

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Качественный анализ)

ЛЕНИНГРАД

1984

*Одобрено методической комиссией океанологического
факультета*

В настоящем пособии, предназначенном для студентов океанологического факультета, содержится описание лабораторных работ по качественному анализу, выполняемых студентами на лабораторных занятиях при изучении курса «Аналитическая химия и основы гидрохимии».

Составитель канд. хим. наук *Н. С. ГЛЕБОВСКАЯ*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предметом аналитической химии является теория и практика химического анализа, методы химического анализа веществ.

При полном анализе вещества производятся и качественные и количественные определения. Поэтому аналитическая химия подразделяется на две части — качественный и количественный анализ.

Качественный анализ позволяет установить, из каких элементов (или ионов) состоит исследуемое вещество. Задачей количественного анализа является определение количественного содержания составных частей в исследуемом веществе. Качественный анализ всегда предшествует количественному анализу, так как выбор метода количественного определения элементов или ионов, входящих в состав анализируемого вещества, зависит от данных качественного анализа.

Качественный анализ можно производить чисто химическими и физико-химическими, или инструментальными методами. Предлагаемые лабораторные работы включают только химические методы качественного анализа.

ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Химический качественный анализ основан на использовании химических свойств анализируемого вещества. При химических методах качественного анализа определяемый элемент переводят в какое-либо новое соединение, обладающее характерными свойствами. Химическое превращение, которое при этом происходит, называется аналитической реакцией, а вещество, его вызывающее — реактивом или реагентом.

В качественном анализе наиболее распространен полумикрометод, при котором для выполнения опыта берут 40—50 мг твердого вещества или 1—1,5 мл раствора.

Реакции, применяемые в качественном анализе, обычно проводят в растворах. Это так называемый анализ «мокрым» путем. В некоторых случаях вещества анализируют «сухим»

путем. Такой анализ сводится к испытанию способности вещества окрашивать бесцветное пламя горелки в характерный цвет или давать окрашенные «перлы» при сплавлении с бурой.

Переведенное в раствор вещество подвергают систематическому химическому анализу. Систематический анализ состоит из ряда предварительных испытаний и последовательно выполняемых операций.

Аналитические реакции, протекающие в водных растворах, являются реакциями между ионами. Следовательно, при качественном анализе определяются не элементы вообще, а ионы. Поэтому качественный анализ разделяется на анализ катионов и анализ анионов, на основании результатов анализа определяется состав вещества или смеси веществ в целом.

К реакциям, применяемым в качественном анализе, предъявляются следующие требования:

1. Реакция обязательно должна сопровождаться внешним эффектом, т. е. образованием осадка, изменением окраски, выделением газа.

2. Реакция должна быть достаточно чувствительной, т. е. должна открывать малые количества вещества.

В практике качественного анализа различают общие, групповые и частные реакции.

Общими называются такие реакции, в результате которых все или большая часть ионов, находящихся в растворе, образуют осадки или выделяются в виде газа.

Групповыми называются такие реакции, в результате которых из смеси ионов небольшая их группа образует осадки или газообразные продукты. Реактивы, вызывающие эти реакции, называются групповыми.

Реакции, характерные для одного иона, называются частными.

Для аналитических реакций очень важна их специфичность. Чем меньше ионов вступает в реакцию с данным реактивом, тем более специфична реакция. Специфическая реакция позволяет обнаружить соответствующий ион в присутствии других ионов непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора. Такой анализ называется дробным. Но специфических реакций известно немного. Поэтому при открытии ионов применяется систематический ход анализа, при котором смеси ионов с помощью групповых реактивов разделяются на отдельные группы, из групп выделяют определенные ионы, открываемые затем характерной для них реакцией.

В результате выполнения лабораторных работ по качественному анализу каждый студент должен:

1. Научиться выполнять характерные (групповые и частные) реакции для каждого иона с соблюдением всех необходимых условий при проведении этих реакций.

2. Производить характерные реакции на одноименные ионы, если они находятся в растворе а) только одни, б) в присутствии не мешающих их открытию других ионов и в) после удаления из раствора ионов, мешающих открытию данного иона.

3. В случае присутствия в растворе ионов, мешающих открытию интересующего иона, уметь а) добиваться полноты осаждения мешающих ионов и б) производить проверку этой полноты осаждения.

4. Вести в рабочей тетради четкую и ясную запись уравнения каждой производимой аналитической реакции в молекулярной и ионной форме с подробным описанием получаемого при этом внешнего эффекта (цвет и форма осадка, скорость его образования, изменение окраски раствора и т. п.).

5) Уметь «читать» таблицы реакций на изучаемые ионы, т. е. уметь обоснованно выбирать наиболее подходящие и удобные реакции для открытия данного вида ионов в данном растворе.

6. Перед изучением характерных реакций необходимо знать все свойства и превращения этого иона, строение атома и характерные валентности элемента, образующего ион, характерные соединения и формы их нахождения в природе.

Лабораторные работы завершаются выполнением контрольной задачи, при решении которой студент должен провести полный анализ полученного от преподавателя вещества или смеси веществ.

ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Оборудование. Для выполнения химического качественного анализа полумикрометодом на рабочем месте необходимо иметь следующее оборудование: штатив с набором пробирок; металлический штатив с «лапками», кольцами и асбестированной сеткой; фарфоровые чашечки и тигли; тигельные щипцы; держатели для пробирок; часовые стекла; стеклянные воронки; стаканы химические; стеклянные палочки; пипетки; промывалку; фильтры различной степени пористости; индикаторную бумагу; газовую горелку или спиртовку.

Реактивы. Растворы, используемые в качестве аналитических реактивов, находятся в реактивных склянках на полках или в шкафчиках. Некоторые растворы для выполнения специфических реакций хранятся в маленьких реактивных склянках с пипетками в специальном штативе. Твердые реактивы хранятся в склянках с микрошпателями. Растворы кислот, щелочей, галогенов, органические растворители и вещества с неприятным запахом находятся в вытяжном шкафу.

Очистка химической посуды. Посуда, которой пользуются в качественном анализе, должна быть безукоризненно чистой, так как даже небольшое загрязнение может привести к неправильным результатам.

Химическую посуду моют водопроводной водой с помощью ершика и ополаскивают дистиллированной водой. Если механическое воздействие не дает положительного результата, посуду обрабатывают горячим мыльным раствором или хромовой смесью (раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте). После обработки моющей жидкостью посуду многократно промывают водопроводной водой, а затем ополаскивают дистиллированной. Пипетки моют, предварительно сняв с них резиновые колпачки.

Техника выполнения аналитических реакций. Для проведения реакции в пробирку вносят 3—5 капель анализируемого раствора, добавляют до 1/4 объема пробирки дистиллированной воды и 2—4 капли реагента, содержащее перемешивают стеклянной палочкой. Исследуемый раствор и реагент берут пипеткой, следя за тем, чтобы кончик пипетки не касался стенки пробирки во избежание загрязнения реагента.

Цветные капельные реакции выполняют на часовом стекле или на фильтровальной бумаге. При этом на стекло или бумагу наносят 1—2 капли анализируемого раствора и 1—2 капли реагента, дающего характерное окрашивание с открываемым ионом.

Если реакцию следует вести при повышенной температуре, то раствор в пробирке нагревают на «водяной бане». В качестве бани можно использовать химический стакан на 250 мл, снабженный вкладышем с несколькими отверстиями для пробирок. Водяную баню нагревают на электрической плитке.

В отдельных случаях нагревать раствор можно в пробирке на «голом» огне, осторожно держа ее над пламенем горелки, избегая толчков и разбрызгивания жидкости.

Упаривать раствор нужно в фарфоровой чашке на воздушной бане (чашка должна находиться на некотором расстоянии от пламени горелки или от плитки). Если остаток после выпаривания нужно прокалить, то фарфоровую чашку тигельными щипцами ставят на фарфоровый треугольник и нагревают пламенем горелки.

Если в результате реакции образовался осадок, его отделяют от раствора фильтрованием через бумажный фильтр, вложенный в стеклянную воронку и смоченный дистиллированной водой. Для проверки полноты осаждения в пробирку с раствором после отфильтровывания осадка добавляют еще 1—2 капли осадителя. Если в растворе появляется муть, то прибавляют еще несколько капель реагента, выпавший осадок отфильтровывают и снова повторяют проверку на полноту осаждения.

В том случае, если осадок, отделенный от жидкости, будет подвергаться дальнейшему исследованию, его осторожно промывают на фильтре дистиллированной водой из промывалки или пробирки. Растворение осадка производят на фильтре, добавляя по каплям растворитель. Можно производить растворение и в пробирке, перенеся туда осадок.

Лабораторный журнал. Каждый студент должен вести лабораторный журнал. Форма его может быть произвольной, но все записи должны быть четкими и аккуратными. В журнале записывают схемы проведения анализа, наблюдения, результаты работы, уравнения химических реакций и выводы.

1. АНАЛИЗ КАТИОНОВ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

Деление катионов на аналитические группы основано на их характерных свойствах и отношении к различным групповым реактивам.

Качественный анализ катионов, описанный в настоящем руководстве, проводится по кислотно-щелочной классификации. По этой классификации все катионы в соответствии с их отношением к серной и соляной кислотам, едким щелочам и гидроксиду аммония делятся на шесть аналитических групп.

I группа — катионы, не имеющие группового реактива: NH_4^+ , K^+ , Na^+ . Они не осаждаются ни минеральными кислотами, ни щелочами.

II группа — катионы группы соляной кислоты: Ag^+ , Pb^{2+} .
Осаждаются разбавленной соляной кислотой.

III группа — катионы группы серной кислоты: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Осаждаются серной кислотой.

IV группа — катионы амфотерных гидроксидов: Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} . Гидроксиды этих катионов растворяются в избытке щелочи.

V группа — катионы типичных оснований: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} . Осаждаются раствором щелочи.

VI группа — катионы-комплексобразователи аммиаков: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Гидроксиды их растворяются в избытке раствора аммиака с образованием комплексных соединений — аммиаков.

Аналитические группы катионов по кислотно-щелочной классификации

Группа	Катионы	Групповой реактив	Получаемые соединения	Групповая характеристика
I	NH_4^+ , K^+ , Na^+	Нет		Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	Ag^+ , Pb^{2+}	2 н. раствор HCl	Осадок AgCl , PbCl_2	Хлориды нерастворимы в воде.
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	2 н. раствор H_2SO_4	Осадок BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4	Сульфаты нерастворимы (или плохо растворимы) в воде и кислотах.
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+}	Избыток 4 н. раствора NaOH или KOH	Раствор ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_2^- , SnO_2^{2-} .	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи.
V	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+}	Избыток 25% раствора NH_4OH	Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи.
VI	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Избыток 25% раствора NH_4OH	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Гидроксиды растворимы в избытке раствора аммиака.

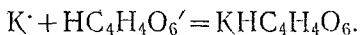
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (K^+ , Na^+ , NH_4^+)

Почти все соли калия, натрия и аммония, а также их гидроксиды хорошо растворимы в воде. Катионы эти в солях бесцветны. Окрашенные соли могут быть только в случае окрашенных анионов. В отличие от солей калия и натрия соли аммония разлагаются при нагревании, а поэтому могут быть удалены прокаливанием. Это свойство солей аммония используется для удаления катионов NH_4^+ . Группового реактива, осаждающего все три катиона данной группы, не имеется.

Частные реакции катиона K^+

1. *Гидротартрат натрия* $NaHC_4H_4O_6$ дает с растворами солей калия белый кристаллический осадок:

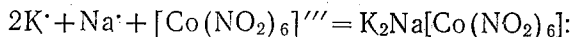


В пробирку возьмите 4—5 капель раствора соли калия (KCl или KNO_3) и прибавьте такое же количество капель раствора гидротартрата натрия. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой — выпадает белый кристаллический осадок.

Гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$ способен образовывать пересыщенные растворы, поэтому, если при действии реактива на соли калия осадка не образуется, то осаждение можно ускорить трением стеклянной палочки о внутренние стенки пробирки. Осадок $KHC_4H_4O_6$ растворим в сильных кислотах, щелочах, горячей воде, но не растворяется в слабых кислотах. Реакция является сравнительно малочувствительной.

Испытайте действие кислот и щелочей на осадок. На основании проделанных опытов определите условия обнаружения катиона K^+ с помощью гидротартрата натрия.

2. *Кобальтинитрит натрия* $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (реактив Фишера) дает с катионами калия желтый осадок комплексной соли $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



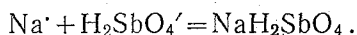
Присутствие щелочей и сильных кислот мешает образованию осадка.

Проделайте реакцию образования кобальтинитрита калия-натрия и испытайте осадок на действие кислот и щелочей. Сделайте вывод об условиях открытия катиона K^+ этим реактивом.

Открытию иона K^+ мешает ион NH_4^+ , дающий с реактивами $NaHC_4H_4O_6$ и $Na_3[Co(NO_2)_6]$ аналогичные соединениям калия осадки.

Частные реакции катиона Na^+

1. *Дигидроантимонат калия* KH_2SbO_4 образует с катионами Na^+ в нейтральной или слабощелочной среде постепенно появляющийся тяжелый белый кристаллический осадок.



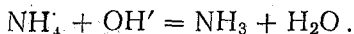
Возьмите в пробирку 5—6 капель раствора соли натрия ($NaCl$ или $NaNO_3$) и прибавьте такой же объем раствора дигидроантимоната калия. Выпадает белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия. Для ускорения образования осадка рекомендуется потереть о внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой с одновременным охлаждением. Для успешного осуществления реакции концентрация раствора соли натрия должна быть достаточной, поэтому очень разбавленные растворы следует упарить.

Кислоты разлагают дигидроантимонат калия с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты $HSbO_3$. Поэтому появление аморфного осадка еще не говорит о присутствии катионов натрия в растворе.

2. *Соли катиона Na^+ окрашивают пламя в желтый цвет.* Очищенную нихромовую проволочку смочите исследуемым раствором и внесите в бесцветное пламя горелки. Появление интенсивно-желтой окраски, не исчезающей в течение 10—15 с, свидетельствует о присутствии катиона Na^+ .

Частные реакции катиона NH_4^+

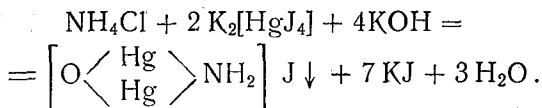
1. *Щелочи* разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака:



В пробирку возьмите 4—5 капель раствора соли аммония (NH_4Cl или NH_4NO_3) и 5—6 капель раствора щелочи.

Реакцию следует вести при нагревании. Выделяющийся аммиак может быть обнаружен по запаху и по посинению влажной красной лакмусовой бумажки.

2. Реактив Несслера (щелочной раствор комплексной соли $K_2[HgJ_4]$) образует с катионом NH_4^+ красно-бурый осадок:



К 1—2 каплям раствора соли аммония на часовом стекле добавьте 2—4 капли реактива Несслера, выпадает осадок. Реакция очень чувствительна.

При выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония.

Открытие катиона NH_4^+ реактивом Несслера мешают катионы Fe^{+++} , Cr^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} и др. В присутствии этих ионов реакцию можно вести, предварительно добавив к исследуемому раствору 50-процентный раствор тартрата калия-натрия $KNaC_4H_4O_6$, который с указанными ионами дает комплексные соединения.

Сводная таблица реакций катионов I группы

Реактивы	Катионы		
	Na^+	K^+	NH_4^+
КОН или NaOH при кипячении	—	—	Выделение газообразного аммиака NH_3
$NaHC_4H_4O_6$ в нейтральной или уксуснокислой среде	—	Белый кристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$	Белый кристаллический осадок $NH_4HC_4H_4O_6$
$Na_3[Co(NO_2)_6]$ в нейтральной или слабокислой среде	—	Желтый кристаллический осадок $K_2Na_2[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$
KH_2SbO_4 в нейтральной или слабощелочной среде	Белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4	—	—
Реактив Несслера (щелочной раствор $K_2[HgJ_4]$)	—	—	Красно-бурый аморфный осадок $[Hg_2ONH_2]J$

Ход анализа смеси катионов I группы

Из таблицы видно, что ион натрия и ион аммония могут быть открыты в присутствии остальных катионов этой группы. Открытию иона калия мешает ион аммония и, если он обнаружен, его нужно удалить из раствора. Для этого 3—5 мл раствора помещают в фарфоровую чашечку и выпаривают. Сухой остаток смачивают несколькими каплями HCl и прокаливают на слабом огне до прекращения выделения аммиака, контролируя полноту удаления аммиака влажной красной лакмусовой бумажкой (в парах). Остаток растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и, если нужно, нейтрализуют углекислым натрием. Проверив полноту удаления иона NH_4^+ реактивом Несслера, открывают катион K^+ соответствующим реактивом.

Контрольные вопросы и задачи

1. Охарактеризуйте положение в периодической системе и строение атомов натрия и калия.

2. Как изменяется ионизационный потенциал в подгруппе щелочных металлов?

3. Опишите оксиды и гидроксиды щелочных металлов, условия их образования и химический характер.

4. Каковы основные формы нахождения натрия и калия в природе, их природные соединения?

5. Как образуется ион аммония? Опишите его строение и свойства солей аммония.

6. Почему перед открытием катиона калия необходимо удалить катион аммония? Как это можно сделать?

7. В какой среде должно проводиться открытие катиона калия гидротартратом натрия и почему?

8. Почему осаждение катиона натрия в виде дигидроантимоната натрия нельзя проводить в кислой или щелочной среде?

9. Вычислите концентрацию ионов H^+ и OH^- , если pH раствора равен 3. Какова реакция этого раствора?

10. Вычислите pH в 0,001 М растворе NaOH , считая диссоциацию полной.

11. Найдите K диссоциации NH_4OH , если степень диссоциации 0,1 н. раствора его равна 0,013.

12. Вычислите ионную силу 0,01 н. раствора сульфата натрия.

13. Чему равна концентрация ацетат-иона в 0,001 М растворе уксусной кислоты, если степень диссоциации равна 12,4%?

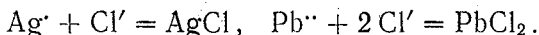
14. Вычислите степень диссоциации 1,02 М водного раствора аммиака, если концентрация ионов OH^- в нем равна 0,00408 г-ион/л.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (Ag^+ , Pb^{2+})

Действие группового реактива (2 н. раствор соляной кислоты)

Катионы Ag^+ и Pb^{2+} при взаимодействии с соляной кислотой образуют труднорастворимые в воде и в разбавленных кислотах осадки:

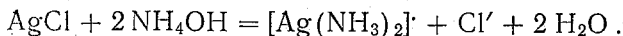


Следовательно, вторую группу катионов можно выделить соляной кислотой из смеси катионов всех аналитических групп.

Растворимость хлоридов различна (PbCl_2 при 20°С имеет растворимость 11,0 г/л, а AgCl — $1,8 \cdot 10^{-3}$ г/л).

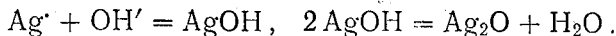
При температуре 100°С растворимость хлорида свинца увеличивается в три раза, а растворимость хлорида серебра практически не изменяется. Это позволяет отделить катион Pb^{2+} от катиона Ag^+ .

Хлорид серебра хорошо растворим в растворе аммиака с образованием комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:

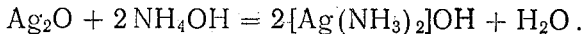


Частные реакции катиона Ag^+

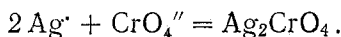
1. Щелочи образуют с катионом Ag^+ бурый осадок оксида серебра:



Оксид серебра легко растворяется в растворе аммиака:

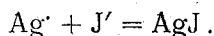


2. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионом Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:



Возьмите в пробирку 2—3 капли раствора нитрата серебра, добавьте 4—5 капель дистиллированной воды и 2—3 капли хромата калия. Обратите внимание на цвет осадка и проверьте его растворимость. Осадок растворяется в аммиаке, азотной кислоте, но не растворяется в уксусной кислоте.

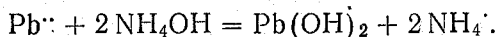
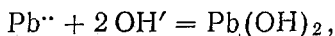
3. Иодид калия KJ образует с катионом Ag^+ желтый осадок иодида серебра AgJ :



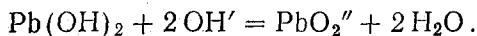
К 2—3 каплям раствора нитрата серебра прибавьте столько же раствора иодида калия, выпадает желтый осадок иодида серебра. Иодид серебра не растворяется в растворе аммиака.

Частные реакции катиона Pb^{2+}

1. Щелочи и NH_4OH образуют с ионами свинца белый осадок гидроксида свинца $Pb(OH)_2$:



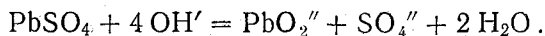
Гидроксид свинца проявляет амфотерность и растворяется как в кислотах, так и в избытке щелочей. В последнем случае образуется плумбит-ион:



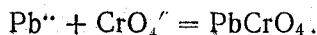
2. Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают катионы Pb^{2+} с образованием $PbSO_4$:



При нагревании осадка со щелочами образуются растворимые плумбиты:

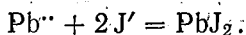


3. Хромат калия K_2CrO_4 образует с катионами Pb^{2+} желтый осадок хромата свинца:



Осадок практически не растворяется в аммиаке и в уксусной кислоте, растворяется в щелочах.

4. *Иодид калия* KJ образует с катионами Pb^{++} желтый осадок:



Получите осадок иодида свинца, возьмите часть его, прибавьте дистиллированной воды и нагрейте. Осадок растворяется в горячей воде, но при охлаждении вновь образуется в виде золотистых игольчатых кристаллов. В избытке KJ осадок PbJ_2 растворяется с образованием комплексного соединения $K_2[PbJ_4]$.

Эта реакция катионов Pb^{++} позволяет открывать их в присутствии катионов остальных аналитических групп.

Сводная таблица реакций катионов второй группы

Реактивы	Катионы	
	Ag^+	Pb^{++}
HCl и ее соли (групповой реактив)	Белый осадок AgCl, растворим в избытке NH_4OH	Белый осадок $PbCl_2$, растворим в горячей воде
H_2SO_4	—	Белый осадок $PbSO_4$
KOH и NaOH	Бурый осадок Ag_2O	Белый осадок $Pb(OH)_2$, растворим в избытке щелочи с образованием пломбита Na_2PbO_2
NH_4OH	Образуется растворимое комплексное соединение	Белый осадок $Pb(OH)_2$
K_2CrO_4	Кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4	Желтый осадок $PbCrO_4$
KJ	Желтый осадок AgJ	Желтый осадок PbJ_2 , растворим в горячей воде, а при охлаждении снова выпадает в виде золотистых кристаллов

Ход анализа смеси катионов II группы

Открытие катионов Pb^{2+} и Ag^+ производится из отдельных порций раствора объемом 1—3 мл.

Открытие Pb^{2+} . К 1 мл испытуемого раствора приливают 0,5—1 мл KJ , добавляют 4—6 мл воды, нагревают до кипения и не растворившийся при этом осадок отфильтровывают; собирая фильтрат в пробирку. При наличии в анализируемом растворе ионов свинца из фильтрата по его охлаждению выпадают золотисто-желтые кристаллы PbJ_2 .

Открытие Ag^+ . К пробе раствора (2—3 мл) приливают двукратный объем раствора NH_4OH . Если при этом: а) выпадает белый осадок — содержатся ионы свинца; б) осадка не образуется — ионы свинца в растворе отсутствуют (чтобы убедиться в наличии ионов Ag^+ , в этом случае к полученному аммиачному раствору приливают соляную кислоту до явно кислой реакции — проба лакмусовой бумагой, кислота разрушает комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$ и в осадке появляется $AgCl$); в) при наличии ионов Pb^{2+} образовавшийся осадок отфильтровывают и открывают ион Ag^+ , как указано в пункте «б».

Контрольные вопросы и задачи

1. Охарактеризуйте положение в периодической системе и строение атомов серебра и свинца.

2. Каковы характерные валентности этих элементов?

3. Опишите оксиды и гидроксиды серебра и свинца, их свойства и способы получения.

4. Охарактеризуйте природные соединения серебра и свинца.

5. Как можно открыть катион серебра в растворе, содержащем катионы других групп?

6. Как можно открыть катион свинца в растворе, содержащем и катионы серебра?

7. Какова растворимость хлоридов серебра и свинца в воде и как это используется в анализе?

8. Почему при действии иона иода на комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ выпадает осадок?

9. Пользуясь таблицей произведений растворимости, определите, какими из нижеследующих реактивов: хромат натрия, сульфид натрия, иодид натрия, бромид натрия — можно наиболее полно осадить ионы серебра из раствора нитрата серебра.

10. Что происходит, если смесь солей: хлорид серебра, бромид серебра и иодид серебра — обработать водным раствором аммиака?

11. Вычислите PR_{AgCl} , если известно, что насыщенный раствор хлорида серебра при $25^\circ C$ содержит $1,8 \cdot 10^{-3}$ г соли в 1 литре.

12. Выпадает ли осадок хлорида свинца при сливании равных объемов 1,0 М растворов нитрата свинца и хлорида натрия? $PR_{PbCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

13. Вычислите растворимость хромата серебра, если произведение растворимости его при $25^\circ C$ равно $2,0 \cdot 10^{-12}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++})

Специфических реакций на отдельные катионы группы серной кислоты нет, поэтому их открывают при помощи общеподобных реакций образования труднорастворимых соединений, используя различные значения их произведений растворимости.

Действие группового реактива (2 н. раствор серной кислоты)

Ион SO_4^{--} с катионами Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} образует осадки. (Из катионов всех остальных групп серной кислотой осаждается только ион Pb^{++}).

Поскольку PR_{CaSO_4} значительно больше PR_{BaSO_4} и PR_{SrSO_4} , осаждение ионов Ca^{++} разбавленной серной кислотой происходит не полностью.

В три пробирки возьмите по 5—10 капель растворов солей Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} , добавьте в каждую из них по 5 капель раствора серной кислоты, нагрейте на водяной бане и наблюдайте за образованием осадков.

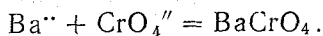
С повышением температуры растворимость $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$ изменяется мало, более полное осаждение происходит при стоянии в течение 20 минут. Обратите внимание на скорость выпадения осадков при комнатной температуре. Проверьте их растворимость в соляной и азотной кислотах.

После охлаждения в пробирку с сульфатом кальция добавьте 1 мл ацетона или этанола и проверьте, увеличивается ли количество осадка. Дайте объяснение.

Карбонат натрия и другие растворимые соли угольной кислоты дают с катионами Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} белые осадки, растворимые в соляной, азотной и уксусной кислотах. Проверьте действие раствора Na_2CO_3 на катионы Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} , исследуйте растворимости образовавшихся осадков в кислотах.

Частные реакции катиона Ba^{++}

1. *Хромат калия* K_2CrO_4 дает с катионом Ba^{++} желтый осадок хромата бария, растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте:



Катион Pb^{++} , дающий с хромат-ионом осадок, мешает проведению реакции.

Хроматы Sr^{++} и Ca^{++} растворимы в уксусной кислоте. Поэтому эту реакцию можно использовать для отделения ионов Ba^{++} от ионов Sr^{++} и Ca^{++} .

2. *Окрашивание пламени*. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

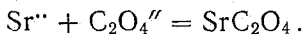
Частные реакции катиона Sr^{++}

Катион Sr^{++} не имеет специфических реакций.

1. *Гипсовая вода* (насыщенный водный раствор гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) образует с катионом Sr^{++} осадок сульфата стронция $SrSO_4$. Осадок появляется не сразу, а через 10—15 мин. Нагревание ускоряет образование осадка.

Реакция может применяться при отсутствии катионов Ba^{++} и Pb^{++} .

2. *Оксалат аммония* $(NH_4)_2C_2O_4$ осаждает катион Sr^{++} в виде белого осадка:

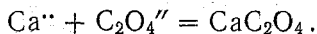


3. *Окрашивание пламени*. Соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

Частные реакции катиона Ca^{++}

Катион Ca^{++} не имеет специфических реакций.

1. *Оксалат аммония* $(NH_4)_2C_2O_4$ образует с катионом Ca^{++} белый кристаллический осадок:



Катионы Ba^{++} и Sr^{++} , также дающие осадки с оксалатом аммония, мешают проведению реакции. Однако произведение растворимости оксалата кальция имеет наименьшее значение. Следовательно, оксалат кальция практически нерастворим в воде. В отличие от оксалатов Ba^{++} и Sr^{++} , частично растворимых в уксусной кислоте, оксалат кальция в уксусной кислоте не растворяется.

Оксалаты Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} растворимы в соляной и азотной кислотах.

2. *Окрашивание пламени.* Летучие соли Ca^{++} окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

Сводная таблица частных реакций катионов III группы

Реактивы	Катионы		
	Ba^{++}	Sr^{++}	Ca^{++}
Разбавленная H_2SO_4 и ее соли (групповой реактив)	Белый осадок $BaSO_4$	Белый осадок $SrSO_4$	Белый осадок $CaSO_4$
Насыщенный раствор $CaSO_4$ (гипсовая вода)	Белый осадок $BaSO_4$, выпадающий сразу	Белый осадок $SrSO_4$, выпадает очень медленно и при нагревании	—
Na_2CO_3 и др. растворимые углекислые соли	Белый осадок $BaCO_3$	Белый осадок $SrCO_3$	Белый осадок $CaCO_3$
K_2CrO_4 в нейтральной среде	Желтый осадок $BaCrO_4$	Желтый осадок $SrCrO_4$	—
K_2CrO_4 в присутствии уксусной кислоты	Желтый осадок $BaCrO_4$	—	—
Окрашивание пламени	Желто-зеленое	Карминово-красное (яркое)	Кирпично-красное (бледное)
$(NH_4)_2C_2O_4$	Белый осадок BaC_2O_4	Белый осадок SrC_2O_4	Белый осадок CaC_2O_4

Ход анализа смеси катионов III аналитической группы

1. Открытие катионов Ba^{++} и Sr^{++} .

а) К отдельной пробе раствора приливают гипсовую воду. Если при этом: осадок выпадает сразу — есть катионы Ba^{++} ; осадок образуется медленно и при нагревании — в растворе имеется Sr^{++} , но отсутствует Ba^{++} ; осадка совсем не образуется — в растворе отсутствуют катионы Ba^{++} и Sr^{++} .

б) К второй отдельной пробе раствора приливают CH_3COOH и K_2CrO_4 . Образование желтого осадка $BaCrO_4$ указывает на наличие катионов Ba^{++} .

Осадок $BaCrO_4$ отфильтровывают, нагретый до $60-70^\circ$ фильтрат проверяют на полноту осаждения, после чего приливают к нему раствор гипсовой воды. Если при нагревании гипсовая вода в смеси с фильтратом мутнеет — раствор содержит катионы Sr^{++} (наблюдение вести в течение 20—30 мин).

в) Алюминиевую или никелевую проволоку смачивают исследуемым раствором или лучше промытым осадком $SrSO_4$, полученным от действия на раствор гипсовой воды, и вносят в пламя горелки (спиртовки); окрашивание пламени в карминово-красный цвет указывает на наличие в растворе катионов Sr^{++} .

2. Открытие катионов Ca^{++} .

К пробе раствора приливают $(NH_4)_2SO_4$ и осадок отфильтровывают. В фильтрате открывают Ca^{++} при помощи раствора $(NH_4)_2C_2O_4$.

Примечание: при открытии катионов группы серной кислоты нужно иметь в виду следующее:

1) если перед открытием катионов Sr^{++} ионы Ba^{++} из раствора удалены в виде $BaCrO_4$ не полностью, то катионы Sr^{++} можно легко «переоткрыть»;

2) легко также «переоткрываются» ионы Ca^{++} , если Ba^{++} и Sr^{++} из раствора осаждены сернокислым аммонием не полностью;

3) можно «потерять» ионы Sr^{++} , если гипсовая вода с фильтратом от $BaCrO_4$ недостаточно нагревалась и не была оставлена для наблюдения за помутнением в течение 20—30 мин.

Контрольные вопросы и задачи

1. Охарактеризуйте строение атомов элементов, образующих катионы III аналитической группы, их положение в периодической системе.

2. Опишите оксиды и гидроксиды щелочно-земельных металлов, их свойства и способы получения.

3. Охарактеризуйте природные соединения щелочно-земельных металлов.

4. Учитывая ПР сернокислых солей катионов III группы, укажите, в какой последовательности они осаждаются при действии сернокислого аммония на раствор, содержащий эти катионы.

5. Почему при анализе необходимо отделение ионов серебра и свинца от катионов III группы?

6. Как можно разделить катион бария от катионов стронция и кальция?

7. Вычислите растворимость карбоната кальция, если произведение растворимости его при 20°C равно $4,8 \cdot 10^{-9}$.

8. Вычислите произведение растворимости сульфата бария, если в 1 л насыщенного раствора содержится 0,0025 г сульфата бария.

9. Вычислите растворимость сульфата кальция в г/л, если $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ равно $9,1 \cdot 10^{-6}$.

10. Выпадает ли осадок при сливании равных объемов 0,01 н. растворов хлорида кальция и сульфата натрия, если $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ равно $9,1 \cdot 10^{-6}$?

11. Вычислите произведение растворимости оксалата кальция, если в 100 мл насыщенного раствора при 20°C содержится $6,0 \cdot 10^{-4}$ г этой соли.

12. Вычислите $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$, зная, что растворимость его равна 0,013 г/л.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I, II и III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Сводная таблица реакций катионов I, II, III групп

Реактивы	Катионы							
	I группа			II группа		III группа		
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
HCl	—	—	—	Осадок	Осадок	—	—	—
H ₂ SO ₄	—	—	—	—	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок
CaSO ₄	—	—	—	+	Осадок	Осадок	Осадок	—
NaOH избыток	—	—	—	Осадок	—	—	—	—
NH ₄ OH избыток	—	—	—	—	Осадок	—	—	—
Na ₂ CO ₃	—	—	—	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок
K ₂ CrO ₄ в присутствии	—	—	—	Осадок	Осадок	Осадок	—	—
CH ₃ COOH	—	—	—	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	—	—	—	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок
NaHC ₄ H ₄ O ₆	Осадок	—	Осадок	—	—	Осадок	—	Осадок
KH ₂ SbO ₄	—	Осадок	—	—	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Осадок	—	Осадок	Осадок	Осадок	—	—	—
Реактив Несселера	Осадок	—	—	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок
Окрашивание пламени	—	Желтое	Фиолетовое	—	—	Желто-зеленое	Кирмино-красное	Кирлично-красное

Цвета осадков указаны в таблицах реакций катионов каждой группы в отдельности.

Ход анализа смеси катионов I, II и III аналитических групп

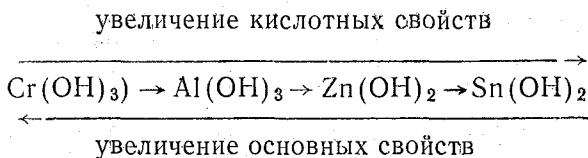
№ операции	Открываемый катион	Операция (с отдельными пробами анализируемого раствора в количестве 1—2 мл.)
1	NH ₄ ⁺	К пробе анализируемого раствора приливают NaOH и, не отфильтровывая полученного при этом осадка, кипятят; в парах открывают NH ₃ а) красной лакмусовой бумажкой (попсинение бумажки); б) стеклянной палочкой, смоченной соляной кислотой (образование «белого дыма» NH ₄ Cl).

№ операции	Открываемый катион	Операция (с отдельными пробами анализируемого раствора в количестве 1—2 мл)
2	Na ⁺	К пробе раствора приливают смесь растворов KCl + K ₂ SO ₄ + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (для осаждения ионов группы соляной и серной кислот); фильтруют; фильтрат (после пробы на полноту осаждения) немного упаривают и, если он окажется нейтральным, приливают к нему 2—3 капли KOH. Из полученного щелочного раствора открывают Na ⁺ дигидроантимонатом калия.
3	K ⁺	К пробе раствора приливают раствор Na ₂ CO ₃ до полноты осаждения катионов II и III группы, фильтруют и из фильтрата (после пробы на полноту осаждения) выпариванием и слабым прокаливанием сухого остатка удаляют NH ₄ ⁺ (если он был открыт операцией № 1). Сухой остаток растворяют в небольшом количестве воды, если раствор при этом получился мутным, его снова фильтруют и из фильтрата после нейтрализации его уксусной кислотой открывают K ⁺ кобальтинитритом натрия.
4	Ag ⁺ , Pb ²⁺	Открывают, как указано при изложении методики хода анализа смеси катионов II группы, так как этому ходу анализа катионы I и III групп не мешают.
5	Ba ²⁺ , Pb ²⁺ (предварительное открытие)	К пробе анализируемого раствора приливают гипсовую воду. Если при этом: а) осадок образуется сразу — в растворе есть Ba ²⁺ или Pb ²⁺ , или тот и другой вместе; б) осадок образуется очень медленно и при нагревании — имеется Sr ²⁺ ; а) осадка совсем не образуется — в растворе отсутствуют катионы Ba ²⁺ , Sr ²⁺ и Pb ²⁺ .
6	Ba ²⁺	К пробе анализируемого раствора приливают KJ и осадок, содержащий AgJ и PbJ ₂ , отфильтровывают, фильтрат делят на две части и к одной из них приливают гипсовую воду, а к другой — уксусную кислоту и K ₂ CrO ₄ . Немедленное появление белого осадка в первом случае и желтого во втором служит признаком наличия в растворе катионов бария.
7	Ba ²⁺ , Sr ²⁺	К пробе раствора (5—6 мл) приливают Na ₂ CO ₃ , осадок отфильтровывают и на фильтре обрабатывают 10—25%-ным раствором NaOH (для перевода PbCO ₃ в растворимый плумбит Na ₂ PbO ₂). Затем осадок промывают и, не снимая с фильтра, растворяют в небольшом количестве CH ₃ COOH, собирая уксуснокислый раствор бария, стронция и кальция в отдельную пробирку. Из этого раствора Ba ²⁺ открывается хромовокислым калием, а Sr ²⁺ (в фильтрате от BaCrO ₄) — гипсовой водой.
8	Sr ²⁺	Пробу раствора подкисляют уксусной кислотой, приливают K ₂ CrO ₄ , раствор с осадком (PbCrO ₄ + BaCrO ₄ + Ag ₂ CrO ₄) нагревают до 60—70° и после отстаивания осадка фильтруют в пробирку с гипсовой водой. Затем пробирку с раствором нагревают. Образование осадка (по истечении 20—30 мин) — признак наличия Sr ²⁺ ; осадок после промывания соляной кислотой испытывается на окрашивание пламени горелки.
9	Ca ²⁺	К нейтральной пробе раствора приливают (NH ₄) ₂ SO ₄ , нагревают и по истечении 20—30 мин осадок BaSO ₄ , PbSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ (небольшое количество) отфильтровывают; в фильтрате открывают кальций щавелевокислым аммонием (образование осадка CaC ₂ O ₄).

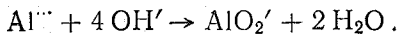
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (Al^{+++} , Cr^{+++} , Zn^{++} , Sn^{++})

Гидроксиды катионов IV группы обладают амфотерным характером, т. е. проявляют и основные и кислотные свойства. Основность и кислотность амфотерных гидроксидов может проявляться в неодинаковой степени. Так, для катионов IV группы кислотные и основные свойства гидроксидов изменяются в следующем порядке:



В щелочной среде катионы IV группы переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:



Таким образом, при действии щелочей на растворы солей данных катионов образующиеся вначале осадки в избытке щелочи легко растворяются. Поэтому избыток щелочи является групповым реактивом на эти катионы.

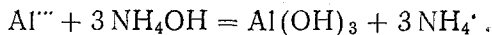
Проверьте действие щелочей на катионы IV группы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли олова, поэтому оно может находиться в форме катиона только в кислом растворе.

На каждый из катионов IV группы имеются или специфические, или довольно характерные реакции из общепроаналитических. Из всех этих катионов практически наиболее трудно открываются катионы алюминия.

Частные реакции катиона Al^{+++}

1. Раствор аммиака осаждаёт катион Al^{+++}



Осадок нерастворим в избытке реагента.

2. *Ализарин* (1, 2 — диоксиантрахинон $C_{14}H_6O_2(OH)_2$) образует в аммиачной среде с $Al(OH)_3$ труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком.

Реакцию лучше всего выполнять капельным методом: на полоску фильтровальной бумаги наносится капля раствора соли алюминия, после чего ее несколько минут держат над отверстием склянки с концентрированным аммиаком. Получившееся влажное пятно обрабатывают каплей спиртового раствора ализарина и снова держат в парах аммиака, после чего осторожно сушат над пламенем горелки. При этом на бумаге получается розово-красное пятно алюминиевого лака ализарина на бледно-фиолетовом фоне.

Этой реакции мешают ионы Fe^{+++} , Cr^{+++} , Zn^{++} , Sn^{++} , также образующие окрашенные лаки с ализарином. В их присутствии бумажку предварительно пропитывают раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ и высушивают, после чего проделывают на ней реакцию, как описано выше.

Вследствие присутствия $K_4[Fe(CN)_6]$, мешающие ионы осаждаются в виде труднорастворимых в воде железистосинеродистых солей и остаются в центре получившегося влажного пятна. Наоборот, ионы алюминия, не осаждаемые $K_4[Fe(CN)_6]$, диффундируют на периферию пятна, где и дают с ализарином окрашенное в розово-красный цвет кольцо. Таким образом, отделение алюминия от мешающих его открытию катионов достигается автоматически, благодаря фильтрующей способности бумаги.

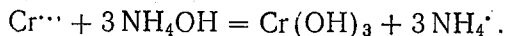
3. *Алюминон* (аммонийная соль ауриитрикарбоновой кислоты) $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$ дает с катионом Al^{+++} внутрикомплексную соль, имеющую красную окраску.

Возьмите в пробирку 2—3 мл раствора соли алюминия, добавьте 1—2 мл 2 н. уксусной кислоты и 2—3 мл раствора алюминона. Пробирку со смесью нагрейте на водяной бане, перемешайте, добавьте раствор аммиака до щелочной реакции, а затем 1—2 мл 2 н. раствора карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$. Выпадает красный осадок или появляется красная окраска.

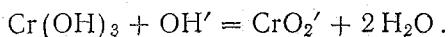
Ионы Fe^{+++} и Bi^{+++} мешают этой реакции.

Частные реакции катиона Cr^{+++}

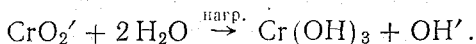
1. *Водный раствор аммиака* образует с катионом Cr^{+++} осадок гидроксида хрома серо-зеленого цвета:



2. Гидроксид натрия дает также осадок гидроксида хрома, растворяющийся в избытке щелочи с образованием хромита NaCrO_2 , имеющего красивую ярко-зеленую окраску:



Хромит натрия при нагревании гидролизуетсся с образованием гидроксида хрома:

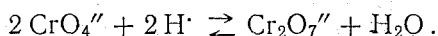


3. Окисление катиона Cr^{+++} в CrO_4^{--} может быть осуществлено действием различных окислителей, например, свободных галогенов, перекиси водорода, диоксида свинца PbO_2 , перманганата калия KMnO_4 , персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.

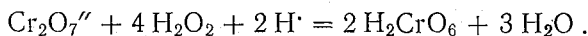
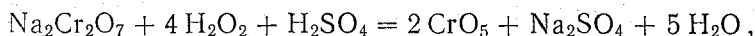
Возьмите в пробирку раствор соли трехвалентного хрома, прилейте избыток 20%-ного раствора NaOH до появления ярко-зеленой окраски (образование хромита) и раствор брома в воде (бромную воду). Смесь нагрейте. Желтая окраска раствора свидетельствует о присутствии иона CrO_4^{--} , получившегося при окислении CrO_2' :



Для доказательства образования иона CrO_4^{--} прилейте к охлажденному раствору разбавленной серной кислоты. Появляется оранжевая окраска вследствие превращения иона CrO_4^{--} в ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$:



Бихромат-ион в кислой среде действием перекиси водорода H_2O_2 перегруппировывается в надхромовую кислоту H_2CrO_6 (или перекись хрома CrO_5) синего цвета, неустойчивую в водном растворе, но устойчивую в эфире:

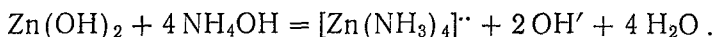
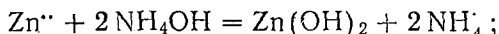


К полученному подкисленному оранжевому раствору бихромата прилейте 1—2 мл смеси эфира с изоамиловым спиртом и 2—3 мл H_2O_2 . Смесь перемешайте. Появление интенсивно синей окраски верхнего слоя указывает на образование надхромовой кислоты.

Обнаружение катиона Cr^{+++} реакцией окисления в указанных условиях можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп.

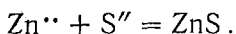
Частные реакции катиона Zn^{++}

1. *Раствор аммиака* дает с катионом Zn^{++} белый осадок гидроксида цинка, растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения — аммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:



Это важное отличие катиона Zn^{++} от других катионов этой группы.

2. *Сернистый аммоний* $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или сернистый натрий Na_2S) осаждает катион Zn^{++} в виде белого осадка ZnS , растворимого в разбавленных сильных кислотах:



3. *Раствор дитизона* (дифенилтиокарбазона) в хлороформе дает с катионом Zn^{++} внутрикомплексную соль красного цвета. Эта соль окрашивает в щелочной среде не только хлороформенный, но и верхний водный слой.

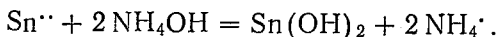
Возьмите в пробирку 1—2 мл анализируемого раствора, прибавьте 1—2 мл щелочи и несколько капель раствора дитизона в хлороформе. Смесь перемешайте. При наличии катиона Zn^{++} водный раствор приобретает розовую или красную окраску.

Если окрашивание наблюдается только в слое растворителя, то это еще не говорит о присутствии катиона Zn^{++} .

Реакция с дитизоном позволяет открывать катион Zn^{++} в присутствии других катионов.

Частные реакции катиона Sn^{++}

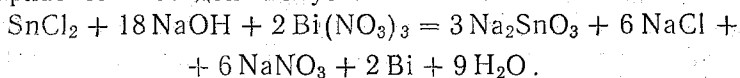
1. *Раствор аммиака* дает с катионом Sn^{++} осадок гидроксида олова, нерастворимый в избытке реактива:



2. *Окисление* катиона олова Sn^{++} .

Восстановительные свойства Sn^{2+} особенно характерны в щелочной среде. Окислителями могут быть соли висмута и ртути, азотная кислота и др. Наиболее специфической является реакция с катионом Bi^{3+} .

К раствору соли Sn^{2+} прилейте двукратный избыток 20%-ного раствора NaOH и раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Выпадает черный бархатистый осадок висмута:



Открытие катиона Sn^{2+} этой реакцией можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

Сводная таблица реакций катионов IV группы

Реактивы	Катионы			
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}
Едкие щелочи в избытке (групповой реактив)	Раствор AlO_2^-	Раствор CrO_2^-	Раствор ZnO_2^{2-}	Раствор SnO_2^{2-}
Едкие щелочи в избытке при кипячении	То же	Серо-зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	То же	То же
NH_4OH в присутствии NH_4Cl	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Серо-зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Раствор $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$
Br_2 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, PbO_2 и другие окислители	—	В щелочной среде окраска раствора желтая, в кислой среде оранжевая	—	—
Соли висмута в присутствии избытка щелочи	—	—	—	Черный осадок металлического висмута
Ализарин в аммиачной среде	Оранжево-красный лак	Буроватый лак	Красноватый лак	Кирпичного цвета лак

Реактивы	Катионы			
	Al ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Zn ⁺⁺	Sn ⁺⁺
Алюминон	Красный осадок или красный цвет раствора	—	—	—
Дитизон в присутствии щелочи	—	—	Красный цвет водного слоя	—

Ход анализа смеси катионов IV аналитической группы

Каждый из катионов этой группы легко обнаруживается дробным методом из отдельных порций анализируемого раствора.

Анализ рекомендуется начинать с открытия катиона олова, так как при стоянии он «стареет» и обнаруживается довольно трудно.

1. *Открытие катионов олова.* Олово открывается из отдельной пробы раствора восстановлением солей висмута в щелочной среде.

2. *Открытие катионов хрома.* Открытие катионов хрома производится из отдельной пробы раствора окислением их бромом в сильнощелочной среде до хромат-иона (CrO_4^{--}) и далее перекисью водорода в кислой среде в надхромовую кислоту.

3. *Открытие катионов алюминия.* Катионы алюминия открываются ализарином капельным способом с применением $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

4. *Открытие катионов цинка.* Катионы цинка открываются в щелочной среде раствором дитизона в хлороформе.

Контрольные вопросы и задачи

1. Охарактеризуйте положение в периодической системе и строение атомов элементов, образующих катионы четвертой аналитической группы.

2. Какими свойствами обладают оксиды и гидроксиды алюминия и цинка? Составьте уравнения реакций, подтверждающих эти свойства.

3. Каковы важнейшие природные соединения алюминия?
4. Какими характерными валентностями обладает хром? Каковы оксиды, соответствующие этим валентностям, и их химический характер?
5. Какие соединения образует шестивалентный хром? Каковы их свойства и применение?
6. Какими характерными валентностями обладает олово? Каковы оксиды и гидроксиды, соответствующие этим валентностям, и их химический характер?
7. Почему для анализа следует брать только свежеприготовленные растворы солей олова?
8. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций катионов IV аналитической группы с групповым реактивом.
9. Какую реакцию среды имеют водные растворы солей: ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$? Подтвердите это соответствующими уравнениями.
10. Подберите окислители, которыми можно окислить катионы Cr^{3+} в CrO_4^{2-} и в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Составьте уравнения реакций.
11. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза нитрата цинка. Вычислите константу гидролиза по второй ступени, если K_1 диссоциации $\text{Zn}(\text{OH})_2$ равна $1,5 \cdot 10^{-9}$.
12. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза хлорида двухвалентного олова. Вычислите константу гидролиза по первой ступени, если K_2 диссоциации $\text{Sn}(\text{OH})_2$ равна $1,0 \cdot 10^{-12}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

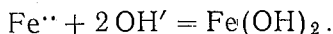
РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ПЯТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+})

Катионы V группы со щелочами образуют гидроксиды, которые в воде, а также в избытке щелочей практически нерастворимы. Этим свойством обладают только катионы V группы. Гидроксиды этих катионов легко растворяются в азотной, соляной и серной кислотах, так как соответствующие соли хорошо растворимы в воде. Соли висмута, а также и соли железа заметно подвергаются гидролизу, поэтому растворы их солей имеют кислую реакцию. Если взятый для анализа раствор не имеет осадка (прозрачен) и в то же время имеет нейтральную реакцию — это является одним из первых признаков того, что катион висмута в растворе отсутствует.

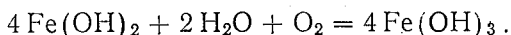
Частные реакции катиона $\text{Fe}^{..}$

Растворы солей $\text{Fe}^{..}$ окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные растворы бесцветны.

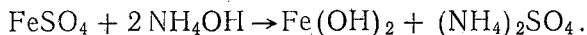
1. *Гидроксиды* NaOH и KOH осаждают катион $\text{Fe}^{..}$ в виде гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



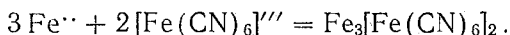
Свежеосажденный осадок имеет белый цвет. На воздухе в результате частичного окисления кислородом в $\text{Fe}(\text{OH})_2$ осадок приобретает серо-зеленый цвет:



2. *Раствор аммиака* также дает с катионом $\text{Fe}^{..}$ осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, но осаждение это не полное, так как осадок растворим в аммонийных солях, чем отличается от $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



3. *Феррицианид калия* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионом $\text{Fe}^{..}$ синий осадок феррицианида двухвалентного железа (турбуллевая синь):



Осадок не растворяется в кислотах. Катионы $\text{Fe}^{..}$ и другие катионы пятой группы не мешают этой реакции.

4. *Диметилглиоксим* (реактив Чугаева) образует с $\text{Fe}^{..}$ внутрикомплексную соль карминово-красного цвета. Реакцию выполняют капельным методом.

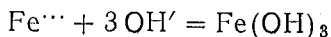
На часовое или предметное стекло поместите каплю раствора $\text{Fe}^{..}$, добавьте каплю реактива и каплю гидроксида аммония. Появляется карминово-красное окрашивание.

Обнаружению $\text{Fe}^{..}$ этой реакцией мешают катионы $\text{Mn}^{..}$ и $\text{Ni}^{..}$.

Частные реакции катиона $\text{Fe}^{...}$

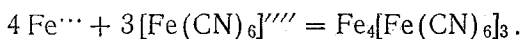
Растворы солей катиона $\text{Fe}^{...}$ имеют желтую или красновато-бурую окраску.

1. *Гидроксиды* NaOH и KOH дают с ионом $\text{Fe}^{...}$ красновато-коричневый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в избытке щелочи:



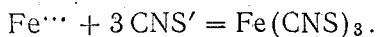
Реакцию можно проводить в присутствии солей аммония.

2. *Ферроцианид калия* $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с катионом Fe^{+++} темно-синий осадок ферроцианида трехвалентного железа (берлинская лазурь):



Реакцию лучше вести в слабокислых растворах. Катионы Fe^{++} и другие не мешают открытию Fe^{+++} этой реакцией.

3. *Роданид аммония* NH_4CNS образует с катионом Fe^{+++} роданид железа кроваво-красного цвета:

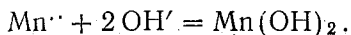


Наличие ионов Fe^{+} и других ионов пятой группы не мешает реакции.

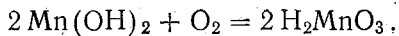
Частные реакции катиона Mn^{++}

Растворы солей Mn^{++} имеют бледно-розовую окраску, разбавленные растворы бесцветны.

1. *Гидроксиды* $NaOH$ и KOH осаждают катион Mn^{++} с образованием белого осадка гидроксида марганца, растворимого в кислотах, но нерастворимого в избытке щелочи:



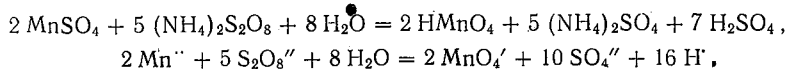
Осадок на воздухе быстро буреет вследствие окисления $Mn(OH)_2$ до H_2MnO_3 :



2. *Раствор аммиака* дает с катионом Mn^{++} осадок гидроксида марганца. В присутствии солей аммония осаждение не происходит, так как $Mn(OH)_2$ подобно $Fe(OH)_2$ растворим в аммонийных солях.

3. *Окисление катиона Mn^{++} в ион MnO_4'* . Эта реакция имеет очень большое значение для обнаружения катиона Mn^{++} , так как позволяет открывать его в присутствии катионов всех аналитических групп. В качестве окислителей можно использовать диоксид свинца PbO_2 и персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$.

Возьмите в пробирку немного твердого персульфата аммония, прибавьте 8—10 капель 2 н. азотной кислоты и 2 капли раствора AgNO_3 (катализатор). Смесь нагрейте. В нагревшую смесь, не вынимая пробирку из пламени горелки, внесите на палочке разбавленного раствора соли марганца. Появляется малиновая окраска, характерная для аниона MnO_4^- :

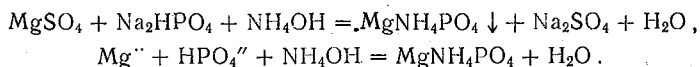


Концентрация соли марганца должна быть минимальной. При большой концентрации катиона Mn^{++} образующийся ион MnO_4^- восстанавливается до H_2MnO_3 , выпадает бурый осадок.

Частные реакции катиона Mg^{++}

1. *Гидроксиды* NaOH и KOH образуют с катионом Mg^{++} белый аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах и солях аммония.

2. *Гидрофосфат натрия* Na_2HPO_4 дает с катионом Mg^{++} в присутствии NH_4OH и NH_4Cl белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



Хлорид аммония добавляют, чтобы не выпал аморфный осадок гидроксида марганца.

К раствору соли магния прибавьте NH_4OH и столько NH_4Cl , чтобы выпадающий вначале осадок растворился. Затем к раствору добавьте по каплям Na_2HPO_4 , перемешивая содержимое пробирки. Выпадает кристаллический осадок. В отсутствие NH_4OH ион Mg^{++} дает с Na_2HPO_4 мало характерный аморфный осадок MgHPO_4 .

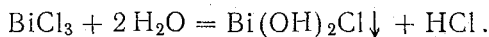
Катионы всех групп, кроме первой, могут мешать проведению этой реакции.

3. *Магнезон* (пара-нитробензолазорезорцин) в щелочной среде дает с катионом Mg^{++} синее окрашивание. Щелочной раствор магнезона — красно-фиолетовый краситель. При адсорбции его гидроксидом магния окраска становится синей.

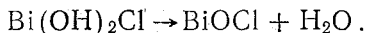
Возьмите в пробирку 1—2 мл раствора соли магния, добавьте 1—2 мл щелочного раствора реактива. Появляется синяя окраска или синий осадок. Реакция идет при $\text{pH} > 10$. Если раствор имеет кислую реакцию, появляется желтая окраска. В этом случае к раствору надо добавить щелочи. Реакции мешает катион NH_4^+ .

Частные реакции катиона Bi^{+++}

1. *Действие воды (гидролиз)*. Это одна из характерных реакций на висмут. При сильном разбавлении водой хлорид и нитрат висмута гидролизуются с образованием малорастворимых основных солей:



Образовавшаяся основная соль неустойчива, выделяет молекулу воды, образуя новую основную соль:



Реакцию гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута, так как хлористый висмутит BiOCl менее растворим, чем нитрат висмута BiONO_3 .

Если используется нитрат висмута, то необходимо к раствору добавить 2—3 капли хлорида аммония NH_4Cl .

2. *Гидроксиды* NaOH и KOH дают с катионом Bi^{+++} белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах.

3. *Восстановление катионов Bi^{+++} до металлического висмута*. Хлористое олово SnCl_2 в щелочной среде восстанавливает висмут-ион до металлического висмута, выпадающего в виде черного осадка.

Реакцию ведут следующим образом: к раствору SnCl_2 прибавляют щелочи до растворения образовавшегося вначале осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$. К полученному таким образом щелочному раствору стannита прибавляют несколько капель испытуемого на Bi^{+++} раствора. В присутствии Bi^{+++} образуется черный осадок металлического висмута.

Для успешного проведения реакции необходимо брать свежеприготовленный раствор SnCl_2 . Обнаружению Bi^{+++} этой реакцией мешают катионы Ag^+ .

Сводная таблица реакций катионов V аналитической группы

Реактивы	Катионы				
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	Bi ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺
Разбавление раствора водой и нагревание (гидролиз)	—	—	—	Белый осадок BiOCl или BiONO ₃	—
Едкие щелочи (групповой реактив)	Зеленоватый осадок Fe(OH) ₂ , на воздухе бурее	Бурый осадок Fe(OH) ₃	Белый осадок Mn(OH) ₂ , на воздухе буреет	Белый осадок Bi(OH) ₃	Белый осадок Mg(OH) ₂
Углекислый калий и натрий	Белый осадок FeCO ₃ , бурее на воздухе	Бурый осадок FeOHCO ₃	Белый осадок MnCO ₃	Белый осадок BiOHCO ₃	Белый осадок (MgOH) ₂ CO ₃
Na ₂ HPO ₄	Белый осадок Fe ₃ (PO ₄) ₂	Желтоватый осадок FePO ₄	Белый осадок Mn ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок BiPO ₄	Белый осадок MgHPO ₄
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок Fe ₂ [Fe(CN) ₆], на воздухе синее	Синий осадок Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	Зеленоватый осадок Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок (гидролиз) BiOCl	—
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Синий осадок Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	—	Белый осадок Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	То же	—
KCNS или NH ₄ CNS	—	Кровяно-красное окрашивание раствора	—	Желтая или бурая окраска	—
Щелочной раствор SnCl ₂	Белый осадок Fe(OH) ₂ , бурее на воздухе	Бурый осадок Fe(OH) ₃	Белый осадок Mn(OH) ₂ , бурее на воздухе	Черный осадок Bi	—

Реактивы	Катионы				
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	Bi ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺
PbO ₂ или (NH) ₂ S ₂ O ₈ в азотно-кислой среде	—	—	Окисление до MnO ₄ ['] (малиновая окраска)	—	—
Диметилглиоксим	Карминово-красная окраска	—	—	—	—
Магнезон в щелочном растворе	—	—	—	—	Синяя окраска

Ход анализа смеси катионов V группы

Открытие катионов этой группы можно производить дробным методом из отдельных порций анализируемого раствора.

Открытие катионов железа:

Fe⁺⁺ можно открыть реакцией с феррицианидом калия K₃[Fe(CN)₆] и реакцией с диметилглиоксимом.

Fe⁺⁺ открывают ферроцианидом калия K₄[Fe(CN)₆] в солянокислой среде и роданидом аммония NH₄CNS.

Открытие катиона марганца производится окислением Mn⁺⁺ в MnO₄['] персульфатом аммония (NH₄)₂S₂O₈ в присутствии HNO₃ и AgNO₃.

Открытие катиона висмута осуществляется реакцией со свежеприготовленным раствором хлористого олова SnCl₂ в сильнощелочной среде (восстановление Bi⁺⁺⁺ до металлического висмута).

Открытие катиона магния удобно производить реакцией со щелочным раствором магнезона. Катион Mg⁺⁺ можно открывать гидрофосфатом натрия Na₂HPO₄, но эту реакцию необходимо производить только в отсутствии всех остальных катионов V группы. Поступают следующим образом: к отдельной пробе анализируемого раствора приливают хлористый аммоний и углекислый аммоний. При этом все катионы V группы

выпадают в осадок в виде соответствующих солей, а катионы магния остаются в растворе. Осадок отфильтровывают и к фильтрату добавляют NH_4OH и по каплям раствор Na_2HPO_4 . При наличии в фильтрате катиона Mg^{++} выпадает белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 .

Контрольные вопросы и задачи

1. Охарактеризуйте положение в периодической системе и строение атомов элементов, образующих катионы V аналитической группы.

2. Какими свойствами обладают оксиды и гидроксиды магния и железа?

3. Какие характерные валентности проявляет марганец? Каковы оксиды, соответствующие этим валентностям, их химический характер?

4. Как можно получить манганиты, манганаты и перманганаты? Каковы их свойства и применение?

5. Каковы важнейшие природные соединения марганца, железа и висмута?

6. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза нитрата висмута по трем ступеням.

7. Вычислите K гидролиза хлорида магния по обеим ступеням, если K_1 диссоциации гидроксида магния равна $3 \cdot 10^{-3}$, а $K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$.

8. Составьте уравнение окисления катионов двухвалентного марганца диоксидом свинца в кислой среде.

9. Объясните, почему гидроксид магния, труднорастворимый в воде, растворяется в растворе хлорида аммония.

10. Рассчитайте, можно ли обнаружить катион Fe^{+++} роданидом аммония, если имеется 0,001%-ный раствор соли FeCl_3 , а предельная открываемая концентрация Fe^{+++} этой реакцией 10 мг/л.

11. Составьте уравнение восстановления катиона Bi^{+++} до металлического висмута соединением олова в щелочной среде.

12. Найдите растворимость гидроксидов двух- и трехвалентного железа, если $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 4,8 \cdot 10^{-16}$, $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$.

13. Как можно разделить смесь катионов Fe^{+++} , Mn^{++} и Mg^{++} ?

Напишите уравнения соответствующих реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++})

Катионы данной группы дают со щелочами осадки гидроксидов, растворимых в аммиаке с образованием комплексных соединений — аммиакатов. Поэтому NH_4OH в избытке является групповым реактивом шестой группы катионов.

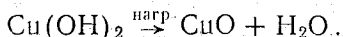
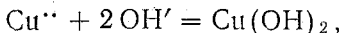
Хлористые, азотнокислые и сернокислые соли меди, кобальта и никеля в воде растворимы. Следовательно, большинство осадков, образуемых катионами этих металлов, переходит в раствор при обработке их соляной, азотной или серной кислотами. Особенно легко под действием этих кислот растворяются оксиды, гидроксиды и карбонаты указанных металлов. Большинство осадков, образуемых этими катионами, растворимы также в аммиаке.

Растворы солей меди, кобальта и никеля имеют характерную окраску.

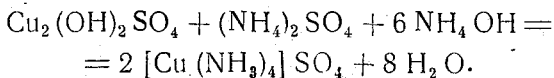
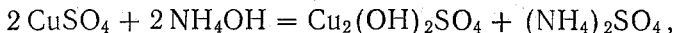
Частные реакции катиона Cu^{++}

Растворы солей меди голубого (или зеленого) цвета.

1. *Гидроксиды* NaOH и KOH дают с катионом Cu^{++} голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при нагревании чернеющий вследствие превращения в CuO :

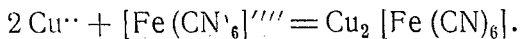


2. *Раствор аммиака* в небольшом количестве осаждает катион Cu^{++} в виде зелено-голубой основной соли, легко растворимой в избытке реактива с образованием комплексного аммиаката меди сине-фиолетового цвета:



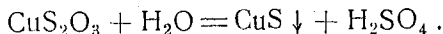
Эту реакцию удобно использовать для открытия катиона Cu^{++} в присутствии катионов всех групп.

3. *Ферроцианид калия* $K_4[Fe(CN)_6]$ с катионом Cu^{++} дает красно-бурый осадок ферроцианида меди:



Осадок не растворим в разбавленных кислотах.

4. *Тиосульфат натрия* $Na_2S_2O_3$ в кислой среде образует с катионом Cu^{++} темно-бурый осадок CuS :



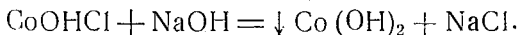
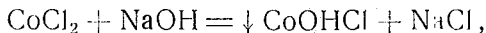
К 1—2 мл раствора соли меди прилейте равный объем разбавленной H_2SO_4 и добавьте несколько кристалликов тиосульфата натрия, смесь прокипятите. Выпадает темно-бурый осадок сульфата меди.

Этой реакцией пользуются для отделения ионов Cu^{++} от ионов Ni^{++} .

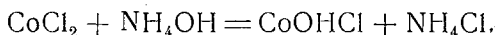
Частные реакции катиона Co^{++}

В водных растворах соли кобальта имеют розово-фиолетовую окраску.

1. *Гидроксиды* $NaOH$ и KOH осаждают катион Co^{++} в виде основной соли двухвалентного кобальта синего цвета, в избытке щелочи превращающейся в гидроксид двухвалентного кобальта розового цвета:

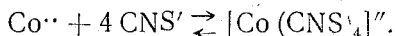
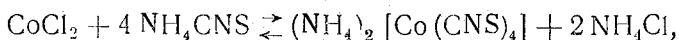


2. *Раствор аммиака* в небольшом количестве образует с катионом кобальта основную соль, которая в избытке аммиака растворяется с образованием комплексной соли — аммиаката кобальта грязно-желтого цвета:



Полученный аммиакат неустойчив на воздухе и постепенно, в присутствии окислителей (например, H_2O_2) мгновенно переходит в аммиакат трехвалентного кобальта вишнево-красного цвета.

3. *Роданид аммония (или калия)* NH_4CNS (KCNS) образует с катионом Co^{++} комплексную соль синего цвета:



Ион $[\text{Co}(\text{CNS})_4]''$ неустойчив и легко разлагается в водных растворах, но более устойчив в органических растворителях.

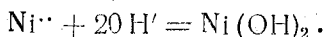
В пробирку налейте 1—2 мл раствора соли кобальта, 3—5 мл насыщенного раствора роданида аммония или калия и 1—2 мл смеси эфира с амиловым спиртом и взболтайте. Окрашивание верхнего слоя в ярко-синий цвет — признак присутствия катиона Co^{++} .

Реакция может использоваться как специфическая на катион Co^{++} .

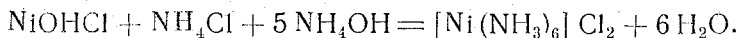
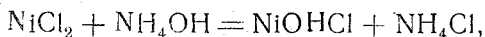
Частные реакции катиона Ni^{++}

В водных растворах соли никеля имеют зеленую окраску.

1. *Гидроксиды* NaOH и KOH осаждают катион Ni^{++} в виде устойчивого на воздухе гидроксида никеля светло-зеленого цвета:



2. *Раствор аммиака* в небольшом количестве образует с катионом Ni^{++} основную соль, растворимую в избытке реактива с образованием комплексного аммиаката никеля, имеющего синий с красноватым оттенком цвет и устойчивого на воздухе:



3. *Диметилглиоксим (реактив Чугаева)* в аммиачной среде дает с катионом Ni^{++} ало-красный осадок внутрикомплексной соли.

В пробирку внесите 1—2 мл раствора соли никеля, добавьте 3—4 мл концентрированного раствора аммиака и несколько капель диметилглиоксима. Раствор окрашивается в интенсивный розовый цвет, затем образуется ало-красный осадок.

Реакция специфична для Ni^{++} , но ей мешают катионы Fe^{++} .
Сводная таблица реакций катионов VI группы

Реактивы	Катионы		
	Cu^{++}	Co^{++}	Ni^{++}
Едкие щелочи	Темно-голубой осадок $Cu(OH)_2$	Синий осадок основной соли	Зеленоватый осадок $Ni(OH)_2$
Раствор аммиака (не в избытке)	Зелено-синий осадок основной соли	То же	Зеленый осадок основной соли
Раствор аммиака в избытке (групповой реактив)	Сине-фиолетовый раствор аммиаката меди	Грязно-зеленый раствор аммиаката кобальта	Сине-красноватый раствор аммиаката никеля
Сероводородная вода или тиосульфат натрия в слабнокислой среде	Черный осадок CuS	—	—
Желтая кровяная соль	Красно-бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$	Серо-зеленый осадок $Co_2[Fe(CN)_6]$	Зеленоватый осадок $Ni_2[Fe(CN)_6]$
Na_2HPO_4	Голубой осадок $Cu_3(PO_4)_2$	Фиолетовый осадок $Co_3(PO_4)_2$	Зеленый осадок $Ni_3(PO_4)_2$
NH_4CNS , $KCNS$	Черный осадок $Cu(CNS)_2$, при стоянии беллет	Синья окраска раствора (при избытке реактива)	Светло-зеленый осадок, растворим в избытке реактива
Диметилглиоксим	—	—	Ало-красный осадок

Ход анализа смеси катионов VI группы

Все катионы открываются дробным методом из отдельных порций анализируемого раствора.

Открытие катиона меди целесообразно производить действием избытка концентрированного раствора аммиака. В том случае, если окраска получается недостаточно характерной для аммиаката меди из-за присутствия ионов Ni^{2+} , катион Cu^{2+} следует выделить путем обработки анализируемого раствора тиосульфатом натрия в кислой среде при нагревании. Получившийся при этом темно-бурый осадок CuS отфильтровать, промыть и обработать на фильтре нагретым до кипения разбавленным раствором азотной кислоты.

Полученный азотнокислый фальтрат, содержащий катионы меди, по каплям приливать к раствору аммиака. Характерное лазурно-синее окрашивание свидетельствует о присутствии катионов Cu^{2+} .

Открытие катиона кобальта осуществляется реакцией с роданидом аммония или калия. В присутствии катионов всех аналитических групп открытие катиона Co^{2+} можно производить следующим способом: на полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю концентрированного раствора роданида аммония (калия), а на полученное пятно — одну каплю испытуемого раствора, затем бумажку подержите в парах аммиака (над горлышком склянки с концентрированным раствором аммиака) и подсушите над пламенем горелки. Если имеется катион Co^{2+} , то периферическая часть пятна окрашивается в синий цвет.

Открытие катиона никеля осуществляется реакцией с диметилглиоксимом. В присутствии катионов Cu^{2+} и Co^{2+} реакцию производят капельным методом: на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора Na_2HPO_4 , затем в центр пятна — каплю испытуемого раствора (при наличии Fe^{2+} прибавляют каплю H_2O_2), еще каплю Na_2HPO_4 и каплю диметилглиоксима. Полученное на бумаге пятно обрабатывают газообразным аммиаком. В присутствии Ni^{2+} все пятно или его периферическая часть окрашивается в розовый цвет.

Контрольные вопросы и задачи

1. Каково строение атомов элементов, образующих VI аналитическую группу катионов? Охарактеризуйте их положение в периодической системе.

2. Какими свойствами обладают оксиды и гидроксиды меди, кобальта и никеля?

3. Каковы важнейшие природные соединения меди, кобальта и никеля?

4. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций катионов VI группы с групповым реактивом.

5. Что такое константа нестойкости комплексного иона? Как она вычисляется и что характеризует?

6. Как можно разделить катионы Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

7. Какова реакция среды водных растворов солей CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 ? Подтвердите это химическими уравнениями.

8. Вычислите константу нестойкости комплексного иона, если в 1 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ концентрация ионов цинка равна $6,0 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.

9. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, если K нестойкости равна $4,0 \cdot 10^{-8}$.

10. Вычислите, будет ли выпадать осадок иодида серебра при сливании равных объемов 0,1 М раствора KJ и 0,1 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$? K нест. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,0 \cdot 10^{-21}$. $\text{P}_{\text{AgJ}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$.

11. Как можно открыть ионы никеля в присутствии ионов двухвалентного железа?

12. Как открывают ионы кобальта в присутствии ионов трехвалентного железа?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV, V И VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Ниже приводится описание хода анализа смеси катионов IV, V и VI групп в виде таблицы.

Последовательность открытия катионов дана не по признаку аналитических групп, а по признаку того, какие из катионов необходимо открывать в первую очередь, так как одни из них с течением времени переходят в иные формы, другие мешают в дальнейшем открытию остальных ионов.

Ход анализа смеси катионов IV, V и VI групп

№ операции	Катионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора объемом 0,5—1,0 мл)
1	$\text{Sn}^{++}, \text{Bi}^{+++}$	К 0,5—1,0 мл раствора приливают пятикратный объем воды (реакция гидролиза). Образование осадка указывает на наличие в растворе катионов или олова, или висмута, или обоих вместе.
2	Fe^{++}	К 1,5—2,0 мл раствора приливают трехкратный объем концентрированного раствора аммиака (для освобождения от ионов Ni^{++} и Cu^{++}). Полученный осадок отфильтровывают и промывают. Затем к осадку на фильтре приливают разбавленную HCl и из полученного солянокислого фильтрата открывают Fe^{++} при помощи $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
3	Sn^{++}	Открывают восстановлением солей висмута в сильнощелочной среде.
4	Fe^{+++}	Открывают раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — синий осадок или NH_4CNS — красное окрашивание.
5	Mn^{++}	Открывают окислением Mn^{++} до MnO_4^- .
6	Co^{++}	Открывают при помощи насыщенного раствора роданистого калия или аммония (избытка) в присутствии амилового спирта и эфира капельным методом (см. стр. 42).
7	Cu^{++}	К 1—2 мл раствора приливают равный объем H_2SO_4 , прибавляют несколько кристалликов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2—3 мин. кипятят и фильтруют. Осадок на фильтре обрабатывают нагретым до кипения разб. раствором HNO_3 и получающийся фильтрат приливают к растворам NH_4OH или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Лазурно-синий цвет раствора в первом случае и коричневый осадок во втором указывают на ион Cu^{++} .
8	Ni^{++}	Открывается диметилглиоксимом капельным методом (см. стр. 42).
9	Cr^{+++} и Zn^{++}	Пробу раствора обрабатывают при нагревании избытком едкой щелочи в присутствии H_2O_2 и осадок отфильтровывают. В фильтрате могут содержаться ионы CrO_4^{--} , ZnO_2^{--} , AlO_2^- , SnO_2^{--} , из них CrO_4^{--} открывают так: к небольшой порции фильтрата приливают 3—4 капли H_2O_2 , 1—2 мл смеси эфира и изоамилового спирта, затем избыток HCl или HNO_3 ; при наличии в фильтрате CrO_4^{--} верхний слой окрашивается в сине-голубой цвет (образование CrO_5), который довольно быстро исчезает. Катионы Zn^{++} открывают в щелочном фильтрате хлороформным раствором дитизона. В присутствии цинка водный слой окрашивается в розовый цвет.

№ операции	Катионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора объемом 0,5—1,0 мл)
10	Bi^{+++}	Открывают щелочным раствором SnCl_2 .
11	Al^{+++}	Открывается капельной реакцией с ализарином с применением $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (см. стр. 25).
12	Mg^{++}	К небольшой порции анализируемого раствора приливают NH_4OH и, при наличии Mn^{++} и Fe^{++}, несколько капель H_2O_2. Осадок отфильтровывают, промывают и обрабатывают на фильтре раствором NH_4Cl. Из полученного аммиачного раствора открывают Mg^{++} кислым фосфорнокислым натрием Na_2HPO_4. В отсутствии катионов VI группы Mg^{++} можно открыть из отдельной порции анализируемого раствора магнезоном в сильнощелочной среде.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ШЕСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Предварительные испытания анализируемого раствора

№	Признаки	Отсутствуют катионы
1	Раствор бесцветный.	Cr^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} и, возможно, Fe^{+++} (судить можно ориентировочно).
2	В растворе нет черного или темно-серого осадка.	Sn^{++} , совместно с катионами Bi^{+++}
3	Раствор имеет нейтральную реакцию. Примечание: если раствор кислый, в нем могут присутствовать катионы Sn^{++}	Ионы Sn^{++} , Bi^{+++} .
4	От прибавления HCl к отдельной порции раствора осадка не образуется.	Ag^+ и, возможно, Pb^{++}
5	К отдельной порции раствора прибавляют разб. H_2SO_4 — осадка не образуется.	Ba^{++} , Sr^{++} , Pb^{++} и, возможно, Ca^{++}
6	Отдельную порцию раствора приливают в щелочной раствор свежеприготовленного SnCl_2 — не образуется черного осадка.	Bi^{+++}

Обработка анализируемого раствора

Если в анализируемом растворе имеется осадок, то этот осадок может содержать в своем составе:

- 1) продукты гидролиза катионов олова и висмута;
- 2) сульфаты бария, стронция, кальция и свинца;
- 3) хлориды серебра и свинца;
- 4) гидроксиды большинства катионов IV—VI групп, образовавшиеся в результате взаимодействия этих катионов с продуктами гидролиза солей.

В этом случае к раствору приливают небольшое количество разбавленной HNO_3 и нагревают до кипения, в результате чего все гидроксиды, кроме незначительной части гидроксида олова, переходят в раствор. После такой обработки раствор фильтруют и полученный осадок и фильтрат (раствор) подвергают анализу отдельно.

Анализ осадка

В осадке подлежат открытию: катионы серебра, свинца, бария, стронция и кальция.

Открытие катионов свинца. Осадок на фильтре обрабатывают горячей водой до полного растворения в нем PbCl_2 , и из этого раствора открывают свинец иодистым калием.

Открытие катионов серебра. После удаления из осадка хлорида свинца к нему на фильтре приливают разб. раствор аммиака. К аммиачному фильтрату приливают азотную кислоту до слабокислой реакции. Образование при этом белого осадка или мути служит признаком наличия в нем ионов серебра.

Открытие бария, стронция, кальция и свинца. Эти катионы могут находиться в осадке в виде сульфатов, которые нерастворимы в кислотах. Поэтому их предварительно переводят в карбонаты. Для этого оставшийся на фильтре осадок (после открытия и удаления из него катионов свинца и серебра) переносят в стакан или коническую колбу и подвергают двукратной обработке раствором соды или поташа. Для этого приливают 40—50 мл 0,5 или 1,0 н раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 и в течение 5—7 мин. кипятят. Затем содержимое стакана или колбы разбавляют водой до первоначального объема, дают осадку отстояться и прозрачную жидкость сливают. После этого к осадку снова приливают 40—50 мл раствора соды или поташа, кипятят 5—7 мин., осадок фильтруют. По-

лученные карбонаты промывают, растворяют в уксусной кислоте, если нужно фильтруют и фильтрат анализируют на катионы Pb^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} .

Анализ раствора, освобожденного от осадка

Открываемые катионы	Способ открытия
NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , Pb^{++}	Открываются, как указано в табл. на стр. 22—23. К небольшой порции анализируемого раствора приливают разб. HCl , полученный при этом осадок хлоридов серебра и свинца отфильтровывают и из осадка открывают серебро и свинец, как указано в анализе осадка.
Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++}	К 5—6 мл раствора приливают равный объем серной кислоты, 5—10 мин. нагревают до $70-80^\circ$ и полученный осадок $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$ (а также $PbSO_4$) отфильтровывают и промывают. Затем этот осадок переводят в карбонаты, растворяют в уксусной кислоте и анализируют, как указано в ходе анализа смеси катионов I, II и III групп (таблица на стр. 22—23).
Катионы IV, V, VI групп (группы щелочей).	Все катионы группы щелочей открываются, как указано в табл. на стр. 44 (ход анализа смеси катионов IV, V и VI гр. При открытии Al^{+++} необходимо удалить полностью Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} . Обнаружению Zn^{++} могут мешать ионы свинца. Поэтому, прежде чем приступить к открытию катионов группы щелочей, к раствору рекомендуется прилить небольшое количество разб. HCl и H_2SO_4 и полученный при этом осадок $AgCl$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ отфильтровать. Нужно учесть, что все остальные катионы (кроме Al^{+++} и Zn^{++}) могут быть обнаружены и без удаления из анализируемого раствора катионов группы серной кислоты.

II АНАЛИЗ АНИОНОВ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

В основе классификации анионов лежит различная растворимость солей бария и серебра.

Анионы обычно открывают дробным методом. Групповые реактивы используются лишь для обнаружения присутствия анионов группы.

По данной классификации все анионы делятся на три группы:

I группа: SO_4'' , SO_3'' , CO_3'' , PO_4''' , SiO_3'' . Бариевые соли анионов I группы не растворяются в воде, но растворяются, за исключением сульфата бария, в разбавленных кислотах. Поэтому групповым реактивом этой группы является хлорид бария в нейтральной или слабощелочной среде.

II группа: Cl' , Br' , J' , S'' . Групповым реактивом на анионы II группы является азотнокислое серебро в присутствии разбавленной азотной кислоты.

III группа: NO_3' , NO_2' , $\text{CH}_3\text{COO}'$. Характерной особенностью III группы является растворимость солей бария и серебра. Хлорид бария и нитрат серебра не осаждают анионов этой группы. Группового реактива III группа анионов не имеет.

Аналитические группы анионов

Группа	Анионы	Групповой реактив	Характеристика группы
I	SO_4'' , SO_3'' , CO_3'' , PO_4''' , SiO_3''	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде.	Соли бария нерастворимы в воде.
II	Cl' , Br' , J' , S''	AgNO_3 в присутствии азотной кислоты.	Соли серебра нерастворимы в воде и разбавленной азотной кислоте.
III	NO_3' , NO_2' , $\text{CH}_3\text{COO}'$	Группового реактива нет.	Соли бария и серебра растворимы в воде.

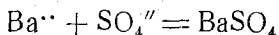
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА АНИОНОВ

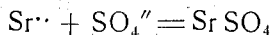
I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (SO_4'' , CO_3'' , PO_4''' , SiO_3'')

Частные реакции сульфат-аниона SO_4''

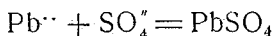
1. Соли бария (катион Ba^{++}) при действии на растворы, содержащие сульфатный ион, осаждают его в виде белого осадка сернокислого бария, нерастворимого в разбавленных соляной и азотной кислотах:



2. *Соли стронция (катион Sr⁺)* при действии на растворы, содержащие сульфатный ион, дают белый осадок сернокислого стронция, нерастворимый в разбавленных кислотах:

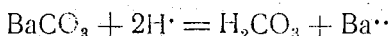
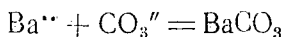


3. *Соли свинца (катион Pb⁺⁺)* при действии на растворы, содержащие сульфатный ион, дают белый осадок сернокислого свинца, нерастворимый в разбавленных кислотах:

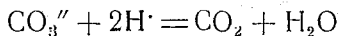


Частные реакции карбонат-аниона CO₃⁼⁼

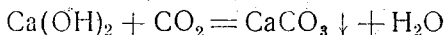
1. *Соли бария (катион Ba⁺⁺)* с анионом угольной кислоты образуют белый осадок углекислого бария, растворимый в разбавленных кислотах — соляной и азотной:



2. *Кислоты* разлагают все углекислые соли с выделением углекислого газа (шипение, вскипание):

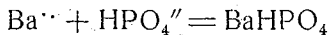


Углекислый газ можно обнаружить по помутнению известковой воды (насыщенный раствор гидроксида кальция):

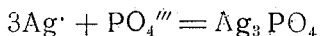


Частные реакции фосфат-аниона PO₄⁼⁼⁼

1. *Хлорид бария* образует с анионами PO₄⁼⁼⁼ белый осадок гидрофосфата бария BaHPO₄, растворимый в кислотах (кроме H₂SO₄):



2. *Нитрат серебра* с анионами PO₄⁼⁼⁼ образует желтый осадок фосфата серебра Ag₃PO₄, растворимый в азотной кислоте:

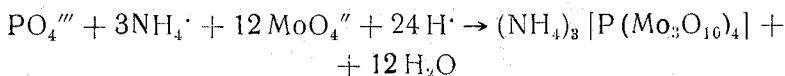


3. *Магнезиальная смесь (смесь MgCl₂, NH₄OH и NH₄Cl)* с анионами PO₄⁼⁼⁼ образует белый кристаллический осадок MgNH₄PO₄:



К 2—3 мл раствора хлорида магния прибавьте несколько мл гидроксида аммония. Образовавшийся осадок $Mg(OH)_2$ растворите, добавляя NH_4Cl , а затем прибавьте несколько мл раствора Na_2HPO_4 . Образуется белый осадок.

4. *Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$ в азотной кислоте)* с анионами PO_4''' образует желтый кристаллический осадок фосформолибдата аммония:



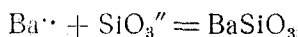
Поместите в пробирку 2—3 мл раствора молибдата аммония и 2—3 мл концентрированной азотной кислоты. К смеси прибавьте 1—2 мл раствора фосфата натрия, перемешайте стеклянной палочкой и нагрейте до 40—50°С на водяной бане. Обратите внимание на цвет и характер осадка.

Этой реакции мешают анионы SO_3'' и S'' , которые восстанавливают шестивалентный молибден до молибденовой сини $Mo_2O_5 \cdot MoO_3 \cdot nH_2O$, и раствор окрашивается в синий цвет.

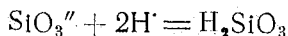
Для удаления восстановителей необходимо прокипятить 2—3 мл раствора с 1—2 мл концентрированной азотной кислоты, после чего провести реакцию открытия аниона PO_4''' .

Частные реакции силикат-аниона SiO_3''

1. *Хлорид бария* образует с анионами SiO_3'' белый осадок силиката бария $BaSiO_3$:

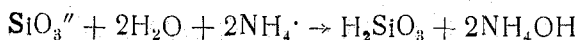


2. *Разбавленные кислоты* образуют с концентрированными растворами силикатов белый студенистый осадок (гель) кремниевой кислоты:



Если осадок на холоде не образуется, то раствор необходимо нагреть.

3. *Соли аммония* из растворов силикатов выделяют кремниевую кислоту, так как усиливается гидролиз в результате связывания образующихся ионов OH^- ионами NH_4^+ . Нагревание способствует процессу гидролиза и ускоряет образование осадка.



Налейте в пробирку 1—2 мл раствора силиката натрия Na_2SiO_3 , добавьте 1—2 мл дистиллированной воды, несколько кристалликов хлорида аммония NH_4Cl и нагрейте. Образуется студенистый осадок кремниевой кислоты.

Анализ смеси анионов I группы

Анализ всех анионов можно провести дробным методом.

Обнаружение сульфат-анионов SO_4^{2-} проводят раствором BaCl_2 в присутствии азотной кислоты. Образование осадка говорит о присутствии сульфат-аниона.

Обнаружение карбонат-аниона CO_3^{2-} : к раствору добавляют раствор HCl , выделяющийся газ CO_2 вызывает помутнение известковой воды.

Обнаружение силикат-аниона SiO_3^{2-} . В пробирку с анализируемым раствором помещают несколько кристалликов NH_4Cl и смесь слегка подогревают. Образование белого студенистого осадка поликремниевых кислот говорит о наличии аниона SiO_3^{2-} .

Обнаружение фосфат-аниона PO_4^{3-} проводят с помощью молибденовой жидкости.

Контрольные вопросы и задачи

1. Охарактеризуйте положение в периодической системе и строение атомов углерода, кремния, фосфора и серы.

2. Каковы характерные валентности углерода и кремния, оксиды и гидроксиды, их химические свойства?

3. Какие валентности проявляет фосфор? Каков химический характер его оксидов?

4. Охарактеризуйте валентности серы, химические свойства ее оксидов.

5. Как можно разделить анионы PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и SO_4^{2-} ? Напишите уравнения химических реакций.

6. Как отличить осадок углекислого бария от осадка сернокислого бария?

7. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза карбоната натрия. Вычислите константу гидролиза по обоим ступеням, если $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{HCO}_3^-} = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

8. Вычислите растворимость сульфата бария в г/л, если P_{BaSO_4} равно $1,1 \cdot 10^{-10}$.

9. Рассчитайте, можно ли обнаружить анион PO_4^{3-} в 0,01 н. растворе фосфата натрия при добавлении равного объема 0,001 н. раствора нитрата серебра, зная, что $\text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-18}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

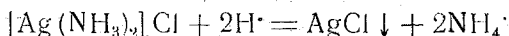
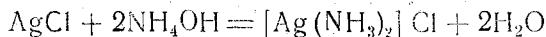
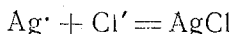
РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА АНИОНОВ

II и III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

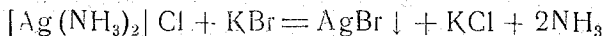
(Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-)

Частные реакции хлорид-аниона Cl^-

1. *Нитрат серебра* образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl , нерастворимый в воде и кислотах. Осадок растворяется в NH_4OH в результате образования комплексной соли серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, растворимой в воде. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок. Эти свойства солей серебра используются для открытия аниона Cl^- :

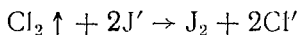
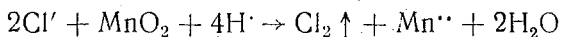


Однако обнаружению аниона Cl^- этой реакцией мешает анион Br^- , т. к. AgBr частично растворяется в NH_4OH . Для понижения растворимости бромида серебра осадки AgCl , AgBr и AgJ обрабатывают 12-процентным раствором карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хлорид серебра переходит в раствор в виде $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. После отделения осадка в растворе открывают анион Cl^- действием раствора бромида калия KBr , который разрушает комплексный аммиакат с образованием AgBr . Появление светло-желтого осадка указывает на присутствие $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (аниона Cl^-) в исследуемом растворе:



2. *Диоксид марганца MnO_2 , диоксид свинца PbO_2 и другие окислители* при взаимодействии с анионом Cl^- окисляют его до свободного хлора, который легко обнаружить по запаху

и посинению бумаги, смоченной раствором иодида калия и крахмала



J' и Br' — ионы мешают данной реакции.

Частные реакции бромид-аниона Br'

1. *Азотнокислое серебро* дает с солями бромистоводородной кислоты слегка желтоватый осадок бромистого серебра, нерастворимый в азотной кислоте. В гидроксиде аммония бромистое серебро растворяется в значительно меньшей степени, чем хлористое серебро.

2. *Свободный хлор (хлорная вода)*, прибавленный к раствору соли бромистоводородной кислоты, окисляет ионы брома до свободного брома, окрашивающего водный раствор в желтовато-бурый цвет.

Если к раствору прибавить немного бензола или четыреххлористого углерода и слегка взболтать, то бензол (или четыреххлористый углерод) окрасится в красно-бурый цвет от свободного брома (цвет молекул брома).

Частные реакции иодид-аниона J'

1. *Азотнокислое серебро* дает с солями иодистоводородной кислоты бледножелтый осадок иодистого серебра, нерастворимый ни в азотной кислоте, ни в гидроксиде аммония.

2. *Хлорная вода* окисляет ионы J' до свободного иода.

К раствору иодистого калия прибавьте 2—3 мл бензола (или четыреххлористого углерода), затем приливайте понемногу хлорную воду, каждый раз перемешивая содержимое пробирки, встряхивая ее. Выделяющийся иод переходит в слой бензола, окрашивая его в характерный фиолетовый цвет (цвет молекул иода). Избыток хлорной воды может обесцвечивать фиолетовую окраску, так как свободный иод способен дальше окисляться в иодноватую кислоту.

Применение в качестве окислителя хлорной воды позволяет открывать иодид- и бромид-анионы при их совместном присутствии.

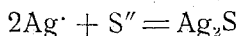
Смешайте по 1 мл растворов KJ и KBr , разбавьте водой в два раза, подкислите 2 н. серной кислотой, прилейте 1—2

мл бензола и прибавляйте по каплям хлорную воду, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. При этом в соответствии с окислительными потенциалами сначала окисляется иодид-анион. Появляется характерная для иода фиолетовая окраска бензольного слоя.

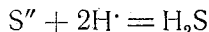
Вслед за исчезновением фиолетовой окраски появляется красно-бурая окраска от брома, сменяющаяся затем на лимонно-желтую.

Частные реакции сульфид-аниона S''

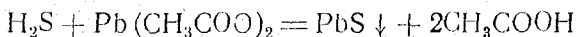
1. *Азотнокислое серебро* образует с анионом S'' черный осадок сульфида серебра Ag_2S , который нерастворим в растворе аммиака, но растворяется при нагревании в азотной кислоте:



2. *Кислоты* (H_2SO_4 , HCl) при действии на сульфиды разлагают их с образованием сероводорода:



Выделение сероводорода можно обнаружить по запаху, а также по почернению поднесенной к отверстию пробирки полоски фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:



Частные реакции нитрат-аниона NO_3'

1. *Сульфат двухвалентного железа* с нитрат-анионом образует в концентрированном растворе серной кислоты комплексное соединение бурого цвета $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.

В пробирке растворите кристаллы FeSO_4 в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Прилейте несколько капель нитрата и перемешайте. Затем, наклонив пробирку, налейте осторожно по стенке концентрированной серной кислоты. На границе соприкосновения слоев серной кислоты и раствора сернокислого закисного железа появляется бурое кольцо $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.

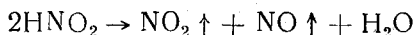
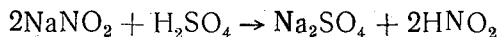
2. *Дифениламин* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ с нитрат-анионом образует интенсивное синее окрашивание.

В фарфоровую чашечку возьмите 2—3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и внесите туда стеклянной палочкой каплю испытуемого раствора нитрата. Размешайте. Появляется синее окрашивание. (Эту реакцию также дают ионы трехвалентного железа и другие окислители).

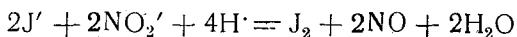
Частные реакции нитрит-аниона NO_2'

Реакции, описанные для иона NO_3' , характерны также и для аниона NO_2' . Нитрит-анион можно отличить от нитрат-аниона следующими реакциями:

1. *Кислоты* разлагают нитриты с выделением окислов азота:

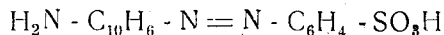


2. *Иодид калия* в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется нитритами до свободного иода:



К 1—2 мл подкисленного серной кислотой раствора нитрита прибавьте столько же раствора иодида калия. Выделяющийся свободный иод можно обнаружить по посинению крахмальной бумажки.

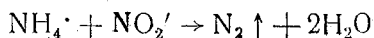
3. *Сульфаниловая кислота* $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ и α -нафтиламин $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}_2$ (реактив Грисса) при взаимодействии с нитрит-анионом образуют окрашенный в красный цвет азокраситель состава:



К капле нейтрального или уксуснокислого раствора нитрита на часовом стекле прибавьте по одной капле растворов сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина. Появляется характерная красная окраска.

Обнаружить анион NO_3' в присутствии аниона NO_2' можно только после удаления анионов NO_2' из раствора.

Удаление анионов NO_2' можно осуществить путем осторожного нагревания раствора с твердым хлоридом аммония:



К 1—2 мл исследуемого раствора прибавьте несколько кристалликов хлорида аммония и осторожно нагрейте. Образовавшийся нитрит аммония полностью разрушается с выделением свободного азота.

Частные реакции ацетат-аниона $\text{CH}_3\text{COO}'$

Серная кислота H_2SO_4 , взаимодействуя с ацетатами, вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая, улетучиваясь при нагревании, придает раствору специфический запах уксуса.

Анализ смеси анионов II и III групп

Предварительно определяют присутствие анионов II группы, для чего на анализируемый раствор действуют групповым реагентом — раствором AgNO_3 . Выпадение осадка указывает на наличие анионов II группы, а если осадок черного цвета — то это говорит о присутствии сульфид-иона S'' .

Обнаружение хлорид-аниона. Полученный осадок, который может содержать AgCl , AgBr , AgI и Ag_2S , обработайте раствором карбоната аммония. При этом хлорид серебра перейдет в раствор в виде комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Осадок отфильтруйте и фильтрат разделите на две части. К первой части добавьте KJ , ко второй — несколько капель азотной кислоты. Выпадение осадка в первой и помутнение раствора во второй части указывает на присутствие хлорид-иона.

Обнаружение иодид- и бромид-анионов.

К осадку после отделения хлорид-ионов добавьте 5—7 капель H_2SO_4 и небольшое количество цинковой пыли. Смесь нагрейте на горелке до полного прекращения выделения газа. Осадок (избыток цинка и свободное серебро) отделите. К раствору, содержащему иодид и бромид-ионы, добавьте несколько мл хлорной воды и бензола или четыреххлористого углерода. Смесь встряхните. По изменению окраски раствора можно сделать заключение о наличии бромид- и иодид-ионов.

Обнаружение анионов III группы.

Если в растворе содержатся сульфид-анионы S'' , их необходимо предварительно удалить действием сульфата цинка ZnSO_4 .

Обнаружение нитрит-анионов NO_2' производят действием на анализируемый раствор в присутствии H_2SO_4 смеси 0,5—1

мл раствора иодида калия и 3—5 капель крахмала. В присутствии NO_2' иона раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет.

Обнаружение нитрат-аниона NO_3' . Если в растворе содержится нитрит-анион NO_2' , его надо предварительно удалить действием хлорида аммония при нагревании. После прекращения выделения газа (N_2) нитрат-анион открывают с помощью дифениламина.

Обнаружение ацетат-аниона производится частной реакцией с разбавленной серной кислотой.

Контрольные вопросы и задачи

1. Охарактеризуйте положение в периодической системе и строение атомов галогенов и азота.

2. Как изменяются атомные и ионные радиусы и ионизационные потенциалы в подгруппе галогенов?

3. Как изменяются восстановительные свойства ионов галогенов с изменением ионных радиусов?

4. Каковы характерные валентности азота? Какие оксиды образует азот, их химический характер?

5. Какую роль в окислительно-восстановительных реакциях могут играть нитрат- и нитрит-анионы и почему?

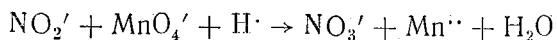
6. Как можно открыть хлорид-, бромид- и иодид-анионы в присутствии сульфид-аниона?

7. Учитывая значения ПР иодида серебра и К нестойкости аммиаката серебра, объясните, почему иодид серебра не растворяется в аммиаке.

8. Как определяется нитрат-анион в присутствии нитрит-аниона? Напишите уравнения химических реакций.

9. Составьте уравнение реакции окисления иодида калия нитритом натрия в кислой среде.

10. Составьте молекулярное уравнение реакции



11. Составьте уравнение реакции окисления азотной кислотой сернистого железа в присутствии серной кислоты.

АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ ТРЕХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Предварительные испытания

Проба на анионы I группы. К 1—1,5 мл нейтрального или слабощелочного раствора ($\text{pH} = 7-9$) прибавьте столько же раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов I группы. После этого проделайте частные реакции на каждый анион I группы.

Проба на анионы II группы. К 1—1,5 мл исследуемого раствора прибавьте 1 мл азотной кислоты и 0,5 мл нитрата серебра. Образование осадка говорит о присутствии анионов II группы. В отдельной порции раствора откройте анионы II группы.

Испытание реакции раствора на универсальную индикаторную бумагу. Если среда кислая — в растворе нет анионов CO_3'' , NO_2' , S'' ; если реакция раствора щелочная, в нем могут присутствовать анионы слабых кислот — CO_3'' , S'' .

Проба на анионы — окислители. К 1—1,5 мл исследуемого раствора, подкисленного серной кислотой, добавьте 0,5—1 мл иодида калия и 3—5 капель крахмала. При наличии анионов-окислителей, например NO_2' , раствор окрашивается в синий цвет.

Проба на анионы — восстановители. К 1—1,5 мл исследуемого раствора прилейте 0,5 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и 0,5—1 мл разбавленного раствора перманганата калия KMnO_4 . Если перманганат калия обесцвечивается, то в растворе могут присутствовать анионы-восстановители: S'' , NO_2' , J' , Br' , возможно, и Cl' .

Проба на выделение газов. К 1,5 мл исследуемого раствора прибавьте 0,5 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и слегка встряхните пробирку. Если выделение газов слабое, можно раствор слегка подогреть. Выделение газов указывает на возможное присутствие анионов CO_3'' , S'' , NO_2' . По запаху и цвету можно установить возможный состав газов. На основании предварительных испытаний сделайте вывод о том, какие анионы могут находиться в растворе. После этого приступайте к их обнаружению.

Открытие отдельных анионов

1. Анион SO_4^{4-} открывают дробным путем из отдельной пробы раствора действием хлорида бария BaCl_2 в подкисленной азотной или соляной кислотой среде.

2. Анион CO_3^{2-} открывают из отдельной порции раствора частной реакцией с соляной кислотой.

3. Анион PO_4^{3-} открывается из отдельной пробы раствора магниальной смесью или молибденовой жидкостью.

Если в растворе присутствуют анионы II группы, то открытие PO_4^{3-} производят следующим образом: к 1—2 мл раствора приливают такой же объем раствора хлорида бария. Осадок отделяют, промывают водой и растворяют его в 2 н. соляной кислоте. Полученный солянокислый раствор нейтрализуют аммиаком и открывают ион PO_4^{3-} магниальной смесью или молибденовой жидкостью.

4. Анион SiO_3^{2-} обнаруживают из отдельной пробы раствора обработкой ее хлоридом аммония или соляной кислотой.

5. Анион Br^- открывают окислением хлорной водой до свободного брома в присутствии бензола или четыреххлористого углерода.

6. Анион Cl^- открывают действием нитрата серебра и растворением образовавшегося осадка в NH_4OH .

Если анионы Br^- присутствуют, то анион Cl^- открывают так же, но осадок солей серебра обрабатывают не NH_4OH , а $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. К фильтрату после отделения его от оставшегося осадка бромида серебра прибавляют раствор бромида калия или азотной кислоты.

7. Анион J^- открывают действием концентрированной серной кислоты. Выделяющийся иод окрашивает в синий цвет крахмальную бумажку. Если в растворе присутствуют другие анионы-восстановители, то следует выполнить опыт с хлорной водой, как описано на стр. 53.

8. Анион S^{2-} открывают из отдельной порции раствора уксуснокислым свинцом.

9. Анион NO_2^- открывают из отдельных проб раствора иодидом калия в кислой среде или реактивом Грисса (сульфаниловая кислота и α -нафтиламин).

10. Если анионы NO_2^- отсутствуют, то анион NO_3^- открывают дифениламиноом. Если в растворе присутствуют анионы NO_2^- , то их надо предварительно удалить, нагревая раствор с твердым хлоридом аммония.

11. Анион $\text{CH}_3\text{COO}'$ открывают из отдельной пробы раствора разбавленной серной кислотой (выделение свободной уксусной кислоты).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА. АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Анализ вещества начинают с испытания его на растворимость в различных растворителях, сначала при комнатной температуре, а затем, если нужно, при нагревании.

Для этого небольшое количество вещества обрабатывают при перемешивании несколькими мл дистиллированной воды. Если вещество в горячей воде не растворилось, то пробуют растворять его сначала в 2 н. растворе уксусной кислоты, а затем в 2 н. растворе соляной кислоты. Если осадок не растворяется, вещество обрабатывают концентрированными кислотами (соляной, серной), раствором гидроксида аммония.

В зависимости от растворимости исследуемого вещества применяют различные варианты анализа.

Анализ вещества, растворимого в воде. Прежде, чем приступить к анализу, обратите внимание на окраску вещества и его раствора и реакцию среды раствора. По окраске раствора можно сделать предварительное заключение о наличии или отсутствии некоторых ионов, например: Cu^{2+} , CO^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} и др. Щелочная реакция раствора свидетельствует о присутствии в растворе гидроксидов или солей сильных оснований и слабых кислот (Na_2S , K_2CO_3 , CH_3COONa и т. п.). Кислая реакция указывает на присутствие в растворе свободных кислот или солей сильных кислот и слабых оснований (NH_4Cl , ZnSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и т. п.). Нейтральная реакция говорит о том, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований (KCl , Na_2SO_4) или соли слабых кислот и слабых оснований ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$).

Предварительные испытания проводят, руководствуясь схемой, приведенной на стр. 45.

После предварительного испытания раствора анализируемого вещества приступают к открытию катионов и анионов.

В отдельных пробах раствора при помощи групповых реагентов определяют, катионы каких аналитических групп присутствуют в растворе. Затем приступают к открытию катионов по отдельным группам.

Обнаружение катионов проводят по схеме, предложенной на стр. 47.

Установление присутствия тех или иных катионов в исследуемом растворе значительно облегчает обнаружение анионов. Пользуясь таблицей растворимости, можно, учитывая присутствие определенных катионов, предсказать или исключить содержание в исследуемом растворе отдельных анионов.

Предварительно определяют присутствие отдельных групп анионов с помощью групповых реактивов. В зависимости от присутствия тех или иных групп анионов и катионов схемы дальнейшего анализа могут быть совершенно различными.

Для открытия анионов в растворе исследуемого вещества ход анализа можно выбрать, исходя из схемы анализа смеси анионов всех аналитических групп. (стр. 58).

ЛИТЕРАТУРА

Воскресенский И. П. Техника лабораторных работ. — Л.: Химия, 1970.

Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. — М.: Химия, 1973.

Логинов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодкин И. С. Аналитическая химия. — М.: Просвещение, 1979.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Принципы химического качественного анализа	3
Оборудование и техника лабораторных работ	5
I. Анализ катионов	7
Аналитическая классификация катионов	7
Лабораторная работа № 1. Реакции и ход анализа катионов первой аналитической группы	9
Лабораторная работа № 2. Реакции и ход анализа катионов второй аналитической группы	13
Лабораторная работа № 3. Реакции и ход анализа катионов третьей аналитической группы	17
Лабораторная работа № 4. Анализ смеси катионов I, II и III аналитических групп	22
Лабораторная работа № 5. Реакции и ход анализа катионов четвертой аналитической группы	24
Лабораторная работа № 6. Реакции и ход анализа катионов пятой аналитической группы	30
Лабораторная работа № 7. Реакции и ход анализа катионов шестой аналитической группы	38
Лабораторная работа № 8. Анализ смеси катионов IV, V и VI аналитических групп	43
Лабораторная работа № 9. Анализ смеси катионов шести аналитических групп	45
II. Анализ анионов	45
Аналитическая классификация анионов	47
Лабораторная работа № 10. Реакции и ход анализа анионов I аналитической группы	48
Лабораторная работа № 11. Реакции и ход анализа анионов II и III аналитических групп	52
Лабораторная работа № 12. Анализ смеси анионов трех аналитических групп	58
Лабораторная работа № 13. Контрольная задача. Анализ неизвестного твердого вещества	60
Литература	61

Наталья Сергеевна Глебовская

Лабораторные работы по аналитической химии
(Качественный анализ)

Редактор *З. Б. Ваксенбург*

Корректор *Л. В. Ломакина*

Сдано в набор 20.02.84.

Подписано в печать 06.06.84.

Формат бум. $60 \times 90^{1/16}$.

Бумага тип. № 2.

Лит. гарн.

Печать высокая.

Печ. л. 3,9.

Уч.-изд. л. 4,0.

Тираж 300.

Зак. 12.

Бесплатно.

ЛГМИ. 195196, Ленинград, Малоохтинский пр., 98.

Типография ВСОК ВМФ

