TARTU ÜLIKOOL
teaduskool

Идентификация веществ

Õppevahend TÜ teaduskooli õpilastele

Tartu 2019

Koostanud Vladislav Ivaništšev

ПОДГОТОВКА К ХИМИЧЕСКИМ ОЛИМПИАДАМ II

Идентификация веществ

Умение логически мыслить, сопоставлять полученные данные, делать правильные выводы необходимо при решении многих химических задач, в особенности так называемых задач-головоломок (ABC задачи). Это задачи, в которых предлагается установить вещество или группу веществ по описанию их превращений, выполненному в частично или полностью зашифрованном виде.

Мы начнем с рассмотрения практических задач по определению веществ на основании качественных реакций, поскольку такие задачи зачастую являются упрощенным прототипом задач-головоломок.

Ülesanne 1

В четырех пробирках без этикеток находятся растворы следующих веществ: соляной кислоты, поташа, нитрата серебра и бромида натрия. Определите, в какой из пробирок находится каждый из растворов, используя их в качестве реактивов.

Lahendus:

	HCl	K_2CO_3	$AgNO_3$	$NaBr$
HCl	–			
K_2CO_3	$CO_2\uparrow$	–		
$AgNO_3$	$AgCl\downarrow$	$Ag_2CO_3\downarrow$	–	
$NaBr$	–	–	$AgBr\downarrow$	–

Образуется три осадка с $AgNO_3$. Один осадок с $NaBr$. HCl и K_2CO_3 можно определить по белому осадку и выделению газа.

Решение задач по определению веществ, находящихся в склянках без этикеток (!), предполагает проведение ряда операций, по результатам которых можно определить, какое вещество находится в той или иной склянке. Конечно же, в хорошей лаборатории вы не найдете склянок, банок и колб без этикеток. Раскрою секрет: смысл таких заданий заключается в том, чтобы выработать способность проводить мысленные эксперименты.

Итак, первым и самым важным этапом решения является мысленный эксперимент, представляющий собой план действий и их предполагаемые результаты. Для записи мысленного эксперимента используется специальная таблица-матрица, в ней обозначены формулы определяемых веществ по горизонтали и вертикали. В местах пересечения формул взаимодействующих веществ записываются предполагаемый результаты наблюдений: $\uparrow$ — выделение газа, $\downarrow$ — выпадение осадка, указываются изменения цвета, запаха или отсутствие видимых изменений. Если по условию задачи возможно применение дополнительных реактивов, то результаты их использования лучше записать перед

составлением таблицы — число определяемых веществ в таблице может быть таким образом сокращено.

Решение задачи будет, следовательно, состоять из следующих этапов:

1. предварительное обсуждение отдельных реакций и внешних характеристик веществ;
2. запись формул и предполагаемых результатов парных реакций в таблицу,
3. проведение эксперимента в соответствии с таблицей (в случае экспериментальной задачи);
4. анализ результатов реакций и соотнесение их с конкретными веществами;
5. формулировка ответа задачи.

Ülesanne 2

В восьми пронумерованных пробирках находятся водные растворы соляной кислоты, гидроксида натрия, сульфата натрия, карбоната натрия, хлорида аммония, нитрата свинца, хлорида бария, нитрата серебра. Используя индикаторную бумагу и проводя любые реакции между растворами в пробирках, установить, какое вещество содержится в каждой из них.

Lahendus:

Прежде всего определим кислотность растворов с помощью индикаторной бумаги:

1. кислая среда — HCl, NH_4Cl, $Pb(NO_3)_2$;
2. нейтральная среда — Na_2SO_4, $BaCl_2$, $AgNO_3$;
3. щелочная среда — Na_2CO_3, $NaOH$.

Составим таблицу:

	NH_4Cl	$Pb(NO_3)_2$	HCl	$BaCl_2$	$AgNO_3$	Na_2SO_4
NH_4Cl	–					
$Pb(NO_3)_2$	$PbCl_2\downarrow$	–				
HCl	–	$PbCl_2\downarrow$	–			
$BaCl_2$	–	$PbCl_2\downarrow$	–	–		
$AgNO_3$	$AgCl\downarrow$	–	$AgCl\downarrow$		–	
Na_2SO_4	–	$PbSO_4\downarrow$	–	$BaSO_4\downarrow$	может выпасть $Ag_2SO_4\downarrow$	-
Na_2CO_3	$NH_3\uparrow$	$Pb(OH)_2\downarrow$	$CO_2\uparrow$	$BaCO_3\downarrow$	$Ag_2O\downarrow$	-
$NaOH$	$NH_3\uparrow$	$Pb(OH)_2\downarrow$	–	–	$Ag_2O\downarrow$	-

Теперь мы можем сливать один раствор за другим попарно, записывая наблюдения, например:

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	–							
2	–	–						

3	–	–	–					
4	↑	–	–	–				
5	–	↑ аммиак	–	↑ аммиак	–			
6	↓ белый	↓ белый	↓ белый	↓ белый	↓ белый	–		
7	–	–	↓ белый	↓ белый	–	↓ белый	–	
8	↓ белый	↓ бурый	↓ белый	↓ бурый	↓ белый	–	↓ белый	–

Отмечу, что левая нижняя часть таблицы соответствует правой верхней. Поэтому для заполнения таблицы достаточно выполнить $\frac{8\cdot(8-1)}{2}$ реакций (в общем случае $\frac{n\cdot(n-1)}{2}$).

Смотрим: аммиак выделяется из NH_4Cl, поэтому номер 5 — NH_4Cl, соответственно 4 — Na_2CO_3, и т.д. Сопоставляя таблицы определяем номера веществ.

Необходимо подчеркнуть, что мысленный эксперимент и реальность не всегда полностью совпадают, так как реальные реакции осуществляются при определенных концентрации, температуре, освещении (например, при электрическом свете $AgCl$ и $AgBr$ идентичны). Мысленный эксперимент часто не учитывает многих мелочей. К примеру, $Br_{2(aq)}$ прекрасно обесцвечивается растворами Na_2CO_3, Na_2SiO_3, CH_3COONa; образование осадка Ag_3PO_4 не идет в сильнокислой среде, так как сама кислота не дает этой реакции; глицерин образует комплекс с $Cu(OH)_2$, но не образует с $(CuOH)_2SO_4$, если нет избытка щелочи. Электролиз сильно растворенных хлоридов дает едва-едва ощутимый запах хлора. Сульфида гидролизуются не сразу, поэтому при добавлении кислоты не сразу выделяется H_2S, но если он выделяется, то это чувствует по всей лаборатории.

Заключение

Большинство задач-головоломок, которыми мы займёмся в следующей части, имеют такую же, линейную логику решения и «раскручиваются» словно клубок, который начинается с угадывания одного вещества — ключика. Постарайтесь научится распознавать по шагам правильный путь решения, «угадывая» каждый последующий шаг. Приведённые в контрольной задачи научат вас этому.

Таблицы

За что же можно зацепиться в решении задачи? Среди возможных “зацепок” выделим цвет вещества, так как цветных веществ не так уж и много. Наиболее часто встречающиеся в задачах цветные вещества и растворы приведены в таблице.

Кислотно-щелочные индикаторы

Кислотно-щелочные индикаторы — реагируют на изменение pH среды; определение конца титрования основывается на колориметрическом определении pH и реакции нейтрализации.

Интервал перехода — область pH, в которой происходит изменение цвета

индикатор	интервал pH	цвет в кислой среде	цвет в щелочной среде

индикатор	интервал pH	цвет в кислой среде	цвет в щелочной среде
метиловый фиолетовый	0,1–0,5	жёлтый	зелёный
	1,0–1,5	зелёный	синий
	2,0–3,0	синий	фиолетовый
метиловый оранжевый	3,0–4,4	красный	жёлтый
метиловый красный	4,4–6,2	красный	жёлтый
лакмус	5,0–8,0	красный	синий
фенолфталеин	8,2–10,0	бесцветный	красно-розовый
тимолфталеин	9,4–10,6	бесцветный	синий

Цвета и свойства некоторых осадков

Белая молокообразная взвесь: $BaSO_4$, $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$, $Ca(OH)_2$

Также белые осадки: $PbCl_2$, $PbSO_4$, $PbCO_3$, Ag_2CO_3

Гидроксиды

$Cu(OH)_2$	синий желеобразный осадок
$Ni(OH)_2$	зелёный
$Fe(OH)_2$	должен быть белесо-зелёный, обычно получается светло-зелёный
$Fe(OH)_3$	цвет ржавчины
$Zn(OH)_2$	бесцветный желеобразный осадок (с белёсым оттенком)
$Al(OH)_3$	бесцветный полупрозрачный желеобразный осадок (с белёсым оттенком)
$Mg(OH)_2$	полупрозрачный желеобразный осадок (с белёсым оттенком)

Сульфиды

CdS	жёлтый (от лимонно-жёлтого до красного)
CuS	чёрный
Ag_2S	серо-чёрный
PbS	серебристо-серый или чёрный

Соединения серебра

$AgCl$	белый творожистый осадок
$AgBr$	светло-жёлтый осадок
AgI	светло-жёлтый осадок
Ag_3PO_4	жёлтый осадок
Ag_2CrO_4	красно-коричневый осадок
Ag_2O	тёмно-коричневый, получают при реакции солей серебра со щелочами (гидроксид серебра (I) разлагается)

Соединения железа

$K\overset{III}{Fe}[\overset{II}{Fe}(CN)_6]$	Желтая кровяная соль	Берлинская лазурь	синего цвета комплекс
$K\overset{II}{Fe}[\overset{III}{Fe}(CN)_6]$	Красная кровяная соль	Турнбуллева синь	синего цвета комплекс

Соединения марганца

$MnSO_4$	прозрачный раствор
MnO_2	коричневатые хлопья
K_2MnO_4	зеленоватый раствор

Квалитативный анализ ионных соединений

Для определения ионов используют им свойственные химические реакции, в ходе которых, при участии исследуемых ионов, возникают заметные изменения: нерастворимые или газообразные

вещества, изменение цвета и т. д.

Катионы

Катион	Реактив	Признак
NH_4^+	OH^- ($NaOH$, $Ca(OH)_2$) $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$	При нагревании выделяется газ со специфическим запахом – аммиак, который меняет цвет лакмусовой бумажки с фиолетового или красного на синий. $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
Mg^{2+}	OH^- ($NaOH$, $Ca(OH)_2$) $Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2\uparrow$	Белый полупрозрачный желеобразный осадок, который растворяется при действии аммонийных солей и кислот. $Mg(OH)_2$ может иногда образовывать бесцветный коллоидный раствор.
Ba^{2+}	SO_4^{2-} (H_2SO_4, $MgSO_4$) $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$	Белый микрокристаллический нерастворяющийся в кислотах осадок.
Ca^{2+}	SO_4^{2-} (H_2SO_4, $MgSO_4$) $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow CaSO_4\downarrow$	Малорастворимый $CaSO_4$ выделяется при достаточной концентрац Ca2+-ионов через какое-то время в виде пучков прозрачных иглообразных кристаллов
	$C_2O_4^{2-}$ ($(NH_4)_2C_2O_4$) $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow CaC_2O_4\downarrow$	Белый кристаллический осадок оксалата кальция растворяется при действии сильных минеральных кислот, но не в этановой кислоте. Белый осадок, при добавлении к которому кислоты выделяется CO_2
	CO_3^{2-} (Na_2CO_3, K_2CO_3) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3\downarrow$	
Pb^{2+}	I^- (KI, NaI) $Pb^{2+} + 2I^- \longrightarrow PbI_2\downarrow$	Ярко-желтый осадок, растворяется при добавлении 2М этановой кислоты и нагревании.
Hg^{2+}	I^- (KI, NaI) $Hg^{2+} + 2I^- \longrightarrow HgI_2\downarrow$	Красный осадок, который растворяется в избытке иодид-ионов: $HgI_2 + 2I^- \longrightarrow [HgI_4]^{2-}$
Ag^+	Cl^- или I^- ($NaCl$, HCl, KI) $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$	Белый творожный осадок, который не растворяется в кислотах растворяется в растворе гидроксида аммония. Образуется растворимый комплекс: $AgCl + 2NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$
	$Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI\downarrow$	Светло-жёлтый осадок, который не растворяется ни в кислотах, ни в гидроксиде аммония.
Zn^{2+}	S^{2-} (Na_2S) $Zn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow ZnS\downarrow$	Белый осадок, при добавлении к которому HCl выделяется газ H_2S, имеющий запах тухлых яиц.
Cu^{2+}	S^{2-} (Na_2S) $Cu^{2+} + S^{2-} \longrightarrow CuS\downarrow$	Черный осадок, растворяется в концентрированной азотной кислоте
	Fe (железный гвоздь) $Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$	Опущенный в исследуемый раствор железный гвоздь покрывается красным налетом меди.

Катион	Реактив	Признак
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$	Темно-синий осадок, т.н. турнбуллева синь.
	$Fe^{2+} + K_3[Fe(CN)_6] \longrightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K^+$	Со щелочами (например NaOH); образуется светло-зелёный осадок $Fe(OH)_2$ который окисляется при соприкосновениии с воздухом до коричневого осадка $Fe(OH)_3$
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	Темно-синий осадок, т.н. берлинская лазурь.
	$Fe^{3+} + K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3K^+$	Раствор окрашивается в кровяной красный цвет.
	SCN^- (KSCN)	Образуются различные комплексы изотиоцианата железа.
	$Fe^{3+} + 6SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$	
Al^{3+}	OH^- (Na OH, KOH)	Белесый желеобразный осадок, который амфотерен — растворяется в щелочах и кислотах.
	$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow$	

Для определения катионов можно сперва посмотреть цвет раствора.

Ионы меди(II) обычно придают раствору синеватый или зеленоватый цвет, ионы железа(III) — жёлтый или жёлто-коричневый, ионы железа(II) светло-зелёный (желто-зелёный) цвет.

Анионы

Анион	Реактив	Признак
Cl^-	Ag^+ ($AgNO_3$)	Белый творожистый осадок, который не растворяется в кислотах, растворяется в растворе гидроксида аммония.
	$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$	
$SO_4{}^{2-}$	Ba^{2+} ($BaCl_2$)	Белый нерастворимый в кислотах осадок.
	$SO_4{}^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$	
$NO_3{}^-$	конц. H_2SO_4 и Cu	Наблюдается выделение красно-коричневого газа NO_2
	$4HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2\uparrow$	
S^{2-}	Cu^{2+}, Cd^{2+} ($CuSO_4$, $CdSO_4$)	
	$S^{2-} + Cu^{2+} \longrightarrow CuS\downarrow$	CuS чёрно-коричневый осадок.
	$S^{2-} + Cd^{2+} \longrightarrow CdS\downarrow$	CdS жёлтый осадок.
Br^-	Ag^+ ($AgNO_3$)	Белесо-жёлтый осадок.
	$Br^- + Ag^+ \longrightarrow AgBr\downarrow$	
I^-	Ag^+ ($AgNO_3$)	Светло-жёлтый осадок, который не растворяется ни в кислотах, ни в гидрате аммиака.
	$I^- + Ag^+ \longrightarrow AgI\downarrow$	
$PO_4{}^{3-}$	Ag^+ ($AgNO_3$)	Жёлтый осадок.
	$PO_4{}^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3PO_4\downarrow$	

Некоторые ионы можно определить при помощи добавления к их солям разбавленной (серной) кислоты. Выделяющийся газ определяет имеющиеся в растворе анионы.

Анион	Реактив	Признак
S^{2-}	$S^{2-} + 2H^{+} \longrightarrow H_2S\uparrow$	Выделяющийся газ имеет запах тухлых яиц.
SO_3^{2-}	$SO_3^{2-} + 2H^{+} \longrightarrow H_2O + SO_2\uparrow$	Выделяющийся газ имеет запах горящей спички.
CO_3^{2-}	$CO_3^{2-} + 2H^{+} \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$	Выделяющийся газ гасит спичку или меняет цвет лакмусовой бумажки на красный.
$S_2O_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-} + 2H^{+} \longrightarrow S + SO_2\uparrow + H_2O$	Жёлто-белая молокообразная взвесь серы, можно почувствовать запах горящей спички.
CH_3COO^{-}	$CH_3COO^{-} + H^{+} \longrightarrow CH_3COOH\uparrow$	Чувствуется присущий этановой кислоте запах уксуса.