Анионы первой аналитической группы:
SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CrO_4^{2-}, $B_4O_7^{2-}$

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 $BaCl_2$.

При взаимодействии анионов первой группы с катионом бария Ba^{2+} в растворах образуют осадки соответствующих бариевых солей:

$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$

(фармакопейная реакция)

$BaCl_2 + Na_2SO_3 \rightarrow BaSO_3\downarrow + 2NaCl$

(фармакопейная реакция)

$BaCl_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow BaS_2O_3\downarrow + 2NaCl$

$BaCl_2 + Na_2HPO_4 \rightarrow BaHPO_4\downarrow + 2NaCl$

$BaCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4\downarrow + 2KCl$

LIVEWORKSHEETS

$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$

$BaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow BaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$

$BaCl_2 + Na_2B_4O_7 + 3H_2O \rightarrow Ba(BO_2)_2\downarrow + 2H_3BO_3 + 2NaCl$

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 $BaSO_4$:

$$BaCrO_4\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2CrO_4$$

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:

$BaS_2O_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2S_2O_3\downarrow$

$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + S\downarrow + SO_2\uparrow$

LIVEWORKSHEETS

Таблица 8. Продукты реакций анионов первой аналитической группы

Реактив	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	$S_2O_3^{2-}$	$C_2O_4^{2-}$	CrO_4^{2-}	$B_4O_7^{2-}$
$BaCl_2$	$BaSO_4$ Белый осадок	$BaSO_3$ белый осадок	$BaCO_3$ белый осадок	$BaHPO_4$ белый осадок	BaS_2O_3 белый осадок	BaC_2O_4 белый осадок	$BaCrO_4$ Желтый осадок	$Ba(BO_2)_2$ Белый осадок
$AgNO_3$	Ag_2SO_4 Белый осадок	Ag_2SO_3 Белый осадок	Ag_2CO_3 Белый осадок	Ag_3PO_4 Желтый осадок	$Ag_2S_2O_3$ Белый осадок	$Ag_2C_2O_4$ Белый осадок	Ag_2CrO_4 краснобурый осадок	$AgBO_2$ Белый осадок
HCl		$SO_2\uparrow$	$CO_2\uparrow$		$SO_2\uparrow + S\downarrow$		оранжевый раствор	
Йодная вода		Обесцве-чивание			Обесцве-чивание			
$Pb(CH_3COO)_2$	$PbSO_4$ Белый осадок	$PbSO_3$ Белый осадок	$PbCO_3$ Белый осадок	$Pb_3(PO_4)_2$ Белый осадок	PbS_2O_3 Белый осадок	PbC_2O_4 Белый осадок	$PbCrO_4$ Желтый осадок	$Pb(BO_2)_2$ Белый осадок
$CaCl_2$	$CaSO_4$ Белый осадок	$CaSO_3$ Белый осадок	$CaCO_3$ Белый осадок	$Ca_3(PO_4)_2$ Белый осадок	CaS_2O_3 Белый осадок	CaC_2O_4 Белый осадок	$CaCrO_4$ Желтый осадок	$Ca(BO_2)_2$ Белый осадок

LIVEWORKSHEETS

Частные реакции анионов первой аналитической группы

Реакции обнаружения сульфат - иона

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

$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2NaNO_3$

$Pb(CH_3COO)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2CH_3COONa$ $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$

Осадок $PbSO_4$ растворяется при нагревании в щелочах и ацетате аммония:

$PbSO_4\downarrow + 4NaOH \rightarrow Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

$PbSO_4\downarrow + 4OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + SO_4^{2-} + 2H_2O$

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):

   $Na_2SO_3 + 2HC1 \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$

   $SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$

мешающие ионы: $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, NO_2^-

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

   $Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HI$

   $SO_{32-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_{42-} + 2H_+ + 2I_-$

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

мешающие ионы: $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, NO_2^-

LIVEWORKSHEETS

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

$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow$

$2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$

мешающие ионы: восстановители, I^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$

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

1. Минеральные разбавленные кислоты вытесняют из тиосульфатов тиосерную кислоту $H_2S_2O_3$ **(фармакопейная реакция):** $Na_2S_2O_3 + 2HC1 \rightarrow H_2S_2O_3\downarrow + 2NaCl$

Тиосерная кислота разлагается:

$H_2S_2O_3 \rightarrow S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$

От выделяющейся серы раствор мутнеет. Выделение свободной серы отличает

ион $S_2O_3^{2-}$ 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 $Ag_2S_2O_3$

(фармакопейная реакция):

$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S_2O_3\downarrow + 2NaNO_3$

$S_2O_{32-} + 2Ag_+ \rightarrow Ag_2S_2O_3\downarrow$

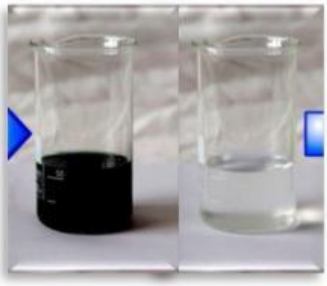
Осадок постепенно буреет и в конце становится черным вследствие образования Ag_2S:

$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S\downarrow + H_2SO_4$

Соль $Ag_2S_2O_3$ растворима в избытке раствора тиосульфата натрия с образованием комплексного соединения:

LIVEWORKSHEETS

$Ag_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 \rightarrow 2Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$



3. Раствор йода I_2 обесцвечивается растворами тиосульфатов:

$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

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

Реакция обнаружения борат – иона BO_2^- и тетраборат - иона $B_4O_7^{2-}$

1. Куркумовая бумага (бумага, пропитанная раствором красителя куркумина) **(фармакопейная реакция): б**умага, 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):**

$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$

$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$

$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5O)_3B + 3H_2O$

Реакции обнаружения фосфат - иона PO_4^{3-}

1. Магнезиальная 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):**

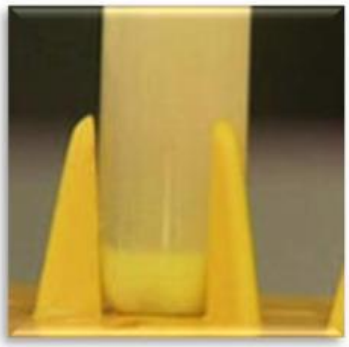
LIVEWORKSHEETS

$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$

$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$

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):**



$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$

$2\ HPO_4^{2-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + H_2PO_4^-$

$Ag_3PO_4\downarrow + 3HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + H_3PO_4$

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

$Ag_3PO_4\downarrow + 6NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]_3PO_4 + 6H_2O$

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:

$Na_2CO_3 + 2HC1 \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$

$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$

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

LIVEWORKSHEETS

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

мешающие ионы: SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, NO_2^-

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

$Na_2CO_3 + MgSO_4 \rightarrow MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$

$CO_3^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgCO_3\downarrow$

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

HCO_3^- при кипячении

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

$Na_2CO_3 + HOH \rightarrow NaHCO_3 + NaOH$

$CO_3^{2-} + HOH \rightarrow HCO_3^- + OH^-$

$NaHCO_3 + HOH \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + NaOH$

$HCO_3^- + HOH \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + OH^-$

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

Реакции обнаружения оксалат - иона $C_2O_4^{2-}$

1. **Хлорид кальция $CaCl_2$** дает с ионом $C_2O_4^{2-}$ белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4

(фармакопейная реакция):

$(NH_4)_2C_2O_4 + CaC1_2 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4C1$

$C_2O_{42-} + Ca_{2+} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$

LIVEWORKSHEETS

Не растворим в уксусной кислоте даже при кипячении, но легко растворяющийся в HCl и HNO_3:

$CaC_2O_4\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow H_2C_2O_4 + Ca(NO_3)_2$

$CaC_2O_4\downarrow + 2H^+ \rightarrow H_2C_2O_4 + Ca^{2+}$

мешающие ионы: Ba^{2+}

2. Перманганат калия $KMnO_4$ в присутствии серной кислоты при слабом нагревании окисляет ионы $C_2O_4^{2-}$ до диоксида углерода CO_2, а сам восстанавливается до бесцветного иона Mn^{2+} и раствор обесцвечивается:

$5(NH_4)_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$

$5C_2O_4^{2-} + MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$

мешающие ионы: восстановители, I^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$

Реакции обнаружения хромат - иона CrO_4^{2-}

1. Нитрат свинца (II) $Pb(NO_3)_2$ образует с хромат - ионами осадок желтого цвета:

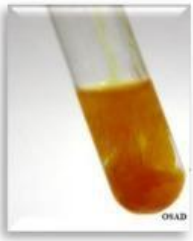
$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4\downarrow + 2KNO_3$ $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$

Осадок растворяется в азотной кислоте и щелочах:

$PbCrO_4\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2CrO_4$

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

2. Нитрат серебра $AgNO_3$ при взаимодействии с хроматами щелочных металлов образует кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4: $2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$



$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$

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

LIVEWORKSHEETS

$Ag_2CrO_4\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + H_2CrO_4$

$Ag_2CrO_4\downarrow + 4NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]_2CrO_4 + 4H_2O$

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

3. **Пероксид водорода в кислой среде** окисляет дихромат – ионы $Cr_2O_7^{2-}$ до надхромовой кислоты синего цвета:

   $K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2CrO_6 + K_2SO_4 + 3H_2O$

   $Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2CrO_6 + 3H_2O$

4. **Реакция с кислотами:** в кислой среде образуется дихромат – ион $Cr_2O_7^{2-}$, раствор из желтого становится оранжевым:

   $2K_2CrO_4 + 2HCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$

LIVEWORKSHEETS