Отделение и открытие Mn ²⁺ -ионов (осадок 2)	CH ₃ COOH (при нагревании)		Осадок 3 ↓ Pb ₃ (PO ₄) ₂ , ↓ BiPO ₄ , ↓ AlPO ₄ , ↓ CrPO ₄ , ↓ FePO ₄ (см. гл. II)	Раствор 4 Mn ²⁺ -ионы (см. гл. II)

Таблица 71

Схема анализа сплава на алюминиевой основе

Операции	Реактивы	Сплав, кроме алюминия, содержит Mg, Ca, Mn, Fe, Cr, Cu, Co, Ni, Zn		
Растворение сплава	6 н. NaOH + + H ₂ O ₂ + Na ₂ CO ₃ (нагревание)	Осадок 1 ↓ Mg ₂ (OH) ₂ CO ₃ , ↓ Fe(OH) ₃ , ↓ CaCO ₃ , ↓ H ₂ MnO ₃ , ↓ Co(OH) ₂ , ↓ Ni(OH) ₂		Раствор 1 CuO ₂ ⁻ -, AlO ₂ ⁻ -, ZnO ₂ ⁻ -, CrO ₄ ²⁻ -ионы
Отделение катионов третьей группы от катионов второй группы (осадок 1)	HNO ₃ и далее NH ₃ (вод- ный раствор) + (NH ₄) ₂ HPO ₄	Осадок 2 ↓ FePO ₄ , ↓ MgNH ₄ PO ₄ , ↓ Ca ₃ (PO ₄) ₂ , ↓ H ₂ MnO ₃	Раствор 2 [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ -, [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ -ионы (см. табл. 19)	
Частичное растворение осадка 2	CH ₃ COOH	Осадок 3 ↓ FePO ₄ , ↓ H ₂ MnO ₃	Раствор 3 Mg ²⁺ -, Ca ²⁺ -ионы (см. табл. 14)	
Растворение осадка 3 и открытие Fe ³⁺ , Mn ²⁺ -ионов	HNO ₃ + H ₂ O ₂	Раствор 4 Fe ³⁺ -, Mn ²⁺ -ионы (см. гл. II)		

2. Разделяют компоненты сплава на анионите в Cl-форме и в OH-форме, как указано в гл. X, § 6.

3. Пользуясь данными табл. 55, подготавливают для полярографирования анализируемый раствор сплава на соответствующем фоне.

4. Проводят полярографирование растворов на ртутном капельном катоде в максимально доступном интервале потенциалов (см. гл. IX, § 4).

5. Идентифицируют компоненты анализируемого сплава, пользуясь значениями $E_{1/2}$ экспериментально зарегистрированных полярограмм и данными табл. 55.

Спектральный анализ сплавов. Метод эмиссионного спектрального анализа может быть успешно применен при анализе сплавов с целью идентификации данного сплава и обнаружения в нем составляющих элементов. Проведение анализа без разрушения анализируемого образца выгодно отличает спектральный метод качественного анализа от других методов.

Порядок проведения анализа сплавов методом эмиссионной спектроскопии остается таким же, как при анализе силикатов и горных пород. Однако следует обратить внимание на выбор вспомогательного электрода в этом случае: вспомогательный электрод выбирают в зависимости от состава анализируемого сплава. Например, при анализе чугунов и сталей вспомогательный электрод делают железным, при анализе бронз, латуны — медным и т. д.

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Сероводородный и бессероводородные аналитические методы обнаружения катионов и анализа их смесей	5
§ 2. Систематический и дробный методы анализа	8
§ 3. Дробные методы обнаружения некоторых катионов	9
§ 4. Техника разделения и идентификации катионов в полумикрометодом качественного анализа	12
§ 5. Ведение лабораторного журнала	14
§ 6. Общие правила работы и техника безопасности в лаборатории аналитической химии	14
ЧАСТЬ I. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	20
Глава I. Действие важнейших реактивов на катионы всех аналитических групп	20
§ 1. Действие хлористоводородной кислоты	20
§ 2. Действие серной кислоты	22
§ 3. Действие гидроксидов калия и натрия	23
§ 4. Действие водного раствора аммиака	28
§ 5. Действие фосфатов и гидрофосфатов калия, натрия и аммония	28
§ 6. Действие карбонатов калия, натрия и аммония	32
§ 7. Действие сульфида аммония	32
§ 8. Действие фторидов калия, натрия и аммония	35
§ 9. Действие органических реактивов на отдельные ионы	35
§ 10. Обнаружение катионов микроскопическим путем	35
Глава II. Аммиачно-фосфатный метод анализа катионов	37
§ 1. Принцип метода и классификация катионов	37
§ 2. Первая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+)	42
§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы	45
§ 4. Вторая аналитическая группа катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+})	47
§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов первой подгруппы второй аналитической группы	52
§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов второй подгруппы второй аналитической группы катионов	56
§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов второй аналитической группы	62
§ 8. Третья аналитическая группа катионов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+})	65
§ 9. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп	71
§ 10. Четвертая аналитическая группа катионов (Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^V , As^{III} , As^V)	74

§ 11. Пятая аналитическая группа катионов (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+})	82
§ 12. Анализ смеси катионов пяти аналитических групп	87
Глава III. Кислотно-основный метод анализа катионов	95
§ 1. Принцип метода и классификация катионов	95
§ 2. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+})	97
§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов второй аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})	97
§ 4. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{III} , As^V)	100
§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^V)	102
§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов пятой и шестой аналитических групп (Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+)	104
§ 7. Анализ смеси катионов всех шести аналитических групп	104
Глава IV. Бифталатный метод анализа катионов	110
§ 1. Принцип бифталатного метода анализа и классификация катионов	110
§ 2. Анализ смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+})	111
§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов второй аналитической группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^V)	111
§ 4. Систематический ход анализа катионов третьей аналитической группы (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})	113
§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+})	114
§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы (As^V , As^{III} , Zn^{2+})	118
§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов шестой аналитической группы (NH_4^+ , K^+ , Na^+)	118
§ 8. Систематический ход анализа смеси катионов шести аналитических групп	119
Глава V. Сульфидно-основный метод анализа (1-й вариант)	121
§ 1. Принцип сульфидно-основного метода и классификация катионов	121
§ 2. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+})	122
§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов второй аналитической группы (As^{III} , As^V , Sb^{III} , Sb^V , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+})	122
§ 4. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})	125
§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Mn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+})	129
§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы	131
§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов пяти аналитических групп	131

Глава VI. Сульфидно-основный метод анализа (2-й вариант) 133

§ 1. Основа метода и классификация катионов	133
§ 2. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}), второй аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) и третьей аналитической группы (As^{III} , As^V , Sb^{III} , Sb^V , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+})	134
§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Bi^{3+})	137
§ 4. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+)	140
§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов пяти аналитических групп	140

Глава VII. Тиацетамидный метод анализа катионов 141

§ 1. Принцип метода и классификация катионов	141
§ 2. Систематический ход анализа смеси катионов первой аналитической группы (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}) и второй аналитической группы (Sb^{III} , Sb^V , Sn^{IV} , As^{III} , As^V , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+})	143
§ 3. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы (Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+})	148
§ 4. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})	150
§ 5. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+)	150
§ 6. Систематический ход анализа смеси катионов пяти аналитических групп	150

Глава VIII. Анализ анионов 153

§ 1. Действие важнейших реактивов на анионы	153
§ 2. Систематический ход анализа смеси анионов первой аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^-)	159
§ 3. Систематический ход анализа смеси анионов второй аналитической группы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-})	160
§ 4. Методы анализа некоторых смесей анионов второй аналитической группы	164
§ 5. Анализ смеси анионов первой и второй аналитических групп (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-})	167

ЧАСТЬ II. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА 175

Глава IX. Полярографический метод качественного анализа 175

§ 1. Понятие о полярографическом методе анализа	175
§ 2. Разновидности полярографического метода анализа	180
§ 3. Аппаратура полярографического качественного анализа	182

§ 4. Техника выполнения полярографического качественного анализа	186
§ 5. Техника безопасности при работе с ртутными электродами	188
§ 6. Полярографический качественный анализ смеси некоторых катионов и анионов	188
Глава X. Хроматографический метод качественного анализа	191
§ 1. Общие сведения о хроматографическом методе анализа	191
§ 2. Использование ионообменной хроматографии в качественном анализе	193
§ 3. Разделение некоторых катионов методом ионного обмена	195
§ 4. Отделение катионов от анионов методом ионообменной хроматографии	196
§ 5. Хроматографический анализ смеси K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} -ионов в присутствии PO_4^{3-} -ионов методом ионного обмена	197
§ 6. Разделение и обнаружение смеси катионов всех аналитических групп методом ионообменной хроматографии	201
§ 7. Качественный анализ смесей катионов методом бумажной хроматографии	205
§ 8. Использование распределительной хроматографии в качественном анализе	210
§ 9. Разделение и качественный анализ смесей катионов методом восходящей распределительной хроматографии на бумаге	212
§ 10. Разделение и качественный анализ смеси Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} -ионов методом тонкослойной распределительной хроматографии	214
Глава XI. Спектральный метод качественного анализа	215
§ 1. Общие сведения о спектральных методах качественного анализа	215
§ 2. Аппаратура спектрального качественного анализа растворов	216
§ 3. Техника выполнения анализа растворов	221
§ 4. Техника безопасности в спектральном анализе	225
§ 5. Особенности наблюдаемых спектров и некоторые методические указания	225
Глава XII. Люминесцентный метод качественного анализа	227
§ 1. Общие сведения о люминесцентном методе анализа	227
§ 2. Наблюдение за цветом люминесценции	232
§ 3. Примеры качественного люминесцентного анализа	233
Глава XIII. Методы концентрирования и разделения, применяемые в качественном анализе	237
§ 1. Использование экстракции для концентрирования и разделения ионов	237
§ 2. Анализ смеси катионов с использованием экстракционного разделения (по Чалмерсу)	238
§ 3. Анализ смеси катионов с использованием экстракционного разделения и метода кольцевой печи	249

§ 4. Аппаратура метода экстракционного концентрирования с использованием кольцевой печи	250
§ 5. Ход анализа смеси катионов методом экстракции с использованием кольцевой печи	251

ЧАСТЬ III. АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА 256

§ 1. Анализ силикатов (аммиачно-фосфатный метод анализа)	256
§ 2. Анализ силикатов (спектральный метод анализа силикатов)	260
§ 3. Анализ карбонатных пород	260
§ 4. Анализ сплавов	261

Анатолий Павлович Крешков, Константин
Николаевич Мочалов, Юрий Яковлевич Михайленко,
Анна Николаевна Яровенко,
Светлана Леонидовна Рогатинская

**БЕССЕРОВОДОРОДНЫЕ МЕТОДЫ
КАЧЕСТВЕННОГО ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА**

Редактор *Г. С. Гольденберг*
Художественный редактор *Т. М. Скворцова*
Художник *Н. А. Иванова*
Технический редактор *Л. А. Муравьева*
Корректор *С. К. Завьялова*

ИБ № 1522

Изд. № ХИМ—606. Сдано в набор 22.09.78. Подп. в печать 05.04.79.
Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Объем 17,0 усл. п. л. 14,77 уч.-изд. л. Тираж 15 000 экз. Зак. 1178. Цена 65 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
Хохловский пер., 7.