

Анионы первой аналитической группы:
SO₄²⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, S₂O₃²⁻, C₂O₄²⁻, CrO₄²⁻, B₄O₇²⁻

Общая характеристика

К I аналитической группе относятся анионы кислот, дающие нерастворимые в воде осадки бариевых солей. Бариевые соли анионов I группы растворимы в кислотах, за исключением сульфата бария. Поэтому осаждение проводят в нейтральной или слабощелочной среде.



В I группу входят анионы кислородных кислот серы, углерода, фосфора и хрома. Некоторые анионы (сульфит-, тиосульфат-, оксалат-ионы) обладают свойствами восстановителей. Хромат-ион является окислителем.

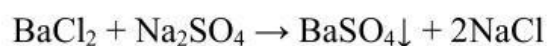
Все анионы I группы в растворах бесцветны, кроме хромат - иона, который в растворах имеет желтый цвет. В кислых растворах хромат-ион переходит в дихромат - ион оранжевого цвета.

Действие группового реактива

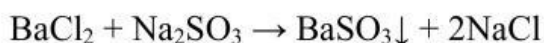
В качестве группового реактива на анионы первой группы применяют хлорид бария BaCl₂.



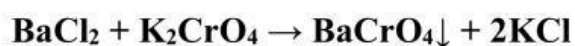
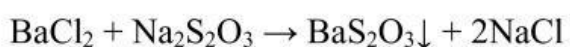
При взаимодействии анионов первой группы с катионом бария Ba²⁺ в растворах образуют осадки соответствующих бариевых солей:

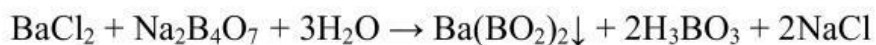
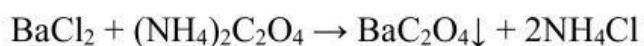
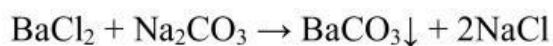


(фармакопейная реакция)

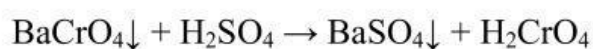


(фармакопейная реакция)





Осадки бариевых солей анионов I группы растворимы в соляной и азотной кислотах, кроме осадка сульфата бария BaSO_4 . В серной кислоте осадки бариевых солей, кроме BaSO_4 растворяются с одновременным образованием осадка BaSO_4 :



Ряд бариевых солей анионов первой группы растворимы также в уксусной кислоте. К ним относятся фосфат, карбонат, метаборат бария. Осадок тиосульфата бария растворяется в минеральных кислотах и в кипящей воде с выделением осадка серы:

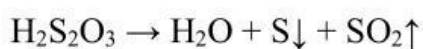
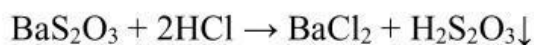


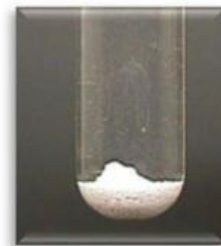
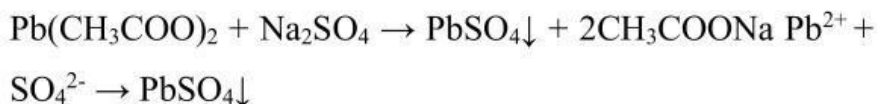
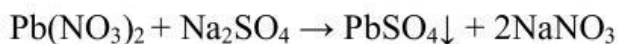
Таблица 8. Продукты реакций анионов первой аналитической группы

Реактив	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	B ₄ O ₇ ²⁻
BaCl₂	BaSO ₄ Белый осадок	BaSO ₃ белый осадок	BaCO ₃ белый осадок	BaHPO ₄ белый осадок	BaS ₂ O ₃ белый осадок	BaC ₂ O ₄ белый осадок	BaCrO ₄ Желтый осадок	Ba(BO ₂) ₂ Белый осадок
AgNO₃	Ag ₂ SO ₄ Белый осадок	Ag ₂ SO ₃ Белый осадок	Ag ₂ CO ₃ Белый осадок	Ag ₃ PO ₄ Желтый осадок	Ag ₂ S ₂ O ₃ Белый осадок	Ag ₂ C ₂ O ₄ Белый осадок	Ag ₂ CrO ₄ краснобурый осадок	AgBO ₂ Белый осадок
HCl		SO ₂ ↑	CO ₂ ↑		SO ₂ ↑ + S ↓		оранжевый раствор	
Йодная вода		Обесцвечивание			Обесцвечивание			
Pb(CH₃COO)₂	PbSO ₄ Белый осадок	PbSO ₃ Белый осадок	PbCO ₃ Белый осадок	Pb ₃ (PO ₄) ₂ Белый осадок	PbS ₂ O ₃ Белый осадок	PbC ₂ O ₄ Белый осадок	PbCrO ₄ Желтый осадок	Pb(BO ₂) ₂ Белый осадок
CaCl₂	CaSO ₄ Белый осадок	CaSO ₃ Белый осадок	CaCO ₃ Белый осадок	Ca ₃ (PO ₄) ₂ Белый осадок	CaS ₂ O ₃ Белый осадок	CaC ₂ O ₄ Белый осадок	CaCrO ₄ Желтый осадок	Ca(BO ₂) ₂ Белый осадок

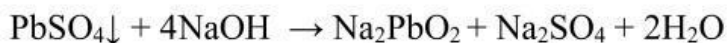
Частные реакции анионов первой аналитической группы

Реакции обнаружения сульфат - иона

SO_4^{2-} Соли свинца (II) осаждают из растворов сульфатов белый осадок PbSO_4 :



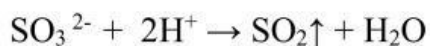
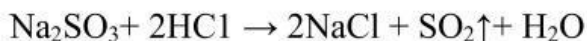
Осадок PbSO_4 растворяется при нагревании в щелочах и ацетате аммония:



Реакции обнаружения сульфит-иона SO_3^{2-}

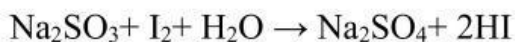
1. Разбавленные минеральные кислоты разлагают соли сернистой кислоты с выделением оксида серы (IV), имеющего характерный запах жженой серы

(фармакопейная реакция):



мешающие ионы: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^-

2. Раствор йода I_2 обесцвечивается не только оксидом серы (IV), но и растворами сульфитов (фармакопейная реакция):

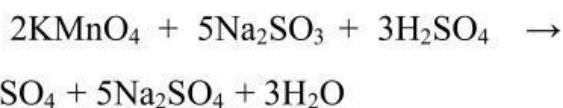


Реакцию следует проводить в слабокислой среде, так как в щелочной среде йод обесцвечивается и в отсутствие сульфитов.

мешающие ионы: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^-



2. Перманганат калия в присутствии серной кислоты с раствором сульфита натрия - раствор обесцвечивается:

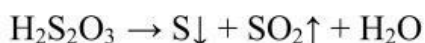


мешающие ионы: восстановители, I^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Реакции обнаружения тиосульфат - иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

1. Минеральные разбавленные кислоты вытесняют из тиосульфатов тиосерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (фармакопейная реакция): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$

Тиосерная кислота разлагается:



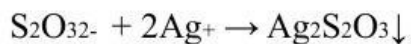
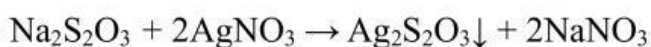
От выделяющейся серы раствор мутнеет. Выделение свободной серы отличает

ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ от иона SO_3^{2-} .

мешающие ионы: SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^-

2. Нитрат серебра AgNO_3 образует в растворах солей тиосерной кислоты белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$

(фармакопейная реакция):

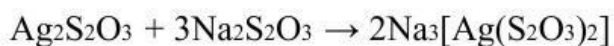


Осадок постепенно буреет и в конце становится черным вследствие образования Ag_2S :

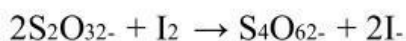
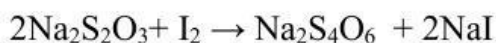


Соль $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворима в избытке раствора тиосульфата натрия с образованием комплексного соединения:

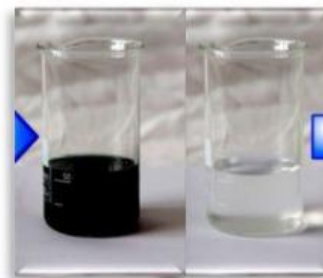




3. Раствор йода I_2 обесцвечивается растворами тиосульфатов:



мешающие ионы: SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^-

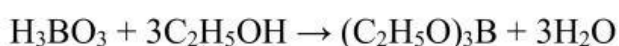


Реакция обнаружения борат – иона BO_2^- и тетраборат - иона $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

1. Куркумовая бумага (бумага, пропитанная раствором красителя куркумина) (**фармакопейная реакция**): бумага, смоченная подкисленным раствором бората или борной кислоты, после высыхания окрашивается в розовый цвет.

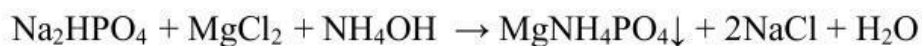
Если на окрашенное место подействовать щелочью, то красно-бурый цвет меняется на сине-черный или серо-черный (в зависимости от концентрации борат-иона).

2. Этиловый спирт и концентрированная серная кислота с сухой борной кислотой или сухими боратами образуют борноэтиловый эфир, окрашивающий пламя в характерный зеленый цвет (**фармакопейная реакция**):



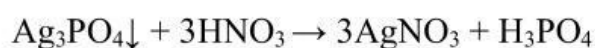
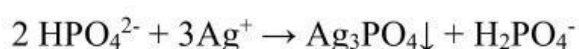
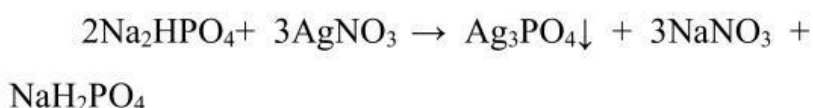
Реакции обнаружения фосфат - иона PO_4^{3-}

1. Магнезимальная смесь (водный раствор аммиака, хлорида аммония и хлорида магния) образует с ионом PO_4^{3-} белый кристаллический осадок магний-аммоний -фосфата MgNH_4PO_4 (**фармакопейная реакция**):

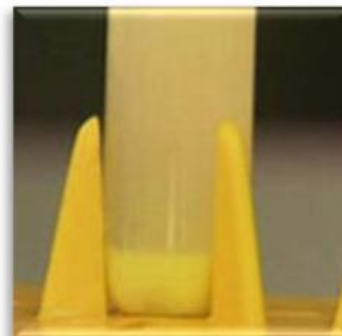
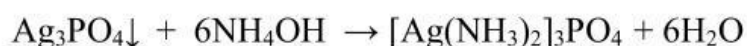


Осадок легко растворяется в кислотах и не растворяется в растворе аммиака.

2. Нитрат серебра AgNO_3 образует с растворами солей фосфорной кислоты желтый осадок фосфата серебра, растворимый в азотной кислоте (фармакопейная реакция):



Осадок растворяется также в растворе гидроксида аммония с образованием комплексной соли:



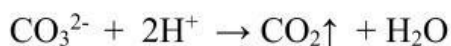
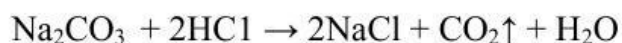
Реакции обнаружения карбонат - иона CO_3^{2-}

1. Реакция разложения карбонатов с помощью разбавленных

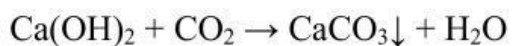


минеральных кислот (фармакопейная реакция):

при этом с шипением выделяются пузырьки диоксида углерода:

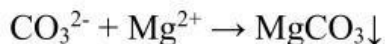


Выделяющийся углекислый газ можно обнаружить с помощью газоотводной трубки, опущенной в известковую воду. Выпадает белый осадок карбоната кальция:



мешающие ионы: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^-

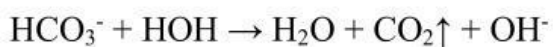
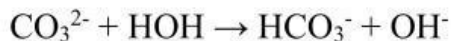
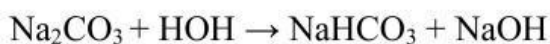
2. **Сульфат магния** образует в растворах карбонатов белый осадок карбоната магния (**фармакопейная реакция**):



Осадок растворим в кислотах. **мешающие ионы:**

HCO_3^- при кипячении

3. **Фенолфталеин:** карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов гидролизуются и имеют щелочную реакцию среды:



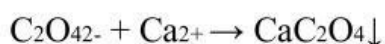
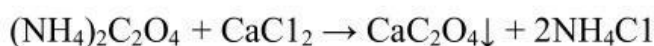
При добавлении фенолфталеина в водный раствор этих солей появляется розовая окраска.



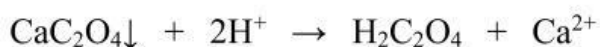
Реакции обнаружения оксалат - иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1. **Хлорид кальция CaCl_2** дает с ионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4

(**фармакопейная реакция**):

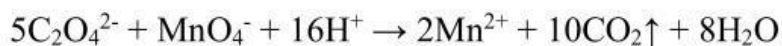
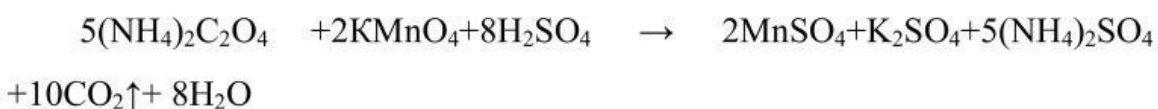


Не растворим в уксусной кислоте даже при кипячении,
но легко растворяющийся в HCl и HNO₃:



мешающие ионы: Ba²⁺

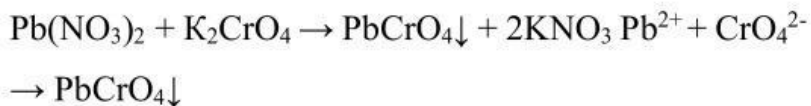
2. Перманганат калия KMnO₄ в присутствии серной кислоты при слабом нагревании окисляет ионы C₂O₄²⁻ до диоксида углерода CO₂, а сам восстанавливается до бесцветного иона Mn²⁺ и раствор обесцвечивается:



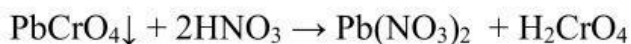
мешающие ионы: восстановители, I⁻, S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻

Реакции обнаружения хромат - иона CrO₄²⁻

1. Нитрат свинца (II) Pb(NO₃)₂ образует с хромат - ионами осадок желтого цвета:



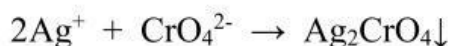
Осадок растворяется в азотной кислоте и щелочах:



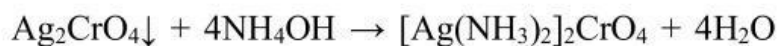
мешающие ионы: Ba²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, Ag⁺ и др.



2. Нитрат серебра AgNO₃ при взаимодействии с хроматами щелочных металлов образует кирпично-красный осадок хромата серебра Ag₂CrO₄: $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$



Осадок растворим в азотной кислоте и растворе аммиака, но не растворяется в уксусной кислоте:



мешающие ионы: Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} и др.

3. Пероксид водорода в кислой среде окисляет дихромат – ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до надхромовой кислоты синего цвета:



4. Реакция с кислотами: в кислой среде образуется дихромат – ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, раствор из желтого становится оранжевым:

