

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

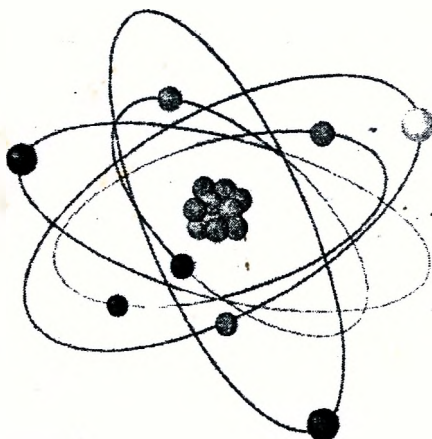
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра инженерной экологии и химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам по курсу «Химия»
раздел «Аналитическая химия»
Часть 1. Качественный анализ

для студентов специальности
1-37 01 07 «Природоохранная деятельность»



Брест 2012

УДК 543(075)

Методические указания к лабораторным работам по курсу «Химия» для студентов специальности 1-37 01 07 «Природоохранная деятельность» содержат основы теории и практики качественного химического анализа катионов и анионов, методики проведения лабораторных работ, необходимые сведения о технике безопасности. В методические указания также включен список литературы, необходимой для подготовки к лабораторным работам и для самостоятельного изучения соответствующего раздела. Издается в 2-х частях. Часть 1.

Составители: Кобринец Л.А., ассистент
Басов С.В., доцент, к.т.н.

Рецензент: Голуб Н.М., кандидат химических наук, доцент, декан Биологического факультета
УО «Брестский государственный университет имени А.С.Пушкина»

Характерные реакции можно проводить пробирочным (в пробирке), капельным (на фарфоровой пластинке или фильтровальной бумаге) или микрокристаллоскопическим (форму выпавших кристаллов наблюдают с помощью микроскопа) способами.

1.1 Классификация аналитических реакций

Все аналитические реакции можно классифицировать по цели или кругу объектов, для которых используются эти реакции.

1. *Групповые реакции*, когда один и тот же реактив реагирует с группой ионов, давая одинаковый сигнал. Так, для отделения группы ионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) используют реакцию их с Cl^- -ионами, при этом образуются белые осадки, AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 .

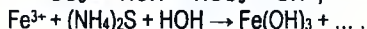
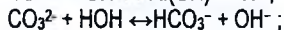
2. *Избирательные (селективные) реакции*. Пример: йодкрахмальная реакция. Для этих целей используют органические реагенты. Пример: диметилглиоксим + Ni^{2+} → образование оло-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Изменяя условия протекания аналитической реакции, можно неизбирательные реакции сделать избирательными. Пример: если реакции Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} + Cl^- проводить при нагревании, то PbCl_2 не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

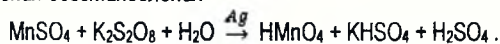
3. *Реакции комплексообразования*, используемые для целей маскирования мешающих ионов. Пример: для обнаружения Co^{2+} в присутствии Fe^{3+} с помощью KSCN , реакцию проводят в присутствии F^- -ионов. При этом $\text{Fe}^{3+} + 4\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_4]^-$, $K_f = 10^{-16}$, в то время как $K_f[\text{Fe}(\text{CNS})_4] \approx 10^{-5}$, поэтому ионы Fe^{3+} закомплексованы и не мешают определению Co^{2+} -ионов.

1.11 Реакции, используемые в аналитической химии

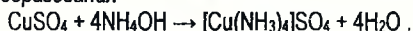
1. *Гидролиз* (по катиону, по аниону, по катиону и аниону)



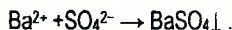
2. *Реакции окисления-восстановления*



3. *Реакции комплексообразования*



4. *Реакции осаждения*



1.111 Аналитические классификации катионов и анионов

Аналитическая классификация катионов связана с их разделением на аналитические группы при последовательном действии групповыми реагентами. Наиболее часто применяют сероводородную и кислотно-основную классификации катионов.

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов.

Данная аналитическая классификация катионов основана на использовании в качестве групповых реагентов растворов хлороводородной кислоты, сероводорода, сульфида аммония и карбоната аммония. Катионы по этой классификации подразделяют на пять аналитических групп, в зависимости от растворимости их хлоридов, сульфидов и карбонатов (табл. 1).

Таблица 1 – Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Отсутствует
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере ($\text{pH} = 9,2$)
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ($\text{pH} = 7 - 9$)
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}	Раствор H_2S при $\text{pH} = 0,5$ (HCl)
V	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Раствор HCl

Кислотно-основная классификация катионов по группам основана на использовании в качестве групповых реагентов водных растворов хлороводородной (HCl), серной (H₂SO₄) кислот, гидроксидов натрия (NaOH) или калия (KOH) и аммиака. Эта классификация менее совершенна, чем сероводородная, и разработана менее детально, однако при ее использовании не требуется получение и применение токсичного сероводорода.

Согласно кислотно-основной классификации катионы подразделяются на шесть аналитических групп (табл. 2).

Таблица 2 – Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Отсутствует
II	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	Раствор H ₂ SO ₄
III	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺	Раствор HCl
IV	Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Cr ³⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺	Раствор NaOH (KOH) в избытке
V	Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Раствор NaOH (NH ₄ OH) в избытке
VI	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	Раствор аммиака (25 %)

Анионы образуют только *p*- и реже *d*-элементы периодической системы, которые, проявляя положительную степень окисления, обладают более сильными поляризующими свойствами, чем *s*-элементы. В связи с этим большое число анионов – это комплексы соответствующих элементов с кислородом (CrO₄²⁻, SO₄²⁻ и другие).

Наряду с анионами кислородсодержащих кислот: SO₄²⁻, SO₃²⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, NO₃⁻ имеют место анионы бескислородных кислот: Cl⁻, Br⁻, S²⁻.

Общепринятой классификации анионов не существует. Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. В любом случае удается логически разделить на группы только часть известных анионов, так что всякая классификация анионов ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.

По растворимости солей бария и серебра анионы делят на три группы (табл. 3).

Таблица 3 – Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻ , (BO ₂) ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , AsO ₃ ³⁻ , F ⁻ , SiO ₃ ²⁻	Раствор BaCl ₂ в нейтральной или слабощелочной среде
II	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , IO ₃ ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻	Раствор AgNO ₃ в азотнокислой среде
III	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ и др.	Отсутствует

I.IV Схема анализа по идентификации неизвестного вещества

1. Окраска сухого вещества:

черная: FeS, PbS, Ag₂S, HgS, NiS, CoS, CuO, MnO₂ и др.;
 оранжевая: Cr₂O₇²⁻ и др.;
 желтая: CrO₄²⁻, HgO, CdS;
 красная: Fe(SCN)₃, Co²⁺;
 синяя: Cu²⁺.

2. Окраска пламени.

3. Проверка на кристаллизационную воду.

4. Действие кислот на сухую соль (газ?).

5. Подбор растворителя (при комнатной температуре, при нагревании) H₂O, CH₃COOH, HCl, H₂SO₄, "царская водка", сплавление с Na₂CO₃ и последующее выщелачивание.

Следует помнить, что практически все нитраты, все соли калия, натрия и аммония растворимы в воде!

6. Контроль pH раствора (только для растворимых в воде объектов).

7. Предварительные испытания (Fe²⁺, Fe³⁺, NH₄⁺).

8. Обнаружение группы катионов, анионов.

9. Обнаружение катиона.

10. Обнаружение аниона.

II Реакции обнаружения катионов и анионов в растворе

Цель: изучить реакции обнаружения катионов и анионов, условия их выполнения, составить сводную таблицу реакций, провести анализ катионов с целью последующей их идентификации из смеси.

После проведения реакции записать в лабораторный журнал уравнение реакции, наблюдаемый аналитический эффект, а для микрокристаллоскопических реакций зарисовать форму образовавшихся кристаллов, например:

Исслед. ион	Реагент	Ход выполнения	Уравнение реакции	Аналитический эффект
K ⁺	KCl тв. (окрашивание пламени)	Нагревание на кончике нихромовой проволоки в пламени горелки	$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$	Пламя окрашивается в фиолетовый цвет

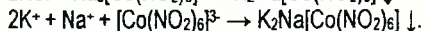
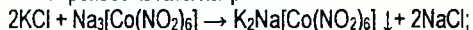
Лабораторная работа №1. Изучение реакций обнаружения катионов I аналитической группы (Na⁺, K⁺, NH₄⁺)

Катионы I аналитической группы не имеют группового реактива. Первую группу составляют катионы Na⁺, K⁺, NH₄⁺.

Они характеризуются тем, что с минеральными кислотами и щелочами осадка не образуют, т.е. их хлористые и сернокислые соли и гидроксиды, растворимые в воде. Растворимость их велика. Открытие Na⁺, K⁺, NH₄⁺ в виде осадков должно производиться только в нейтральных средах. Все соли аммония при нагревания в сухом виде разлагаются с выделением газообразного аммиака. Этим свойством пользуются для удаления NH₄⁺ из растворов аммонийных солей.

Опыт 1. Обнаружение K⁺-ионов

а) Выполнение реакции: к нейтральному или уксуснокислому раствору соли калия прибавьте равный объем раствора гексанитрокобальтата натрия и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает желтый кристаллический осадок двойной соли гекса-нитрокобальтата натрия-калия:

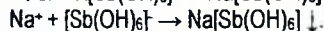
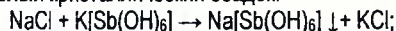


Реакцию желательно проводить при pH = 3, что соответствует разбавленным растворам уксусной кислоты, ни в коем случае pH не должен быть более 7.

б) Выполнение реакции: прокалите нихромовую проволоку (или ложку для сжигания веществ), опустите ее в раствор хлорида калия или наберите на нее немного твердой соли. Внесите проволоку вместе с каплей раствора или частицами соли калия в бесцветное пламя спиртовки. Пламя окрасится в характерный фиолетовый цвет.

Опыт 2. Обнаружение Na⁺-ионов

а) Выполнение реакции: к нейтральному раствору соли натрия добавьте равный объем раствора K[Sb(OH)₆] и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадет белый кристаллический осадок:



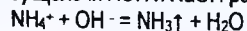
Реакцию следует проводить в строго нейтральной среде.

б) Летучие соединения натрия окрашивают пламя в характерный желтый цвет

Выполнение реакции: см. опыт 1б.

Опыт 3. Обнаружение катиона NH₄⁺

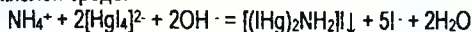
а) Щелочи KOH и NaOH разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака:



Выполнение реакции: в пробирку внесите 8-10 капель раствора соли аммония, прибавьте такой же объем раствора NaOH и осторожно нагрейте раствор в водяной бане. Над раствором поместите влажную лакмусовую бумагу, не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания на бумагу капелек щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают лакмусовую бумагу в синий цвет. Реакция специфична.

б) Реактив Несслера (смесь комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и KOH)

образует с катионом NH_4^+ красно-бурый осадок, растворимый в избытке солей аммония и кислой среде:



Выполнение реакции: к капле разбавленного раствора соли аммония добавьте 1–2 капли реактива Несслера, при этом выпадает осадок. Проведению реакции мешают катионы тяжелых металлов, удаляемые действием избытка щелочи. Реакция очень чувствительна (0,25 мкг), поэтому ее используют для проверки следов аммония в реакционной смеси.

Перед открытием катионов натрия и калия удаляют катионы аммония, если они присутствуют в анализируемом растворе.

В табл. 4 Охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов первой группы.

Таблица 4 – Некоторые реакции катионов I аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов		
	Na^+	K^+	NH_4^+
NaOH, KOH			Выделяется NH_3 (лучше при нагревании)
$K[Sb(OH)_6]$	Белый кристаллический осадок $Na[Sb(OH)_6]$		Белый аморфный осадок $H[Sb(OH)_6]$
$Na_2[Co(NO_2)_6]$		Желтый кристаллический осадок $NaK_2[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $Na(NH_4)_2[Co(NO_2)_6]$
Реактив Несслера $K_2[HgI_4] + KOH$			Красно-бурый осадок $[(Hg)_2NH_2]$
Цвет плам. горелки	Желтый	Фиолетовый	

Из таблицы можно заключить, что открытию ионов NH_4^+ не мешают ионы Na^+ и K^+ , следовательно, их можно открывать в присутствии катионов Na^+ и K^+ . Для этого необходимо отобрать пробу для исследования катионов NH_4^+ (0,5-1 мл р-ра) и добавлять реактив Несслера или щелочь при нагревании.

Из таблицы видно, что ионы NH_4^+ мешают открытию ионов Na^+ и K^+ . Следовательно, эти ионы можно открывать в двух случаях: а) когда отдельная проба показала отсутствие катиона NH_4^+ ; б) после полного удаления солей аммония из всего исследуемого раствора, если катион аммония обнаружен в отдельной пробе.

Схема анализа смеси катионов I группы.

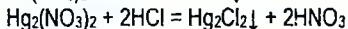
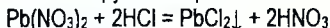
Удаление солей аммония проводится следующим образом: из раствора сначала удаляют воду путем выпаривания на водяной бане. Полученный сухой остаток прокаливают до удаления белого дыма солей аммония: $NH_4Cl \rightarrow NH_3 \uparrow + HCl \uparrow$.

После прекращения выделения белого дыма берем несколько кристаллов сухого остатка, растворяем в минимальном количестве воды и проверяем на содержание ионов NH_4^+ раствором Несслера. Если проба даст положительный результат (NH_4^+ присутствуют), то прокаливание необходимо продолжить до тех пор, пока не будет достигнута полнота удаления солей аммония.

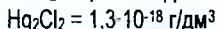
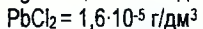
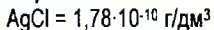
После этого растворяем сухой остаток в небольшом количестве воды и открываем в отдельных пробах катионы Na^+ и K^+ . Катионы натрия открывают гексагидроксостибатом калия или окрашиванием пламени горелки в желтый цвет солями натрия. Катионы калия открывают действием гексанитрокобальтата(III) натрия.

Лабораторная работа №2. Изучение реакций обнаружения катионов II аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

Катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} при взаимодействии с разбавленной соляной кислотой образуют осадки. Соляная кислота – это групповой реактив: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$



Растворимость осадков при 20°C:



При 100°C растворимость PbCl_2 увеличивается в 3 раза. Растворимость AgCl и Hg_2Cl_2 остается прежней. Это свойство используется для отделения катиона Pb^{2+} от катионов Ag^+ и Hg_2^{2+} .

Все соли свинца переходят в раствор под действием едких щелочей с образованием пломбитов, а хлориды серебра и ртути в щелочах не растворяются.

Кроме различной растворимости в воде, хлористые соединения катионов свинца, серебра и одновалентной ртути обладают еще следующими отличительными свойствами:

1. Хлорид свинца растворим в концентрированной соляной кислоте.
2. Хлорид одновалентной ртути растворим только в концентрированной азотной кислоте и в царской водке.
3. Хлорид серебра не растворим ни в кислотах, ни в щелочах. Легко переходит в раствор под действием гидроксида аммония.

Опыт 1. Обнаружение Ag^+ -ионов

ВНИМАНИЕ! СОЛИ СЕРЕБРА ЯДОВИТЫ! РАБОТАТЬ ОСТОРОЖНО!

а) Реакция с растворимыми хлоридами.

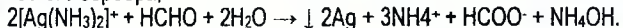
Выполнение реакции: поместите в пробирку 1 – 2 см³ раствора нитрата серебра и прилейте несколько капель раствора соляной кислоты или хлорида натрия. При этом выпадает белый творожистый осадок, который темнеет на свету вследствие частичного восстановления ионов серебра до металлического серебра.

С полученным осадком проделайте следующие опыты:

Прибавьте к отдельной порции осадка несколько капель азотной кислоты – осадок растворяется. К другой порции осадка прибавьте несколько капель гидроксида аммония – осадок растворяется. Напишите уравнение соответствующих реакций.

Открытие катионов Ag^+ реакцией с хлорид-ионами мешают катионы Cu^+ , Au^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , также образующие малорастворимые осадки хлоридов.

б) Выполнение реакции: в пробирку с раствором, содержащим ионы серебра, добавьте 5 – 7 капель гидроксида аммония и столько же раствора формалина. Пробирку опустите в теплую воду и наблюдайте образование на стенках пробирки блестящего зеркала металлического серебра;



Этой реакции мешают катионы свинца и ртути.

в) Бромид и иодид калия KBr и KI образуют с катионом Ag^+ бледно-желтый осадок бромида серебра AgBr и желтый осадок иодида серебра AgI .

Выполнение реакции: в одну пробирку внесите 2-3 капли раствора NaBr , в другую – столько же капель раствора KI . В каждую пробирку добавьте по 3-5 капель раствора нитрата серебра. Наблюдается помутнение растворов и выпадение осадков AgBr и AgI . Напишите уравнения соответствующих реакций.

Открытию катионов серебра реакцией с Cl^- мешают Cu^+ , Au^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , также образующие малорастворимые осадки хлоридов.

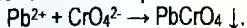
г) Хромат-ионы в нейтральной среде образуют с катионом Ag^+ кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 .

Выполнение реакции: в пробирку внесите 2-3 капли раствора нитрата серебра, прибавляйте 1-2 капли раствора хромата калия. K_2CrO_4 Напишите уравнение соответствующей реакции. Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы.

Опыт 2. Обнаружение Pb^{2+} -ионов

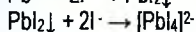
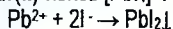
СОЛИ СВИНЦА ТОКСИЧНЫ! РАБОТАТЬ ОСТОРОЖНО!

а) *Выполнение реакции:* в пробирку с раствором нитрата свинца (II) добавьте раствор хромата калия. При этом выпадает желтый осадок хромата свинца (II):



Хромат свинца (II), в отличие от хромата бария растворяется в сильных щелочах с образованием плумбита свинца. Напишите уравнения первой и второй реакций.

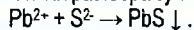
б) Иодид калия KI (характерная реакция) образует с катионами свинца желтый осадок иодида свинца (II), растворимый в избытке реактива с образованием тетраиодоплумбат(II)-ионов $[\text{PbI}_4]^{2-}$:



Выполнение реакции: в пробирку с 3 – 5 каплями раствора нитрата свинца (II) добавьте столько же растворов уксусной кислоты и иодида калия. При этом образуется желтый осадок иодида свинца (II). После оседания осадка слейте с него жидкость методом декантации, прибавьте к нему 6-7 капель разбавленной уксусной кислоты и прокипятите. Потом добавьте горячую воду до полного растворения осадка и содержимое пробирки медленно охладите. При этом выделяются золотисто-желтые кристаллы иодида свинца (II) – «золотой дождь». Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение соответствующей реакции.

Эта реакция катионов Pb^{2+} позволяет открыть их в присутствии катионов всех аналитических групп.

в) *Выполнение реакции:* в пробирку внесите 2-3 капли раствора соли свинца (II) и прибавьте 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпадает черный осадок сульфида свинца (II).



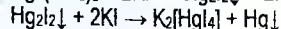
Опыт 3. Обнаружение Hg_2^{2+} -ионов

СОЛИ РТУТИ (I) ОЧЕНЬ ТОКСИЧНЫ! РАБОТАТЬ ОСТОРОЖНО!

а) Соляная кислота и растворимые хлориды осаждают катионы Hg_2^{2+} в виде белого аморфного осадка Hg_2Cl_2 . Осадок чернеет на свету вследствие разложения с выделением металлической ртути. Осадок Hg_2Cl_2 нерастворим в кислотах и щелочах. При действии раствора аммиака образуется осадок хлорида димеркураммония $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$. Это соединение неустойчиво и разлагается на малорастворимый хлорид меркураммония $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет. Это позволяет отделить катион Hg_2^{2+} от катиона Ag^+ .

Выполнение реакции: к 3-4 каплям раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавьте 2-3 капли 2N HCl или раствора NaCl до появления белого осадка хлоридом ртути (I), затем по каплям добавляйте раствор NH_4OH до появления черного осадка. Напишите уравнения протекающих реакций.

б) Иодид калия KI с катионами Hg_2^{2+} образует зеленый осадок иодида ртути (I), растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурат(II)-иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и черного осадка тонкодисперсной металлической ртути:



Выполнение реакции: к 3-4 каплям раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавьте одну каплю раствора KI. К полученному осадку Hg_2I_2 прибавьте избыток (5-10 капель) раствора KI. На дне пробирки под бесцветным раствором остается черный осадок металлической ртути.

В табл. 5 охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов второй группы.

Таблица 5 – Некоторые реакции катионов II аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺
Групповой реактив HCl и ее соли	Белый осадок AgCl	Белый осадок PbCl ₂	Белый осадок Hg ₂ Cl ₂
KOH, NaOH	Бурый осадок Ag ₂ O	Белый осадок Pb(OH) ₂	Черный осадок Hg ₂ O
H ₂ SO ₄	-	Белый осадок PbSO ₄	Белый осадок Hg ₂ SO ₄
NH ₄ OH	-	Белый осадок Pb(OH) ₂	Черный осадок [Hg ₂ ONH ₂]NO ₃
K ₂ CrO ₄	Кирпично-красный осадок Ag ₂ CrO ₄	Желтый осадок PbCrO ₄	Красный осадок Hg ₂ CrO ₄
KI	Желтый осадок AgI	Желтый осадок PbI ₂	Зеленый осадок Hg ₂ I ₂
K ₂ CO ₃	Белый осадок Ag ₂ CO ₃	Белый осадок PbCO ₃	Серый осадок HgO + Hg
Металлическая медь Cu	Серый осадок Ag	-	Черный осадок Hg ₂ до Hg

Схема анализа смеси катионов II группы.

Практически нет такого реактива, которым можно было бы открыть тот или иной катион II группы в присутствии других катионов. Поэтому необходимо применить систематический ход анализа, т.е. последовательно выделить каждый катион, а затем открывать их.

Открытие катионов: в коническую пробирку поместить 20-30 капель исследуемого раствора и, помешивая, добавить 2Н раствор HCl. Через 2-3 мин осадок отцентрифугировать и промыть холодной водой, содержащей 2-3 капли 2Н HCl. Центрифугат и промывные воды не использовать. Осадок обработать 2-3 раза горячей водой и отцентрифугировать. При этом хлорид свинца PbCl₂ переходит в раствор, а хлориды серебра и одновалентной ртути (AgCl и Hg₂Cl₂) остаются в осадке.

1. В центрифугате открыть катионы свинца аналитическими реакциями.
2. В осадке открыть катионы серебра и ртути аналитическими реакциями.

Лабораторная работа №3. Изучение реакций обнаружения катионов III аналитической группы (Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺)

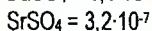
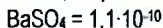
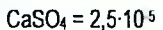
Специфических реакций на отдельные катионы группы серной кислоты нет за исключением окрашивания пламени горелки солями стронция и недостаточно чувствительной реакции катионов кальция с железосинеродистым калием в присутствии ионов NH₄⁺. Поэтому обнаружение Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ производится при помощи общеаналитических реакций.

Мало- и труднорастворимые соли Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ по внешнему виду отличить друг от друга невозможно, и по химическим свойствам эти соединения почти сходны друг с другом. Однако многие из этих соединений очень сильно отличаются растворимостью в воде и в органических растворителях. Поэтому на различных значениях произведения растворимости малорастворимых соединений Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ и основано их отделение друг от друга и последующее обнаружение их.

Со всеми минеральными кислотами, за исключением азотной и галогеноводородных кислот, катионы кальция, бария и стронция образуют малорастворимые и практически нерастворимые соли.

Групповым реактивом на катионы третьей аналитической группы служит разбавленная серная кислота. При действии раствора серной кислоты катионы третьей аналитической группы осаждаются в виде малорастворимых в воде сульфатов кальция CaSO_4 , бария BaSO_4 , стронция SrSO_4 :

Растворимость солей:

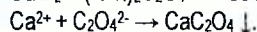
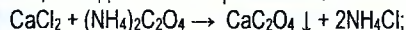


Из концентрированных растворов катионы третьей аналитической группы осаждаются также едкими щелочами в виде гидратов окисей.

Опыт 1. Обнаружение Ca^{2+} -ионов

а) Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с катионом Ca^{2+} белый кристаллический осадок оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$.

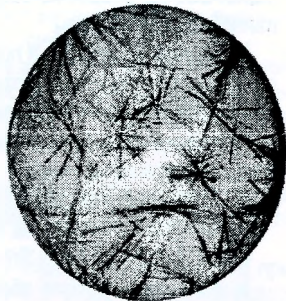
Выполнение реакции: налейте в пробирку 3 капли раствора соли кальция и добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты до кислой реакции. Добавьте по каплям раствор оксалата аммония. При этом из концентрированного раствора сразу, а из разбавленного постепенно, выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция:



Ионы магния, бария, стронция мешают обнаружению Ca^{2+} -ионов этой реакцией, так как они тоже образуют малорастворимые осадки соответствующих оксалатов.

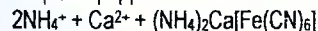
б) Катионы кальция образуют с сульфат-ионами белый осадок малорастворимого в воде сульфата кальция, который при медленной кристаллизации выделяется в форме игольчатых кристаллов гипса:

Рисунок 2 – Кристаллы гипса под микроскопом



Выполнение реакции: каплю раствора хлорида кальция нанесите на предметное стекло, прибавьте каплю раствора серной кислоты и слегка упарьте смесь. Охладите стекло и под микроскопом рассмотрите образовавшиеся игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде красивых сросшихся пучков или звездочек. Напишите уравнение соответствующей реакции.

в) Катионы кальция образуют с гексацианоферратом II калия при нагревании раствора до кипения в присутствии катионов аммония белый кристаллический осадок смешанного гексацианоферрата II аммония и кальция, не растворимого в уксусной кислоте:



Выполнение реакции: в пробирку внесите 3-4 капли насыщенного водного раствора CaCl_2 , 2-3 капли раствора аммиака. Нагрейте раствор до кипения и прибавьте 5-6 капель свежеприготовленного насыщенного водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок.

г) Соли (или другие соединения) кальция окрашивают пламя газовой горелки в кирпично-красный цвет.

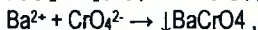
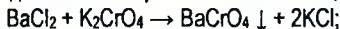
Выполнение реакции: см. опыт 1б.

Опыт 2. Обнаружение Ва²⁺-ионов

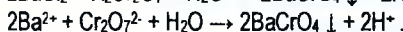
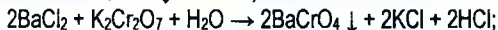
ВНИМАНИЕ! СОЕДИНЕНИЯ БАРИЯ ТОКСИЧНЫ!

а) Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образует с катионом Ва²⁺ желтый кристаллический осадок ВаСгО₄. Это обусловлено меньшей растворимостью ВаСгО₄, чем ВаСг₂О₇.

Выполнение реакции: в пробирку с несколькими каплями раствором соли бария прибавьте 2 – 5 капель раствора хромата или дихромата калия и 4-5 капель раствора ацетата натрия СН₃СООНа. Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария:



или



Реакцию следует проводить в слабокислой среде при pH = 3 - 5. При осаждении в кислой среде раствором дихромата калия рекомендуется добавлять ацетат натрия.

Катионы Ag⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Bi³⁺, Cd²⁺ должны отсутствовать, так как они мешают определению.

б) гидрофосфат и дигидрофосфат натрия образуют с солями бария белые осадки гидроросфатов, растворимые в кислотах.

Выполнение реакции: В пробирку поместите 4 капли раствора ВаСl₂, добавьте 1 каплю NH₄Cl и 2 капли раствора NH₄OH. Затем в пробирку прибавьте 4-5 капли раствора Na₂HPO₄. Образуется белый осадок гидрофосфата бария. Проверьте растворимость этого осадка в кислоте. Напишите уравнение соответствующей реакции.

в) Катионы бария образуют с сульфат-ионами белый кристаллический осадок сульфата бария ВаSO₄. Осадок не растворим в щелочах и кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты.

Выполнение реакции: в пробирку поместите 2-3 капли раствора ВаСl₂, прибавьте по каплям раствор серной кислоты. Выпадает белый мелкокристаллический осадок. Напишите уравнение протекающей реакции.

Обнаружению мешают катионы Ca²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, образующие так же с сульфат-ионами белые осадки сульфатов.

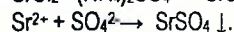
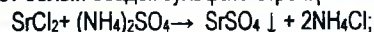
г) Соли бария окрашивают пламя в желто-зеленый цвет

Выполнение реакции: см. опыт 1б.

Опыт 3. Обнаружение Sr²⁺-ионов

а) Катионы стронция образуют с сульфат-ионами белый осадок сульфата стронция SrSO₄. Осадок нерастворим в щелочах.

Выполнение реакции: налейте в пробирку 2 – 5 см³ раствора соли стронция и прибавьте по каплям столько же раствора сульфата аммония или серной кислоты. При этом выпадет белый осадок сульфата стронция:



В качестве реагента можно использовать гипсовую воду. Эту реакцию следует проводить при нагревании с насыщенным раствором осадителя.

Обнаружению мешают ионы Ва²⁺.

б) Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет

Выполнение реакции: см. опыт 1б.

В табл. 6 охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов третьей группы.

Таблица 6 – Некоторые реакции катионов III аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺
H ₂ SO ₄	Белый осадок CaSO ₄ . Заметно растворяется в (NH ₄) ₂ SO ₄	Белый осадок BaSO ₄ . Заметно растворяется в конц. H ₂ SO ₄ .	Белый осадок SrSO ₄ . Заметно растворяется в конц. H ₂ SO ₄ .
(NH ₄) ₂ SO ₄	Бесцветный раствор [Ca(SO ₄) ₂] ²⁻	Белый осадок BaSO ₄	Белый осадок SrSO ₄
NaOH, KOH	Белый осадок Ca(OH) ₂	Белый осадок Ba(OH) ₂	Белый осадок Sr(OH) ₂
	Осадки выпадают из концентрированных растворов. Заметно растворяются в воде		
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	Белый осадок CaCO ₃	Белый осадок BaCO ₃	Белый осадок SrCO ₃
K ₂ Cr ₂ O ₇ или K ₂ CrO ₄		Желтый осадок BaCrO ₄	Желтый осадок SrCrO ₄
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Белый осадок CaC ₂ O ₄ . Нерастворим в уксусной кислоте	Белый осадок BaC ₂ O ₄ . Растворим в уксусной кислоте при нагревании	Белый осадок SrC ₂ O ₄ . Частично растворим в уксусной кислоте
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок (NH ₄) ₂ Ca[Fe(CN) ₆]	Белый осадок (NH ₄) ₂ Ba[Fe(CN) ₆] (из конц. растворов)	
Цвет пламени горелки	Кирпично-красный	Желто-зеленый	Карминово-красный

Схема анализа смеси катионов III группы.

К 0,5 мл полученного для анализа раствора приливают 0,5 мл раствора CH₃COOH и 0,5 мл K₂CrO₄. Образовавшийся при этом желтый осадок указывает на присутствие в растворе катионов бария, т.к. катионы стронция и кальция в уксусной кислоте с хроматом калия осадков не образуют. После этого таким же путем осаждают катионы из всего анализируемого раствора, осадок центрифугируют и отделяют от центрифугата.

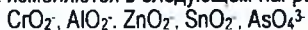
К части центрифугата добавляют гипсовую воды и нагревают 7-10 мин. Если при стоянии через 20-30 мин выпадает осадок, то в растворе находятся катионы стронция. Т.к. центрифугат содержит катионов бария очень мало (0,0022), поэтому гипсовая вода будет давать осадок только при наличии катионов стронция. Катионы стронция перейдут в раствор, а катионы кальция осаждаться не будут.

Если в растворе ионы бария не обнаружены, то открывается гипсовой водой непосредственно из анализируемого раствора. Осадок SrSO₄ проверяют на окрашивание пламени горелки (после промывания раствором HCl).

К полученному раствору (центрифугату, после отделения стронция в виде SrSO₄) прибавить равный объем Na₂CO₃, перемешать стеклянной палочкой. Образовавшийся осадок отделяют, промывают дистиллированной водой, растворяют в уксусной кислоте и добавляют сульфат аммония. При этом катион стронция Sr²⁺ осаждается в виде SrSO₄, а катионы кальция остаются в растворе. Осадок отделяют, центрифугат делят на две части. К первой части добавляют (NH₄)₂C₂O₄, ко второй – этиловый спирт или ацетон. Появление осадка указывает на наличие катионов кальция.

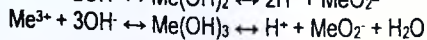
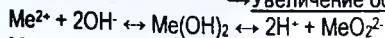
Лабораторная работа №4. Изучение реакций обнаружения катионов IV аналитической группы (Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, As³⁺, As⁵⁺)

Для катионов IV группы характерным является то, что их гидроксиды обладают амфотерными свойствами. В щелочной среде образуются кислотные остатки, кислотные и основные свойства которых изменяются в следующем направлении:



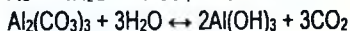
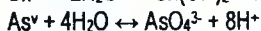
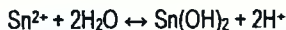
← Увеличение кислотных свойств

→ Увеличение основных свойств



Избыток едкой щелочи, в котором растворимы все гидроксиды катионов IV группы, является групповым реактивом на катионы данной группы. Групповой реактив позволяет разделить катионы IV группы от катионов других аналитических групп (за исключением катионов I и частично III групп).

Следующим характерным свойством катионов IV группы является способность их солей подвергаться гидролизу (исключением являются $ZnSO_4$, алюминиевые и хромовые квасцы, хромовокислые соли щелочных металлов). Наиболее полному гидролизу подвергаются соли олова и мышьяка, поэтому в виде катионов эти ионы могут находиться лишь в кислых растворах.

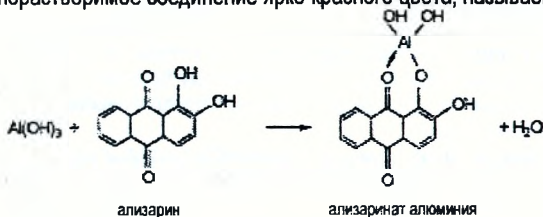


Опыт 1. Обнаружение Al^{3+} -ионов

а) Катион алюминия в реакциях со щелочами в растворах образует белый осадок гидроксид алюминия, который растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса $[Al(OH)_6]^{3-}$.

Выполнение реакции: к 3-5 каплям раствора соли алюминия прибавьте по каплям раствор $NaOH$. Выпадает белый осадок гидроксида алюминия, продолжайте прибавлять по каплям раствор щелочи. Осадок растворяется. Напишите уравнения соответствующих реакций.

б) Ализарин (1,2-диоксиантрахинон $C_{14}H_8O_2$) образует в аммиачной среде с $Al(OH)_3$ труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком:



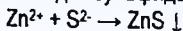
Выполнение реакции: на лист фильтровальной бумаги нанесите 1-2 капли раствора соли алюминия. Бумагу держите 1-2 мин в парах аммиака над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Пары аммиака, соприкасаясь с влажным пятном, образуют на бумаге гидроксид алюминия. На каплю нанесите каплю раствора ализарина и снова держите бумагу в парах аммиака. Пятно вначале окрашивается в фиолетовый цвет (цвет фона ализарина). Бумагу подсушите, нанесите на нее 1-2 капли раствора уксусной кислоты и снова высушите. Пятно становится розово-красным.

Проведению реакции мешают катионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} .

Опыт 2. Обнаружение Zn^{2+} -ионов

а) Катионы цинка образуют с сульфид-ионами S^{2-} белый осадок сульфида цинка. Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в растворах минеральных кислот.

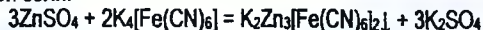
Выполнение реакции: налейте в пробирку к 2-3 каплям раствора соли цинка (II), добавьте 1 – 2 капли свежеприготовленного раствора сульфида натрия. При этом выпадает белый осадок сульфида цинка (II):



б) Катионы цинка в реакциях со щелочами образуют белый осадок гидроксида цинка, который растворяется в избытке щелочи с образованием бесцветного гидроксокомплекса $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Выполнение реакции: в пробирку внесите 5 капель раствора соли цинка, прибавьте постепенно несколько капель раствора NaOH до растворения выпавшего белого осадка гидроксида цинка. Напишите уравнения протекающих реакций.

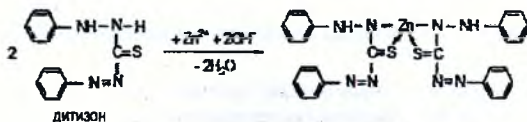
в) Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с катионом Zn^{2+} белый осадок двойной соли:



Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора соли цинка добавьте равный объем раствора $K_4[Fe(CN)_6]$.

Обнаруживанию иона цинка мешают катионы Cd^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

г) Раствор дитизона в хлороформе или в четыреххлористом углероде образует с катионом цинка внутрикомплексную соль:



Обнаруживанию мешают ионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} .

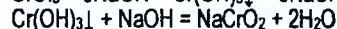
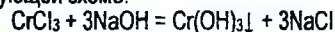
Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора соли цинка добавьте по каплям раствор NaOH до растворения выпавшего белого осадка гидроксида цинка и ≈ 5 капель раствора дитизона и 5 капель хлороформного раствора дитизона. Пробирку встряхните несколько раз. Раствор приобретает розовую или красную окраску. В отличие от аналогичных дитизонатов других элементов дитизонат цинка окрашивает в щелочной среде не только органический, но и водный слой.

Опыт 3. Обнаружение Cr^{3+} -ионов

а) Катионы Cr^{3+} с растворами щелочей или аммиака образуют осадок гидроксида хрома (III) серо-зеленого или сине-фиолетового цвета. Осадок обладает амфотерными свойствами и растворяется как в кислотах, так и в растворах оснований.

Выполнение реакции: в пробирку внесите несколько капель раствора соли хрома (III) и прибавляйте по каплям раствор NaOH до выпадения осадка. Продолжайте прибавлять раствор щелочи по каплям при постоянном перемешивании до растворения осадка и образования раствора зеленого цвета. Напишите уравнения соответствующих реакций.

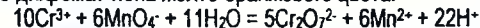
б) Реакция окисления Cr^{3+} в щелочной среде пероксидом водорода протекает по следующей схеме:



Образуется желтый раствор хромата натрия Na_2CrO_4 .

Выполнение реакции: налейте в пробирку 5 капель раствора соли хрома (III), добавьте такие же объемы растворов пероксида водорода и гидроксида натрия. Нагрейте смесь до кипения. При этом происходит окисление Cr^{3+} в CrO_4^{2-} и окраска из зелено-фиолетовой переходит в желтую.

в) Перманганат калия $KMnO_4$ в сернокислой среде при нагревании окисляет катион Cr^{3+} до дихромат-иона желто-оранжевого цвета:



Выполнение реакции: в пробирку внесите 3-4 капли раствора сульфата или нитрата хрома (III) (но не хлорида!), добавьте 3-4 капли раствора серной кислоты. Смесь нагрейте и прибавляйте по каплям раствор перманганата калия $KMnO_4$ до приобретения раствором желто-оранжевой окраски.

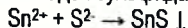
Опыт 4. Обнаружение Sn^{2+} -ионов

а) Катионы Sn^{2+} с растворами щелочей образуют белый осадок гидроксида олова (II). Осадок обладает амфотерными свойствами и растворяется как в кислотах, так и в растворах оснований. В избытке щелочи образуется гидроксокомплекс $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Выполнение реакции: в пробирку внесите несколько капель раствора соли олова (III) и прибавляйте по каплям раствор NaOH до выпадения осадка. Продолжайте прибавлять раствор щелочи по каплям при постоянном перемешивании до растворения осадка. Напишите уравнения соответствующих реакций.

б) При взаимодействии олова (II) с сульфид-ионами S^{2-} из раствора выпадает темно-коричневый осадок сульфида олова (II). Осадок не растворяется в щелочах.

Выполнение реакции: налейте в пробирку к 2-3 каплям раствора соли олова (II), добавьте 1 – 2 капли свежеприготовленного раствора сульфида натрия. При этом выпадает бурый осадок сульфида олова (II):



В табл. 7 охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов четвертой группы.

Таблица 7 – Некоторые реакции катионов IV аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Al^{3+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Sn^{2+}
NaOH , KOH	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$	Серо-зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$
	Растворяется в избытке раствора щелочей			
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Белый осадок $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$	Серо-зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$
Дитизон			Розовая или красная окр. р-ра	
Ализарин	Оранжево-красный лак	Красноватый лак	Буроватый лак	Кирп. цв. лак
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Белый осадок ZnS	Серо-зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Буро-черный осадок SnS
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый осадок (через 10-15 мин)	Белый осадок		Белый осадок (синее)
Цвет пламени горелки	-	-	-	Синий

Схема анализа смеси катионов IV группы.

Катионы IV группы могут быть открыты в совместном присутствии по характерным для них реакциям. Это наиболее быстрый и довольно точный метод анализа смеси катионов IV группы.

1. Катион Al^{3+} может быть открыт в отдельной пробе капельной реакцией ализарином в щелочной среде или с алюминоном в присутствии уксусной кислоты, гидроксида аммония и карбоната аммония. Наличие Al^{3+} может быть доказано гидролизом NH_4AlO_2 при нагревании и реакцией, осуществляемой «сухим» путем – прокаливанием жгутика из фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли Al^{3+} и раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

2. Катион Zn^{2+} может быть открыт из отдельной пробы после обработки ее избытком аммиака и отфильтрования или отцентрифугирования осадка. Фильтрат или центрифугат необходимо обработать: а) раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) сероводородной водой в уксуснокислой среде; в) раствором дитизона.

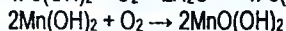
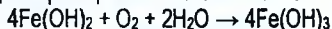
3. Катион Cr^{3+} может быть открыт в отдельной пробе окислением перекисью водорода в щелочной среде или перманганатом калия в нейтральной среде до перекиси хрома CrO_5 или надхромовых кислот. Для дробного обнаружения Cr^{3+} в присутствии всех катионов используется реакция окисления бензидина.

4. Катион Sn^{2+} может быть открыт из отдельной пробы: а) при разбавлении раствора соли Sn^{2+} (гидролиз); б) действием на щелочные растворы солей Sn^{2+} растворами солей Bi^{3+} , Hg^{2+} , в результате чего образуются черные осадки металлических висмута и ртути.

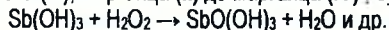
Лабораторная работа №5. Изучение реакций обнаружения катионов V аналитической группы (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+})

При действии группового реагента (водного раствора щелочи или аммиака) катионы пятой аналитической группы осаждаются из водного раствора в виде гидроксидов. Гидроксиды катионов пятой аналитической группы не растворяются в избытке группового реагента, в отличие от катионов четвертой аналитической группы.

На воздухе гидроксиды марганца(II) и железа(II) постепенно окисляются кислородом:



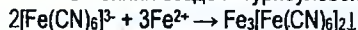
При действии группового реагента в присутствии пероксида водорода происходит окисление железа (II) до железа (III), марганца (II) до марганца (IV), сурьмы (III) до сурьмы (V).



Опыт 1. Обнаружение Fe^{2+} -ионов

а) **Выполнение реакции:** в пробирку к 5-6 каплям раствора соли железа (II) внесите по каплям раствор щелочи до прекращения выпадения белого осадка. На воздухе осадок постепенно темнеет. Напишите уравнение соответствующей реакции. К полученному осадку прибавьте 2-3 капли раствора H_2O_2 . Окраска изменяется до красно-бурой. Напишите уравнение соответствующей реакции.

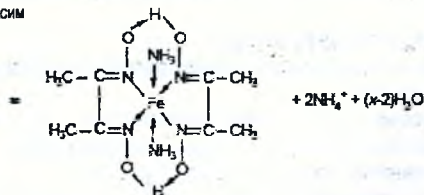
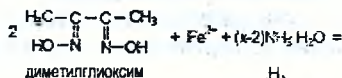
б) Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль) образует с катионом железа Fe^{2+} синий осадок «турнбулевой сини»:



Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами с выделением гидроксидов железа (II, III). Катионы Fe^{3+} и другие катионы не мешают проведению реакции. Реакция очень чувствительна: предел обнаружения 0,05 мкг. Реакция специфична.

Выполнение реакции: в пробирку с раствором соли железа (II) прибавьте несколько капель раствора красной кровяной соли. Наблюдайте образование «турнбулевой сини».

в) Диметилглиоксим (Реактив Чугаева) образует с катионом Fe^{2+} внутрикомплексную соль карминово-красного цвета:



Комплексное соединение $\text{Fe}(\text{II})$ с диметилглиоксимом хорошо растворимо в воде. Предел обнаружения железа – 8 мкг.

Обнаружению катионов Fe^{2+} мешают катионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} .

Выполнение реакции: на предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора, добавляют каплю реактива Чугаева и по каплям раствор гидроксида аммония до щелочной среды. В присутствии катиона Fe^{2+} раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

г) катионы железа Fe^{2+} образуют с сульфид-ионами в нейтральной или аммиачной среде черный осадок сульфида железа (II).

Выполнение реакции: в пробирку внесите 3-4 капли раствора соли железа (II) и прибавьте 2-3 капли раствора сульфида натрия (Na_2S). Выпадает черный осадок. Напишите уравнение протекающей реакции.

Опыт 2. Обнаружение Fe^{3+} -ионов

а) Растворы солей железа (III) имеют желтую или красно-бурую окраску за счет присутствия аква- и гидросококомплексов: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ и др.

Выполнение реакции: в пробирку внесите 3-4 капли раствора соли железа (III) и прибавьте 3-4 капли раствора NaOH. Выпадает красно-бурый осадок гидроксида железа (III). Напишите уравнение соответствующей реакции.

б) Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтая кровавая соль) образует с катионом железа Fe^{3+} темно-синий осадок «берлинской лазури»:



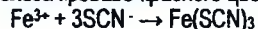
Осадок растворяется в избытке реагента и в сильных кислотах. Щелочи разлагают берлинскую лазурь:



Избыток $K_4[Fe(CN)_6]$ нежелателен, так как может вызвать образование растворимой формы берлинской лазури. Эта реакция специфична.

Выполнение реакции: в пробирку с подкисленным раствором соли железа (III) прибавьте по каплям раствор желтой кровавой соли. При этом происходит образование темно-синего осадка берлинской лазури. Напишите уравнение реакции.

в) Тиоцианат (роданид) аммония NH_4SCN ($KSCN$) образует с катионом Fe^{3+} роданид железа кроваво-красного цвета:



Для полного протекания реакции необходимо использовать концентрированные растворы NH_4SCN или $KSCN$. Мешают фосфаты, арсенаты, оксалаты, цитраты, тартраты, фториды, образующие с Fe^{3+} устойчивые комплексные соединения.

Выполнение реакции: в пробирку с раствором соли железа (III) прибавьте по каплям раствор роданида калия или аммония. Образуется роданид железа (III) кроваво-красного цвета.

Опыт 3. Обнаружение Mn^{2+} -ионов

Растворы солей марганца (II) окрашены в бледно-розовый цвет. Разбавленные растворы бесцветны. Большое значение для обнаружения катиона Mn^{2+} имеют реакции окисления его до марганцевой кислоты $HMnO_4$, имеющей характерный малиновый цвет.

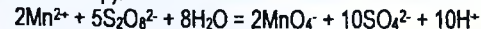
а) *Выполнение реакции:* в пробирку внесите 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавьте по каплям раствор щелочи до прекращения выпадения белого осадка гидроксида марганца (II).

Напишите уравнение соответствующей реакции.

б) Катионы Mn^{2+} с сульфид-ионами образуют осадок сульфида марганца II. Осадок растворяется в разбавленных кислотах.

Выполнение реакции: в пробирку к 3-4 каплям раствора соли марганца прибавьте 1—2 капли раствора сульфида натрия. Выпадает осадок сульфида марганца (II) телесно-розового цвета. Напишите уравнение соответствующей реакции.

в) Окисление персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии нитрата серебра $AgNO_3$ (катализатор):



Мешают восстановители, в том числе хлорид-ион и большие количества катиона Mn^{2+} .

Выполнение реакции: в пробирку на кончике шпателя вносят персульфат аммония, добавляют 8 капель 2N раствора азотной кислоты, 2 капли раствора нитрата серебра и нагревают. В нагретую смесь вносят на палочке разбавленный раствор сульфата марганца (II) и

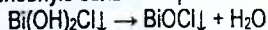
перемешивают. Если окраска слабая, то можно еще добавить раствор соли Mn^{2+} . Если же наоборот, выпадет бурый осадок $MnO(OH)_2$, это свидетельствует о слишком большой концентрации катионов Mn^{2+} . Опыт повторяют, разбавив соль марганца (II) водой (1 капля раствора и 4 капли воды), и нагревают. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

Опыт 4. Обнаружение Bi^{3+} -ионов

а) Гидролиз – одна из характерных реакций на катион Bi^{3+} . При добавлении воды к раствору хлорида висмута $BiCl_3$ выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута:



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



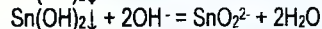
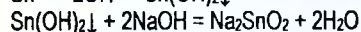
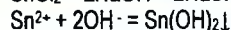
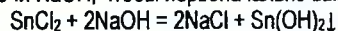
Реакцию гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута(III), так как хлористый висмутит $BiOCl$ менее растворим, чем нитрат висмутита $BiONO_3$. Если используется нитрат висмута $Bi(NO_3)_3$, то необходимо к раствору добавить 2-3 капли хлорида аммония NH_4Cl .

Выполнение реакции: к 5 каплям дистиллированной воды прибавьте 2-3 капли насыщенного раствора хлорида или нитрата висмута(III). Наблюдается образование белого осадка.

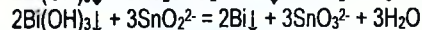
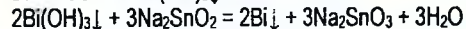
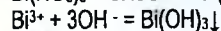
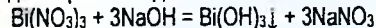
Соли сурьмы мешают проведению реакции, т.к. также подвергаются гидролизу.

б) Восстановление катионов Bi^{3+} до металлического висмута. Для проведения реакции берется свежеприготовленный раствор хлорида олова (II) $SnCl_2$. Не следует брать большого избытка щелочи. Проведению реакции мешают катионы Ag^+ , Hg^{2+} .

Выполнение реакции: к 3 каплям раствора хлорида олова $SnCl_2$ добавьте избыток щелочи $NaOH$, чтобы первоначально выпавший осадок $Sn(OH)_2$ растворился:



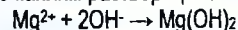
К полученному щелочному раствору добавляют 2 капли раствора соли висмута (III). Выпадет черный осадок металлического висмута:



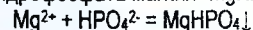
Опыт 5. Обнаружение Mg^{2+} -ионов

а) Катионы магния при действии щелочей и аммиака образуют белый аморфный осадок гидроксида магния.

Выполнение реакции: в пробирку внесите 5-6 капель раствора соли магния и прибавьте по каплям раствор щелочи до выпадения белого аморфного осадка:



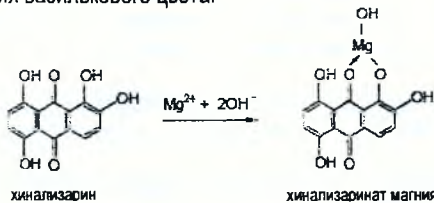
б) Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с катионом Mg^{2+} в присутствии гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl белый кристаллический осадок двойной соли – гидрофосфата магния- $MgHPO_4$:



Хлорид аммония добавляют, чтобы не выпал аморфный осадок гидроксида магния $Mg(OH)_2$.

Выполнение реакции: в пробирку поместите 4 капли раствора $MgCl_2$, добавьте 1 каплю NH_4Cl и 2 капли NH_4OH . Затем в пробирку прибавьте 4-5 капли раствора Na_2HPO_4 . Образуется белый осадок гидрофосфата. Проверьте растворимость этого осадка в кислоте. Напишите уравнение соответствующей реакции.

в) Хинализарин в щелочной среде с ионами магния образует осадок хинализарината магния василькового цвета:



Образующийся в щелочной среде осадок $Mg(OH)_2$ адсорбирует на своей поверхности органический краситель – хинализарин. причем васильковая окраска образовавшегося соединения отличается от красно-фиолетовой окраски красителя в щелочной среде. Реакция является избирательной, чувствительность – 0,25 мкг.

Выполнение реакции: в пробирку внесите 3-4 капли раствора соли магния, 2-3 капли спиртового раствора хинализарина и 2-3 капли раствора NaOH. Выпадает синий осадок хинализарината магния, а раствор окрашивается в васильковый цвет.

г) Реакция с магнезоном 1 – *n*-нитробензолазорезорцином. В щелочной среде магнезон 1, имеющий красную окраску, образует с катионами Mg^{2+} комплекс синего цвета, сорбирующий на осадке гидроксида магния.

Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,5 мкг. Обнаружению мешают многие катионы, также образующие окрашенные комплексы с магнезоном.

Выполнение реакции: на предметное стекло нанесите каплю раствора соли магния и прибавьте каплю щелочного раствора магнезона 1. Образуется синий осадок. При малых концентрациях катиона магния осадок не выделяется, а раствор окрашивается в синий цвет.

В табл. 8 охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов пятой группы.

Таблица 8 – Некоторые реакции катионов V аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов				
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	V^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
NaOH, KOH, раствор NH_3	Красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$	Белый осадок, зеленеющий на воздухе $Fe(OH)_2$	Белый осадок $V(OH)_3$	Белый осадок $Mn(OH)_2$	Белый осадок $Mg(OH)_2$
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Красно-бурый осадок $FeOHCO_3$	Белый осадок $FeCO_3$	Белый осадок $V(OH)CO_3$	Белый осадок $(MnOH)_2CO_3$	Белый осадок $(MgOH)_2CO_3$
Na_2HPO_4	Желтый осадок $FePO_4$	Зеленый осадок $FeHPO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$	Белый осадок VPO_4	Белый осадок $MnHPO_4$, $Mn_3(PO_4)_2$	Белый осадок $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$
Магнезон 1					синий осадок
$(NH_4)_2S$, Na_2S	Черный осадок $FeS + S$	Черный осадок FeS	Черный осадок V_2S_3	Осадок телесного цвета MnS	Белый осадок $Mg(OH)_2$
Разбавление водой (гидролиз)			Белый осадок $V(OH)Cl$		
Цвет пламени горелки			Зеленый		

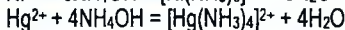
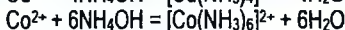
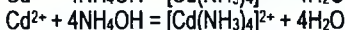
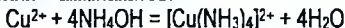
Схема анализа смеси катионов V группы.

Вначале в предварительных испытаниях дробным методом в отдельных пробах анализируемого раствора открывают катионы железа (II) Fe^{2+} и железа (III) Fe^{3+} . Катионы железа (II) открывают реакцией с гексацианоферратом (III) по образованию синего осадка турбулентной сини. Катионы железа (III) открывают реакцией с гексацианоферратом (II) калия (образуется синий осадок берлинской лазури), а также реакцией с роданидом аммония или калия.

Некоторые катионы марганца (II) открывают реакцией с висмутатом натрия, катионы висмута (III) – реакцией с солями олова (II) в щелочной среде.

Лабораторная работа №6. Изучение реакций обнаружения катионов VI аналитической группы (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+})

Катионы VI аналитической группы (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}) со щелочами образуют гидроксиды, растворимые в NH_4OH с образованием соответствующих комплексных соединений – аммиакатов:



Хлориды, нитраты, сульфаты катионов этих металлов в воде растворимы. Большинство осадков катионов VI аналитической группы, их оксиды и гидроксиды растворимы в сильных минеральных кислотах.

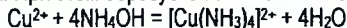
Нерастворимыми в разбавленных кислотах являются лишь некоторые осадки: сульфиды меди, кадмия, ртути (CuS , CoS , HgS), железосинеродистые кобальт $Co_2[Fe(CN)_6]$, никель $Ni_2[Fe(CN)_6]$, медь $Cu_2[Fe(CN)_6]$ и некоторые другие.

Большинство осадков катионов VI группы растворимо в избытке аммиака.

Опыт 1. Обнаружение Cu^{2+} -ионов

Растворы солей меди (II) окрашены в голубой или зеленый цвет.

а) Водный раствор аммиака при взаимодействии с ионами меди (II) сначала осаждает основные соли переменного состава зеленого цвета, легкорастворимые в избытке реагента. При этом образуется аммиачный комплекс меди сине-фиолетового цвета:



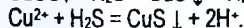
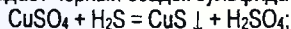
Выполнение реакции: в пробирку с раствором сульфата меди (II) прибавьте несколько капель разбавленного раствора аммиака. Выпадает осадок голубого цвета. При дальнейшем прибавлении раствора аммиака осадок исчезает. При этом образуется растворимое комплексное соединение сине-фиолетового цвета.



Обнаружению мешают катионы кобальта, никеля и олова (II).

б) С сульфид-ионами ионы Cu^{2+} образуют осадок черного цвета.

Выполнение реакции: Налейте в пробирку 5-10 капель раствора соли меди (II) и добавьте несколько капель раствора сероводородной воды или сульфида натрия. При этом выпадает черный осадок сульфида меди (II):



в) Катионы Cu^{2+} образуют с гексацианоферратом (II) калия в слабокислой среде красно-коричневый осадок гексацианоферрата (II) меди. Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется в концентрированном растворе аммиака.

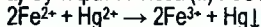
Выполнение реакции: В пробирку внесите 3-4 капли раствора соли меди и прибавьте 2-3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадает красно-коричневый осадок ферроцианида меди (II). Напишите уравнение соответствующей реакции.

Выполнение реакции: в пробирку поместите 5 – 6 капель раствора сульфата никеля (II), столько же концентрированного раствора аммиака и прибавьте по каплям при энергичном перемешивании водно-спиртовой раствор диметилглиоксима. Образуется розово-красный осадок диметилглиоксимата никеля (II).

Опыт 4. Обнаружение Hg²⁺-ионов

ВНИМАНИЕ! СОЛИ РТУТИ (II) ЯДОВИТЫ! РАБОТАТЬ ОСТОРОЖНО!

а) Сульфат железа (II) FeSO₄ восстанавливает ионы Hg²⁺ до металлической ртути:



Обнаружению ртути с помощью этой реакции мешают ионы Ag⁺.

Выполнение реакции: к 3-4 каплям раствора Hg(NO₃)₂ добавьте 2-3 кристаллика FeSO₄ и нагрейте пробирку на водяной бане 1-2 минуты.

б) Металлическая медь восстанавливает ионы Hg²⁺ до металлической ртути, образуя щей с медью амальгаму меди.

Выполнение реакции: на свежечищенную (промытую раствором аммиака и затем дистиллированной водой или протертую наждачной бумагой) медную пластинку наносят каплю раствора Hg(NO₃)₂. Через 2-3 минуты после нанесения раствора на пластинке образуется черно-серое пятно металлической ртути. Чтобы пятно металлической ртути стало блестящим его надо потереть мягкой тканью или сухой фильтровальной бумагой.

Проведению реакции мешают ионы Ag⁺, Bi³⁺, Hg₂²⁺.

в) Иодид калия KI с катионами Hg²⁺ при pH=4-6 образует ярко-красный осадок иодида ртути (II), растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурат(II)-иона [HgI₄]²⁻. Обнаружению ионов ртути (II) с помощью данной реакции мешают ионы Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺, Bi³⁺, образующие окрашенные осадки иодидов. А также ионы Fe³⁺, Cu²⁺, SbO₃, которые реагируют с иодид-ионами с выделением свободного иода. Образовавшийся иод окрашивает раствор в желтый цвет.

Выполнение реакции: к 1-2 каплям раствора соли ртути (II) добавьте раствор иодида калия по каплям до образования осадка HgI₂ и избыток до растворения осадка и образования [HgI₄]²⁻. К полученному раствору добавляют 1-2 капли раствора хлорида аммония и 1-2 капли 30%-ного раствора гидроксида калия. Образуется красно-бурый осадок. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

В табл. 9 охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов шестой группы.

Таблица 9 – Некоторые реакции катионов VI аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов				
	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
NaOH, KOH	Голубовато-зеленый осадок CuOHCl (из хлоридов)	Белый осадок Cd(OH) ₂	Голубой осадок Co(OH)Cl	Зеленый осадок Ni(OH)Cl (из хлоридов)	Желтый осадок HgO
Раствор NH ₃ в избытке	Синий [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ в растворе	Бесцветный [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ в растворе	Желтый [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ в растворе	Сине-фиолетовый [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ в растворе	Бесцветный [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ в растворе
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Голубой осадок (CuOH) ₂ CO ₃	Белый осадок (CdOH) ₂ CO ₃	Розово-фиолетовый осадок (CoOH) ₂ CO ₃	Зеленый осадок (NiOH) ₂ CO ₃	Красно-бурый осадок (HgOH) ₂ CO ₃ или HgCO ₃
Na ₂ HPO ₄	Голубой осадок CuHPO ₄ , Cu ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок CdHPO ₄ , Cd ₃ (PO ₄) ₂	Фиолетовый осадок CoHPO ₄ , Co ₃ (PO ₄) ₂	Зеленый осадок NiHPO ₄ , Ni ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок HgHPO ₄ , Hg ₃ (PO ₄) ₂
Дитизон	Коричневый	Красный	Фиолетовый	Фиолетовый	Оранжевый
	Дитизоновые комплексы экстрагируются из водной фазы органическими растворителями				
(NH ₄) ₂ S, Na ₂ S	Черный осадок CuS	Желтый осадок CdS	Черный осадок CoS	Черный осадок NiS	Черный осадок HgS
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Красно-бурый осадок				

Схема анализа смеси катионов VI группы.

Катионы VI группы могут быть открыты в совместном присутствии по характерным для них реакциям.

1. Открытие катиона Cu^{2+} проводится: а) действием на отдельную пробу концентрированного раствора NH_4OH , вследствие чего появляется синее окрашивание раствора; б) раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – выпадает красно-бурый осадок.
2. Открытие иона Cd^{2+} проводится из смеси : а) действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в сернистой среде при нагревании (3-4 капли исследуемого раствора + 6 капель H_2SO_4 + 2-3 кристаллика $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + нагрев на водяной бане 2-3 мин) осаждаются HgS и Cu_2S , в растворе остаются ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} . К центрифугату прилить несколько капель сероводородной воды – появляется осадок CdS . б) действием KI в аммиачной среде выпадает белый осадок.
3. Открытие катиона Co^{2+} проводится: а) действием раствора KNO_2 в уксусной кислоте при нагревании – выпадает желтый осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; б) действием раствора NH_4CNS в присутствии смеси этилового эфира и амилового спирта.
4. Открытие иона Ni^{2+} осуществляется действием диметилглиоксима (реактива Чугаева) в аммиачной среде в отсутствии ионов меди.
5. Открытие катиона Hg^{2+} проводится из отдельной пробы: а) действием раствора KI (капельным методом) – появляется красное пятно или кольцо; б) восстановлением Hg^{2+} до Hg на поверхности медной пластинки; в) действием дифенилкарбазида или дифенилкарбазона в отсутствии меди.

Лабораторная работа №7. Реакции обнаружения анионов

Каждый вид анионов с определенными реактивами образует такие химические соединения, которые легко можно обнаружить по их внешним признакам.

Анионам характерны общеаналитические и специфические реакции.

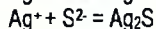
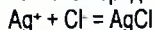
Отличительной особенностью анионов является то, что систематического хода анализа для них нет и реакции обнаружения анионов могут быть выполнены пробирочным или капельным методом.

Первая аналитическая группа анионов: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}

Групповым реактивом на анионы I аналитической группы является нитрат или хлорид бария и нитрат серебра в нейтральной среде. Бариевые соли I аналитической группы не растворяются в воде, растворимы (кроме BaSO_4) в разбавленных кислотах, например:



Ко II аналитической группе анионов относятся те анионы, которые образуют осадок с нитратом серебра в азотной кислоте: Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}

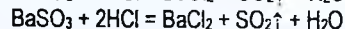
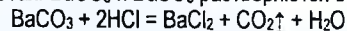


Анионы третьей аналитической группы : NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- группового реактива не имеют. Они с нитратом или хлоридом бария и нитратом серебра осадков не образуют.

Общеаналитические реакции анионов

1. Хлорид или нитрат бария в нейтральной среде.

Образуется осадок белого цвета. Все соли за исключением BaSO_4 легко растворяются в азотной и соляной кислотах. BaCO_3 и BaSO_3 растворяются с выделением газов:

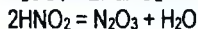
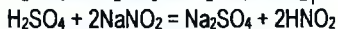


Нерастворимость BaSO_4 в кислотах позволяет обнаруживать SO_4^{2-} в совместном присутствии анионов I группы. Катионы I и III аналитических групп осадков не образуют.

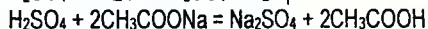
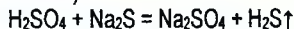
Выполнение реакции: в четыре пробирки с 4-5 каплями раствора хлорида бария добавьте 3-4 капли растворов сульфата, сульфита, карбоната и фосфата. Проверьте растворимость осадков в азотной и соляной кислотах. Написать соответствующие уравнения реакций.

2. Серная кислота разбавленная.

Разлагает соли слабых кислот с образованием свободной кислоты:



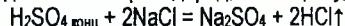
Некоторые кислоты, обладая высокой летучестью, придают раствору специфический запах (присущий этим кислотам):



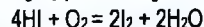
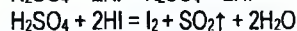
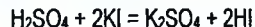
Выполнение реакции: к нескольким каплям исследуемого раствора добавить в избытке раствор серной кислоты.

3. Концентрированная серная кислота.

К хлориду натрия добавить несколько капель концентрированной серной кислоты, смесь нагреть. Будет выделяться хлороводород, имеющий удушливый запах:

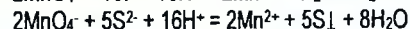
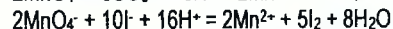
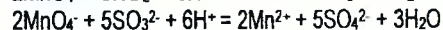
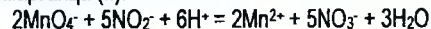


К раствору KI добавить концентрированную серную кислоту, иодоводородная кислота серной кислотой с кислородом воздуха легко окисляется до свободного йода, который окрашивает раствор в красно-коричневый цвет и при нагревании этого раствора выделяется в виде фиолетовых паров.



К растворам нитрата, карбоната, сульфида добавить концентрированной серной кислоты, наблюдать выделение газов: SO_2 , CO_2 , H_2S , NO_2 .

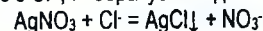
4. Перманганат ионы MnO_4^- в кислой среде (H_2SO_4) восстанавливаются анионами NO_2^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- до марганца (II).



Выполнение реакции: к 4-5 каплям исследуемых растворов добавить 3-4 капли раствора серной кислоты и 3-4 капли раствора KMnO_4 . Наиболее быстрое обесцвечивание раствора KMnO_4 наблюдается в присутствии ионов SO_3^{2-} , т.к. разность окислительно-восстановительных потенциалов систем: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ очень высокая ($\Delta E = 1,72\text{В}$), медленнее всего процесс протекает с растворами Cl^- -ионов ($\Delta E = 0,12\text{В}$). Эти отличительные свойства ионов-восстановителей используются для их обнаружения в растворах.

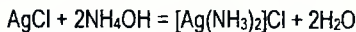
5. Нитрат серебра AgNO_3

В азотнокислой среде с Cl^- , I^- образует осадки:

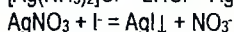
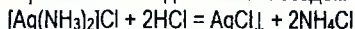


белый осадок

При действии раствора NH_4OH хлорид серебра легко переходит в растворимую комплексную соль:



При подкислении раствора снова выпадает белый осадок:



желтый осадок

осадок иодида серебра в растворе NH_4OH не растворяется.

В табл. 10 охарактеризованы продукты общеполитических реакций анионов.

Таблица 10 – Общеполитические реакции некоторых анионов

Реагент	Продукты аналитических реакций анионов									
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	Cl^-	I^-	S^{2-}	NO_2^-	NO_3^-	CH_3COO^-
BaCl_2 (pH=7)	BaSO_4 бел. ос.	BaSO_3 бел. ос.	BaCO_3 бел. ос.	BaHPO_4 бел. ос.	-	-	-	-	-	-
BaCl_2 в кисл. ср.	BaSO_4 бел. ос.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AgNO_3 в азотнокис- лой ср.	-	-	-	-	AgCl бел. ос.	AgI желт. ос.	Ag_2S черн. ос.	-	-	-
AgNO_3 в нейтр. ср.	Ag_2SO_4 бел. ос.	Ag_2SO_3 бел. ос.	Ag_2CO_3 бел. ос.	Ag_3PO_4 жел. ос.	AgCl бел. ос.	AgI желт. ос.	Ag_2S чер. ос.	-	-	-
H_2SO_4 2Н	-	выдел. $\text{SO}_2 \uparrow$	выдел. $\text{CO}_2 \uparrow$	-	-	-	выдел. $\text{H}_2\text{S} \uparrow$	выдел. $\text{NO}_2 \uparrow$	-	CH_3COOH образов
H_2SO_4 конц.	-	выдел. $\text{SO}_2 \uparrow$	выдел. $\text{CO}_2 \uparrow$	-	выдел. HCl	выдел. I_2	выдел. $\text{H}_2\text{S} \uparrow$	выдел. $\text{NO}_2 \uparrow$	-	CH_3COOH по запаху
KI в серно- кислой среде	-	-	-	-	-	выдел. I_2	-	-	-	-
KMnO_4 в кислой среде	-	обесцв. KMnO_4	-	-	обесцв. KMnO_4	обесцв. KMnO_4	обесцв. KMnO_4	обесцв. KMnO_4	-	-

Специфические реакции анионов

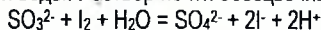
1. Сульфат-ионы SO_4^{2-} .

Специфических реакций нет. Они обычно открываются при действии на раствор, содержащий ион сульфата, хлорида бария или уксуснокислого свинца.

2. Сульфит-ионы SO_3^{2-} .

Бромная и йодная вода при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается.

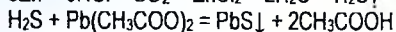
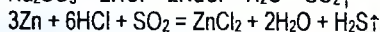
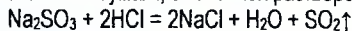
Выполнение реакции: в пробирку с 4-5 кап. Na_2SO_3 добавьте 5 кап. раствора серной кислоты и 2-3 капли йодной воды. Раствор почти обесцвечивается.



Этой реакции мешают анионы S^{2-} и NO_2^- .

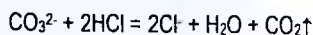
Раствор KMnO_4 в сернокислой среде в присутствии SO_3^{2-} обесцвечивается. Реакции мешают: Cl^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- .

Выполнение реакции: к раствору сульфита натрия прибавьте избыток 2Н раствора HCl и кусочек металлического цинка. Выделяющийся газ сероводород обнаруживают: а) по запаху; б) по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором уксуснокислого свинца.

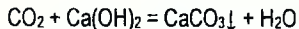


3. Карбонат-ионы CO_3^{2-} .

Кислоты разлагают карбонаты с выделением углекислого газа, наблюдается «кипение» раствора.



Если выделяющийся из раствора CO_2 пропустить через известковую воду, то выпадает белый осадок:

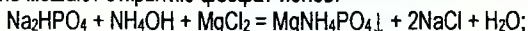


Выполнение реакции: в пробирку с газоотводной трубкой вносите 5-6 капель раствора Na_2CO_3 и 5-6 капель 2 н. раствора HCl . Опустите конец газоотводной трубки в пробирку с небольшим количеством известковой воды. Наблюдайте выделение диоксида углерода и помутнение раствора известковой воды. Проверьте, что и нерастворимый карбонат кальция при взаимодействии с кислотой выделяет диоксид углерода. Напишите уравнения реакций.

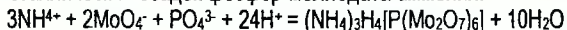
4. Фосфат-ионы PO_4^{3-} .

а) *Выполнение реакции:* к раствору MgCl_2 прилить небольшой избыток NH_4OH , затем NH_4Cl до полного растворения образовавшегося осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$. К полученной таким образом магниальной смеси прилить по каплям исследуемый раствор Na_2HPO_4 до образования белого осадка.

Другие анионы не мешают открытию фосфат-ионов.



б) молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3) образует с PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок фосфор-молибдата аммония:

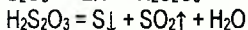
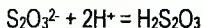


Выполнение реакции: к 8 каплям раствора молибдата аммония добавьте 8 капель конц. HNO_3 . Туда же прибавьте 2-3 капли раствора фосфата натрия. Смесь перемешайте стеклянной палочкой и слегка нагрейте на водяной бане.

Этой реакции мешают анионы: S^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} . Для удаления восстановителей необходимо прокипятить 3-5 капель раствора с 1-2 каплями конц. HNO_3 , после чего открывать PO_4^{3-} .

5. Тиосульфат-ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

а) Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в водном растворе неустойчива и разлагается с выделением SO_2 и S . Из тиосульфатов хорошо растворимы в воде соли щелочных металлов, а также соли $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Sr}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$. Остальные тиосульфаты малорастворимы. Кислоты разлагают тиосульфаты с выделением тиосерной кислоты, которая распадается на SO_2 и S :

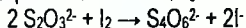


В растворе появляется белая муть серы. Этой реакцией можно обнаружить $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутствии всех анионов. Не должны одновременно присутствовать SO_3^{2-} и S^{2-} ионы, так как при подкислении идет реакция:



Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора, содержащего тиосульфат-ионы, прикапывают 2-3 капли 2 н. HCl . Раствор мутнеет вследствие выделения серы.

б) Раствор иода в кислой, нейтральной и слабощелочной ($\text{pH} < 8$) средах окисляет тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до тетраионат-иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



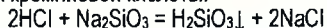
Обнаружению $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ мешают SO_3^{2-} и S^{2-} .

Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора I_2 прибавьте каплю раствора крахмала, 3-5 капель раствора, содержащего тиосульфат-ионы. Синий раствор обесцвечивается.

6. Силикат-ионы SiO_3^{2-} .

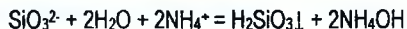
Свободная кремниевая кислота почти нерастворима в воде, но очень легко образует коллоидные растворы. Основной формой существования кислоты в растворе является H_2SiO_3 . Растворимы в воде только силикаты щелочных металлов. Нерастворимые силикаты переводят в раствор обработкой кислотами или сплавлением с карбонатом натрия.

а) Разбавленные кислоты образуют с концентрированными растворами силикатов белый студенистый осадок кремниевой кислоты:



Выполнение реакции: в пробирку с 4-5 каплями раствора силиката натрия добавьте несколько капель раствора серной кислоты. Наблюдайте образование студенистого осадка. Если осадок на воздухе не образуется, то раствор необходимо нагреть.

б) Соли аммония при действии на анион SiO_3^{2-} выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту:

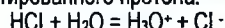


Этой реакцией можно обнаружить силикат-ион в присутствии всех анионов.

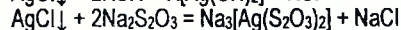
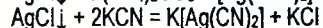
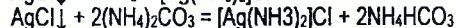
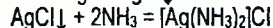
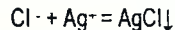
Выполнение реакции: к 4-5 каплям силиката натрия добавьте 3 капли раствора NH_4Cl и нагрейте на водяной бане. При этом образуется студенистый осадок кремниевой кислоты.

7. Хлорид-ионы Cl^- :

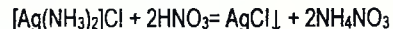
В водных растворах хлороводородная кислота полностью диссоциирует с образованием хлорид-иона и гидратированного протона:



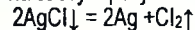
а) Большинство хлоридов хорошо растворимо в воде. Малорастворимы AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , Cu_2Cl_2 , основные хлориды сурьмы, висмута и олова. Нитрат серебра с хлорид-ионом образует белый творожистый осадок AgCl , нерастворимый в HNO_3 , но легко растворимый в концентрированном растворе аммиака, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с образованием комплексных солей.



При подкислении раствора, содержащего $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, раствором HNO_3 снова выпадает осадок AgCl :



Осадок AgCl темнеет на свету в результате образования серебра:

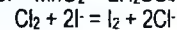
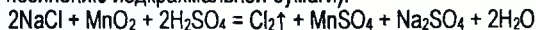


Протеканию реакции мешают SCN^- , Br^- , I^- . AgCl в отличие от AgBr , AgI и AgSCN , растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Выполнение реакции: в пробирку к 2-3 каплям раствора хлорида натрия добавьте 1-2 капли раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отделите центрифугированием. К осадку добавьте водный раствор аммиака до полного растворения. В полученном растворе открывают Cl^- -ион действием 3-5 капель 2 н. раствора HNO_3 .

б) Окисление хлорид-ионов до свободного хлора.

Выполнение реакции: к небольшому количеству исследуемого раствора добавьте небольшое количество порошка MnO_2 или PbO_2 , или KMnO_4 , прилейте несколько капель концентрированной серной кислоты и нагрейте на водяной бане. При этом из раствора будет выделяться свободный хлор, который обнаруживается по запаху или по цвету, или по посинению фильтровальной бумаги, смоченной раствором иодида калия и крахмального клейстера (или по посинению йодкрахмальной бумаги):

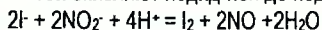


Этой реакции мешают I^- , Br^- , NO_2^- ионы.

8. Иодид-ионы I^- :

Иодид-ион является анионом сильной йодоводородной кислоты. Кислота малоустойчивая и окрашивается выделяющимся йодом в бурый цвет. Иодиды по растворимости близки к соответствующим солям бромоводородной кислоты.

- а) Нитрат серебра AgNO_3 образует с иодид-ионом желтый осадок в растворе аммиака.
 б) Нитриты щелочных металлов (KNO_2 , NaNO_2) при подкислении разбавленной серной, соляной или уксусной кислотой окисляют иодид-ион до йода:



В этих условиях Br^- не окисляется нитритами. Обнаружению иодид-иона мешают анионы SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} .

Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора KI добавьте 1-2 капли 1М HCl , H_2SO_4 или CH_3COOH , 2-3 капли раствора KNO_2 или NaNO_2 , несколько капель бензола и встряхните. Органический слой окрашивается в фиолетово-розовый цвет.

9. Сульфид-ионы S^{2-} .

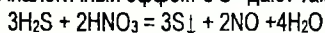
Сероводородная кислота – одна из самых слабых кислот. Сульфиды катионов s-элементов растворимы в воде, сульфиды катионов p- и d-элементов в воде нерастворимы, но растворяются в кислотах.

- а) Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом S^{2-} черный осадок сульфида серебра Ag_2S , нерастворимый в растворе аммиака, но растворимый при нагревании в разбавленной азотной кислоте.

Выполнение реакции: к 1-2 каплям раствора, содержащего сульфид-ион, прибавьте 1-2 капли раствора AgNO_3 . Осадок растворите в 2М HNO_3 . Напишите уравнения протекающих реакций.

То же повторите с раствором ацетата или нитрата свинца II.

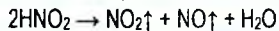
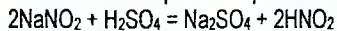
- б) *Выполнение реакции:* к раствору сульфида прилейте небольшое количество йодной воды и нагрейте. Наблюдается помутнение раствора (молочного цвета) вследствие выделения свободной серы. Аналогичный эффект с S^{2-} дают также конц. HNO_3 и H_2O_2 :



10. Нитрит-ионы NO_2^- .

NO_2^- - анион азотистой кислоты HNO_2 , которая существует лишь в разбавленных водных растворах. Она легко разлагается с образованием оксида азота (III) и воды. Азотистая кислота проявляет окислительно-восстановительную двойственность свойств. Нитриты активных металлов хорошо растворимы в воде. Трудно растворим AgNO_2 и некоторые комплексные соединения, содержащие NO_2^- во внутренней сфере.

- а) Сильные кислоты разлагают все нитриты с образованием оксида азота (IV):

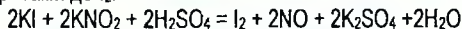


Выполнение реакции:

ВНИМАНИЕ!! ОПЫТ СЛЕДУЕТ ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ

К 1-2 каплям нитрита добавьте 1-2 капли раствора 1М H_2SO_4 , выделяется бурый газ NO_2 .

- б) Иодид калия в присутствии разбавленной минеральной кислоты или уксуснокислой среде окисляется нитритами до I_2 :



Реакции мешают анионы-окислители MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и другие.

Выполнение реакции: к 1-2 каплям раствора KI добавьте столько же 2Н H_2SO_4 и KNO_2 . Выделившийся I_2 обнаруживают несколькими каплями крахмального клейстера (раствор синее).

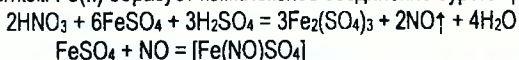
- в) Перманганат калия в сернокислой среде окисляет NO_2^- до NO_3^- . При этом раствор KMnO_4 обесцвечивается. Напишите уравнение реакции.

Обнаружению мешают восстановители (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , I^- , Br^-) и большие количества Cl^- .

11. Нитрат-ионы NO₃⁻.

NO₃⁻ - анион азотной кислоты HNO₃, одной из самых сильных минеральных кислот. HNO₃ является сильным окислителем. Все соли азотной кислоты растворимы в воде за исключением основных солей висмута, ртути и солей некоторых органических оснований. Для обнаружения нитрат-иона применяются в основном реакции его восстановления.

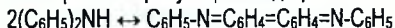
а) Сульфат железа (II) в сернокислой среде восстанавливает NO₃⁻ до оксида азота (II) NO, который с избытком Fe(II) образует комплексное соединение бурого цвета:



Обнаружению мешают NO₂⁻, I⁻, Br⁻, анионы-восстановители – SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ и S²⁻. Этой реакцией можно обнаружить NO₃⁻ после осаждения анионов I и II аналитических групп и в отсутствие NO₂⁻ и ClO₃⁻.

Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора NaNO₃ на стеклянной пластинке вносят кристалл FeSO₄·7H₂O (или соли Мора) и каплю концентрированного раствора H₂SO₄. Вокруг кристалла появляется бурое пятно.

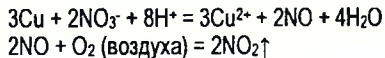
б) Дифениламин окисляется азотной кислотой в кислой среде, что сопровождается появлением интенсивно-синей окраски образующегося дифенилбензидина:



Обнаружению мешают ионы NO₂⁻, MnO₄⁻, CrO₇²⁻, I⁻ и другие.

Выполнение реакции: на тщательно вымытую и сухую стеклянную пластинку помещают 2-3 капли раствора дифениламина в концентрированной H₂SO₄ и 1 каплю раствора нитрата калия или натрия. Появляется интенсивно-синяя окраска.

в) металлическая медь в концентрированной серной кислоте восстанавливает NO₃⁻ ионы до NO:



Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора нитрата калия прилейте несколько капель концентрированной серной кислоты, бросьте кусочек металлической меди и нагрейте. На белом фоне наблюдается появление бурого газа.

12. Ацетат-ионы CH₃COO⁻.

CH₃COO⁻ - анион слабой уксусной кислоты. Соли ее хорошо растворимы в воде, кроме основных ацетатов, например, Fe₃O(CH₃COO)₆OH и CH₃COOAg.

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

Выполнение реакции: в пробирку поместите несколько кристалликов ацетата натрия и растворите в 0,5 мл дистиллированной воды до получения раствора ацетата натрия, добавьте 4 капли концентрированного раствора H₂SO₄ и осторожно нагревайте. Ощущается запах уксусной кислоты. Напишите уравнение реакции.

б) Хлорид железа (III) при взаимодействии с растворами ацетатов образует ацетат железа красно-бурого цвета, который при разбавлении и нагревании легко подвергается гидролизу с образованием осадка основной соли ацетата железа (III).

Выполнение реакции: к 5-6 каплям испытуемого раствора добавляют столько же раствора FeCl₃. Наблюдается красно-бурое окрашивание. При разбавлении раствора водой в 2-3 раза и нагревании выпадает осадок основной соли ацетата железа (III) Fe(OH)₂CH₃COO. Проведению реакции мешают анионы CO₃²⁻, I⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻, S²⁻. Их осаждают раствором хлорида бария и нитрата серебра. Реакция протекает при pH = 5-8. Напишите уравнения протекающих реакций.

Литература

1. Харитонов, Ю.Я. аналитическая химия (аналитика): учеб. для вузов: в 2 кн. / Ю.Я. Харитонов. – 4-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2008.
2. Крешков, А.П. Основы аналитической химии: в 3-х ч. – изд.5-е, исправленное – М.: Химия, 1981.
3. Шапиро, С.А. Аналитическая химия: учеб. для техникумов / С.А. Шапиро, М.А. Шапиро. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1971. – 342 с.: ил.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Составители:

Кобринец Лариса Александровна

Басов Сергей Владимирович

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам по курсу «Химия»

раздел «Аналитическая химия»

Часть 1. Качественный анализ

для студентов специальности

1-37 01 07 «Природоохранная деятельность»

Ответственный за выпуск: Кобринец Л.А.

Редактор: Строчак Т.В.

Компьютерная верстка: Боровикова Е.А.

Корректор: Никитчик Е.В.

Подписано к печати 17.02.2012 г. Формат 60x84 1/16. Бумага «Снегурочка».
Гарнитура Arial Narrow. Усл. печ. л. 1,86. Уч. изд. л. 2,0. Заказ №268 Тираж 50 экз.

Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Брестский государственный технический университет».
224017, г. Брест, ул. Московская, 267.