

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

Рецензенты:

начальник Центральной лаборатории ПАО «КуйбышевАзот»

А.М. Усачева;

канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия, химические процессы и технологии» Тольяттинского государственного университета *И.В. Цветкова.*

Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Качественный анализ : лабораторный практикум / сост. В.С. Писарева, А.А. Голованов, О.Б. Григорьева. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2019. – 1 оптический диск.

В практикуме рассмотрены лабораторные работы по качественному анализу неорганических веществ в рамках дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

Предназначен для студентов направлений подготовки 04.03.01 «Химия», 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания» очной и заочной форм обучения.

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; ПИП 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

Редактор *Т.М. Воропанова*
Технический редактор *Н.П. Крюкова*
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *И.И. Шишкина*

Дата подписания к использованию 14.02.2019.

Объем издания 3,2 Мб.

Комплектация издания:

компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-77-17.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

Содержание

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	6
1. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ	10
Лабораторная работа 1. Качественные реакции катионов I аналитической группы: NH_4^+ , Na^+ , K^+	10
Лабораторная работа 2. Качественные реакции катионов II аналитической группы: Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}	14
Лабораторная работа 3. Качественные реакции катионов III аналитической группы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	19
Лабораторная работа 4. Качественные реакции катионов IV аналитической группы: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+}	24
Лабораторная работа 5. Качественные реакции катионов V аналитической группы: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	30
Лабораторная работа 6. Качественные реакции катионов VI аналитической группы: Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}	37
2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ	43
Лабораторная работа 7 (контрольная работа 1). Систематический анализ смеси катионов I, II, III аналитических групп	43
Лабораторная работа 8 (контрольная работа 2). Систематический анализ смеси катионов IV, V, VI аналитических групп	47
Лабораторная работа 9 (контрольная работа 3). Систематический анализ образца, содержащего некоторые катионы I–VI аналитических групп по кислотно-основной классификации	53

3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ	61
Лабораторная работа 10. Качественные реакции анионов I, II и III групп	61
Лабораторная работа 11 (контрольная работа 4). Анализ индивидуальных соединений	66
Библиографический список	74
Приложение	75

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа. Аналитическая химия разрабатывает методы качественного и количественного анализа вещества, основу которых главным образом составляют химические реакции как средство получения информации о химическом составе вещества.

При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному анализу, без полученной информации на первом этапе трудно подобрать оптимальные условия для дальнейшего исследования структуры и свойств вещества. Качественный анализ, как правило, основывается на химических превращениях, при которых исследуемое вещество образует новое соединение, обладающее характерными свойствами: цветом, специфическим запахом, физическим состоянием, структурой и др. Такие превращения называют качественной аналитической реакцией, а вещества, вызывающие это превращение, называют реагентами (реактивами). Основные типы реакций, используемых в качественном анализе, — это кислотно-основное взаимодействие, реакции осаждения, окисления-восстановления и образования комплексных соединений.

Используемые при этом реакции подразделяют на общие, при которых реактив реагирует аналогично с несколькими ионами, и частные реакции — свойственные определенному иону.

Кроме указанных реакций в качественном анализе различают реакции обнаружения или открытия (распознавания) и разделения, которые применяют для разделения образцов, представляющих собой смесь веществ.

Реакции химического анализа чаще всего проводят в растворе, то есть анализ проводят мокрым способом. В качественном анализе используются реакции, которые проводят сухим способом. Известно, что некоторые вещества (их пары) окрашивают бесцветное пламя горелки в характерный цвет или придают определенную окраску плаву (перлу), полученному при нагревании вещества с тетраборатом натрия в ушке платиновой проволоки.

Реакции сухим способом осуществляют также путем растирания порошков исследуемого вещества и сухого реагента, при этом, как правило, образуются легко летучие продукты с характерным запахом или иными свойствами. Следует отметить, что большой популярностью пользуется капельный анализ. Он основан на явлениях капиллярности и адсорбции. Реакции проводят на фарфоровых или стеклянных пластинках или на фильтровальной бумаге. Реакции, как правило, очень чувствительны, на анализ берут капельку раствора и наносят на подготовленную пористую поверхность; по появлению пятна характерной окраски судят о присутствии в образце соответствующего компонента.

При проведении качественного анализа чаще всего используют полумикрохимический метод, который сохраняет в основном принципы макрохимического анализа.

Чувствительность реакции определяется наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено данным реактивом в капле раствора (0,01–0,03 мл). С чувствительностью взаимосвязаны такие величины, как открываемый минимум, минимальная (предельная) концентрация и предельное разбавление.

Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньше открываемый минимум, чем меньше минимальная концентрация анализируемого раствора, чем больше предельное разбавление.

В качественном анализе неорганических веществ преимущественно исследуют растворы солей, кислот и оснований, которые в водных растворах присутствуют либо в виде катионов и анионов, либо продуктов гидролиза. Поэтому химический анализ водных растворов электролитов сводится к открытию отдельных ионов (катионов и анионов).

Для обеспечения получения наиболее полной информации о качественном составе образца (неорганических веществ) ионы делят на группы. Классификация катионов и анионов по аналитическим группам основана на отношении ионов к действию реагентов, на сходстве и различии признаков образующихся соединений. Разработан ряд классификационных систем, основанных на применении тех или иных групповых реагентов.

В лабораторном учебном практикуме нами рекомендована кислотно-основная классификация катионов, основанная на применении следующих групповых реагентов: хлористоводородной кислоты, серной кислоты, гидроксида натрия, гидроксида аммония. В рамках этой классификации катионы распределены по шести группам (табл. 1).

Таблица 1

Кислотно-основная классификация катионов

Номер аналитической группы	Групповой реагент	Катионы
I*	Отсутствует	K^+ , Na^+ , NH_4^+ и другие катионы, соли которых хорошо растворимы в воде
II	HCl	Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+} и другие катионы, хлориды которых малорастворимы в воде
III	H_2SO_4	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и другие катионы, сульфаты которых малорастворимы в воде
IV	NaOH	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As (III), As (V) и другие катионы, гидроксиды которых растворимы в щелочах
V	NaOH	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} и другие катионы, гидроксиды которых растворимы в аммиаке
VI	NH_4OH	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и другие катионы, гидроксиды которых нерастворимы в щелочах

* Первая группа катионов может быть отнесена к VI аналитической группе; в этом случае нумерация групп соответствует порядковому номеру в таблице.

Классификация анионов основана на взаимодействии их с групповыми реагентами, которая представлена в табл. 2.

Аналитическая классификация анионов

Номер аналитической группы	Групповой реагент	Анионы
I	BaCl ₂	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SiO ₃ ²⁻ и другие анионы, бариевые соли которых в воде малорастворимы
II	AgNO ₃	Cl ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ и другие анионы, серебряные соли которых в воде малорастворимы
III	Отсутствует	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ и другие анионы, бариевые и серебряные соли которых в воде растворимы

В лабораторном практикуме рекомендуется выполнение следующих работ: изучение качественных реакций неорганических катионов, систематический анализ заданной смеси катионов, изучение качественных реакций анионов, идентификация индивидуальных неорганических соединений.

1. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ

Лабораторная работа 1 Качественные реакции катионов I аналитической группы: NH_4^+ , Na^+ , K^+

Цель работы: изучить качественные реакции катионов I аналитической группы.

Задачи:

- 1) подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
- 2) выполнить качественные реакции катионов NH_4^+ , Na^+ , K^+ : реакции окрашивания пламени горелки, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой (табл. 3);
- 3) вести записи в лабораторном журнале;
- 4) провести анализ полученных результатов, сформулировать выводы и оформить отчет по работе (см. прил.).

Реактивы: NaOH – (10–15%-й водный раствор); Na_2CO_3 или K_2CO_3 (тв); $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – (10–15%-й водный раствор); раствор $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (свежеприготовленный); реактив Несслера K_2HgI_4 (щелочной раствор); формалин – (33%-й раствор формальдегида CH_2O).

Оборудование, посуда и материалы: пробирки, штатив, химические стаканы, стеклянные палочки, воронки, бумажные фильтры, нихромовая проволока, спиртовка, плитка.

Общая характеристика катионов I аналитической группы

К I аналитической группе катионов относятся Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , а также другие катионы элементов первой группы (главная подгруппа) таблицы периодической системы Д.И. Менделеева. Все эти катионы не имеют общего группового реактива и поэтому одновременно не могут быть осаждены каким-либо реактивом. Это отличает I группу катионов от всех остальных групп, имеющих групповые реактивы. Отличительной чертой катионов I аналитической

группы является и то, что большинство их солей хорошо растворимы в воде. Так, например, хорошо растворяются в воде хлориды, фториды, карбонаты, сульфаты, фосфаты, сульфиды, гидроксиды и многие другие соединения натрия и калия. Катионы I аналитической группы бесцветны, поэтому их соли образуют преимущественно бесцветные растворы.

Окрашенными являются соединения катионов I группы: хроматы – желтые, дихроматы – оранжевые, манганаты – зеленые, перманганаты – малиново-красные, гексацианоферриты (II) – желтые, гексацианоферраты (III) – красные, гексанитрокобальтаты (III) – желтые и красные. Окраска этих соединений обусловлена соответствующими анионами. Все катионы I аналитической группы, кроме ионов аммония, устойчивы к действию окислителей и восстановителей.

Выводы

1. NH_4^+ -ионы можно открыть в присутствии всех остальных катионов I аналитической группы при помощи едкого натра или едкого кали.
2. Na^+ -ионы можно открыть в присутствии остальных катионов I аналитической группы при помощи ацетата уранила или цинкуранила ацетата, а также реакцией окрашивания пламени летучими солями натрия.
3. K^+ -ионы невозможно открыть в присутствии остальных катионов I аналитической группы, так как NH_4^+ -ионы реагируют аналогичным образом со всеми реактивами, образующими осадки с K^+ -ионами. Открытие K^+ -ионов можно проводить реактивами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ в присутствии Na^+ .
4. Так как открытию K^+ -ионов мешают NH_4^+ -ионы, то при обнаружении K^+ необходимо предварительно удалять соли аммония.
5. Для удаления солей аммония с целью открытия ионов калия можно воспользоваться реакцией с NaOH или Na_2CO_3 . При длительном кипячении указанных реактивов со смесью катионов I аналитической группы соли аммония разлагаются с выделением аммиака.
6. Маскировку NH_4^+ -ионов осуществляют путем обработки рабочего раствора формальдегидом (раствор формалина). Отсутствие катионов аммония в капле раствора проверяют реактивом Несслера.

Таблица 3

Действие реактивов на катионы I аналитической группы

Реактивы	Катионы		
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
NaOH, KOH	–	–	Выделяется NH ₃ (при кипячении)
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ (при нагревании)	–	–	Выделяется NH ₃ (при кипячении)
Na ₂ HPO ₄	–	–	Выделяется NH ₃ (при кипячении)
KN ₂ SbO ₄	Образуется белый кристаллический осадок NaH ₂ SbO ₄ , который растворяется в воде при нагревании, в щелочах на холоде	–	Образуется белый аморфный осадок NH ₄ HSbO ₃ , который растворяется в соляной кислоте и щелочах
NaN ₂ C ₄ H ₄ O ₆ или (H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + + CH ₃ COONa); pH ~ 7	–	Образуется кристаллический осадок KNC ₄ H ₄ O ₆ , который растворяется в воде при нагревании, в щелочах и кислотах на холоде	Образуется белый кристаллический осадок NH ₄ NC ₄ H ₄ O ₆ , который растворяется в щелочах и кислотах
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] pH ~ 3 (CH ₃ COOH)	–	Образуется желтый кристаллический осадок K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], который растворяется в минеральных кислотах	Образуется желтый кристаллический осадок (NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], который растворяется в минеральных кислотах

Реактивы	Катионы		
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ или (Zn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₈)	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ + Na ⁺ (в среде CH ₃ COOH) ↔ NaUO ₂ (CH ₃ COO) ₂ или CH ₃ COONa · UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ – зеленоватого-желтые или бесцвет- ные кристаллы(тетраэдри и окта- эдри) уранилцетата натрия*	–	–
Окрашивание пламе- ни	Пламя окрашивается в желтый цвет	Пламя окрашивается в фиоле- товый цвет	–
Реактив Несслера K ₂ HgI ₄ в щелочной среде	–	–	NH ₄ ⁺ + 2[HgI ₄] ²⁻ + OH ⁻ = [OHg ₂ NH ₂] ↓ + 5I ⁻ + 2H ₂ O Оранжевый осадок
Формальдегид – CH ₂ O	–	–	Образуется уротропин: 4NH ₃ + 6CH ₂ O → (CH ₂) ₆ (NH) ₄ (растворяется в кислотах)

* Эта реакция характерна и для катиона Li⁺, но не характерна для K⁺

При выполнении лабораторной работы следует соблюдать последовательность опытов и условия проведения реакций, указанных в табл. 3.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах и ответы на контрольные вопросы.

Контрольные вопросы

1. Какими критериями характеризуется аналитическая реакция?
2. Какими способами выполняют качественные реакции?
3. Какие аналитические реакции могут быть названы реакциями открытия?
4. Поясните, как выполняется окрашивание пламени?
5. Какая из качественных реакций может быть названа для аммонийного иона реакцией открытия? Ответ мотивируйте.
6. Приведите уравнения реакций взаимодействия ионов калия с гексакобальтонитритом натрия.
7. Объясните, почему при совместном присутствии ионов NH_4^+ и K^+ нельзя утверждать, что один из них отсутствует?
8. Назовите способы удаления ионов аммония из растворов.

Лабораторная работа 2

Качественные реакции катионов II аналитической группы: Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}

Цель работы: изучить качественные реакции катионов II аналитической группы; освоить методы систематического анализа катионов этой группы.

Задачи:

- 1) подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
- 2) выполнить качественные реакции катионов Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} : реакции с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой (табл. 4);

- 3) провести анализ полученных результатов, сформулировать выводы и оформить отчет по работе;
- 4) вести записи в лабораторном журнале.

Реактивы: NaOH (водный раствор 10–15 %); Na₂CO₃, K₂CO_{3(ТВ)}; NH₄OH (водный раствор 10–15 %); H₂SO₄ (1M раствор); (NH₄)₂S; HCl (10–15 %), 0,075%-ный спиртовой раствор дитизона.

Оборудование, посуда и материалы: штатив, спиртовка, электрическая плитка; пробирки, химические стаканы, стеклянные палочки, воронки, склянки для слива растворов, содержащих соединения серебра и ртути (склянки должны быть обязательно промаркированы); бумажные фильтры, платиновая проволока для петли.

Общая характеристика катионов II аналитической группы

Ко II аналитической группе катионов относятся катионы Ag⁺, [Hg₂]²⁺, Pb²⁺. Катионы этой группы осаждаются групповым реактивом – хлористоводородной кислотой в виде хлоридов. Большинство соединений катионов II аналитической группы бесцветны и плохо растворимы в воде. Окрашенными соединениями являются хроматы, перманганаты, гексанитрокобальтаты (III). В аналитической химии из окрашенных соединений серебра применяются наиболее часто: арсенат – шоколадного цвета; арсенит, бромид, иодид, фторид, фосфат, карбонат, гексацианоферрат (III) окрашены в желтый цвет; хромат и дихромат – красного цвета; оксид и сульфид – бурого цвета; бромид, фторид и карбонат [Hg₂]²⁺ имеют желтую окраску. Из окрашенных соединений свинца в качественном анализе применяются: иодид – золотисто-желтого цвета, сульфид – черно-бурого, хромат – желтого, дихромат – красного.

В реакциях окисления-восстановления соединения серебра, ртути и свинца (IV) проявляют себя как окислители. Ионы серебра, ртути восстанавливаются до элементарного состояния. Соединения свинца (IV) восстанавливаются до соединений свинца (II). Соединения Pb²⁺ способны окисляться до соединений высшей валентности.

Выводы

1. Катионы Ag^+ и Pb^{2+} с групповым реагентом образуют белые осадки, которые можно разделить при кипячении раствора. При этом хлорид свинца растворяется, и горячий раствор необходимо отфильтровать.
2. «Открывают» катионы свинца в фильтрате с помощью реакции «золотого дождя».
3. Взаимодействие этих катионов с другими реактивами (табл. 4) позволяет легко выявить наличие в образце катионов серебра и свинца.
4. Катионы Ag^+ «открывают» в осадке после отделения хлорида свинца из горячего раствора (осадок дополнительно промывают горячей водой). Осадок AgCl растворяют в растворе аммиака, затем разрушают комплекс раствором азотной кислоты и, добавляя раствор HCl , наблюдают образование белого творожистого осадка – AgCl .
5. Соединения (соли) серебра в водном растворе на свету неустойчивы, необходимо это учитывать при хранении реактивов и при выполнении эксперимента.

В табл. 4 приведены реакции катионов II аналитической группы с некоторыми реагентами, которые можно использовать для разделения и обнаружения катионов этой группы.

При выполнении лабораторной работы следует соблюдать последовательность опытов и условия их выполнения, указанные в табл. 4.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Действие некоторых реактивов на катионы II аналитической группы

Реактивы	Катионы		
	Ag^+	Pb^{2+}	$[\text{Hg}_2]^{2+*}$
NaOH , KOH	Ag_2O (серый осадок, растворяется в аммиаке): $\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ (белый осадок, растворяется в избытке реагента): $\text{Pb}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_2$; $\text{OH}^-_{\text{избыток}} \rightarrow [\text{PbO}_2]^-$	Hg_2O (черный осадок)
NH_4OH	Ag_2O – (растворяется в избытке аммиака) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}_{\text{изб}} = \text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	Растворяются в азотной кислоте	Образует амидосоединение ртути $[\text{O} < \text{Hg}_2\text{NH}_2]^+$
K_2CO_3 , Na_2CO_3	Ag_2CO_3 (осадок карбоната серебра желтого цвета, растворяется в азотной кислоте, аммиаке)	$\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (осадок белого цвета, растворяется в минеральных, уксусной кислотах и щелочах)	Hg_2CO_3 (осадок желтого цвета, быстро разлагается до HgO и Hg , при этом выделяется CO_2)
H_2SO_4	Ag_2SO_4 (осадок растворяется в горячей воде)	PbSO_4 (осадок растворяется в щелочах, в растворе ацетата аммония и конц. HCl и H_2SO_4)	Hg_2SO_4 (осадок растворяется в царской водке)
	Белые осадки		

Реактивы	Катионы	
	Ag^+	Pb^{2+}
$\text{H}_2\text{S}, (\text{NH}_4)_2\text{S}$	В солянокислом, щелочном, аммиачном и нейтральном растворах осаждают черные осадки	
	Ag_2S	PbS
	AgCl	PbCl_2
	Белые осадки	
HCl	<p>Растворяется в NH_4OH, карбонате аммония и тиосульфате натрия с образованием комплексных солей, которые разрушаются азотной кислотой;</p> <p>в конц. HCl – с образованием комплексов $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$</p>	<p>Растворяется в горячей воде, в конц. HCl с образованием комплексов $[\text{PbCl}_3]^-$, $[\text{PbCl}_4]^{2-}$.</p> <p>Из горячего раствора KJ осаждают иодид свинца в виде желтого осадка; слив избыток раствора и добавив раствор уксусной кислоты, нагреть смесь до растворения осадка и затем быстро охладить, при этом образуются желтые блестящие кристаллы**</p>
Дитизон- $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ (дифенилтиокарбазон)	Образует комплексное соединение красного цвета – дитизонат серебра***	Образует комплексное соединение красного цвета – дитизонат свинца***
Родизонат натрия – C_6O_6		Капельная реакция – ионы Pb^{2+} дают синее пятно, которое при $\text{pH} = 2,8$ окрашивается в красный цвет
		Образует окрашенное комплексное соединение*

* Качественные реакции на катионы ртути в учебном практикуме не выполняются.

** Реакция «золотого дождя» – образование нодиды свинца в виде желтого осадка и перекристаллизация его в уксуснокислой среде приводит к образованию другой кристаллической структуры PbI_2 .

*** Цвет образующегося комплекса зависит от среды раствора; при использовании хлороформного раствора дитизона комплекс экстрагируется хлороформом; в этом случае наблюдается собственная его окраска.

Контрольные вопросы

1. Обоснуйте применение в качестве группового реагента для катионов II группы раствора хлористоводородной кислоты.
2. Запишите уравнения реакций, которые проводятся при «открытии» ионов серебра.
3. Какие свойства хлоридов серебра и свинца позволяют дифференцированно «открывать» ионы свинца в присутствии Ag^+ в растворе?
4. Объясните, как осуществляют реакцию «золотого дождя»? Напишите соответствующие уравнения реакций.
5. Почему необходимо в анализе разделять ионы серебра и ионы свинца при их совместном присутствии?
6. Рассчитайте, какая минимальная концентрация ионов серебра должна быть в исследуемом растворе, чтобы при добавлении двух-трех капель (0,05 мл) 0,2М раствора соляной кислоты можно наблюдать выпадение осадка?
7. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов свинца при осаждении его групповым реагентом, если $K_{\text{S}(\text{PbCl}_2)} = 10^{-4,77}$.

Лабораторная работа 3 Качественные реакции катионов III аналитической группы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Цель работы: изучить качественные реакции катионов III аналитической группы; освоить систематический метод анализа смеси катионов этой аналитической группы.

Задачи:

- 1) подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
- 2) выполнить качественные реакции катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой (табл. 5);
- 3) провести анализ полученных результатов, сформулировать выводы и оформить отчет по работе (см. прил.);
- 4) вести записи в лабораторном журнале.

Реактивы: см. табл. 5.

Оборудование: пробирки; штатив; спиртовка; химические стаканы; стеклянные палочки; воронки; бумажные фильтры; нихромовая проволока для петли; плитка; склянки для слива растворов.

Общая характеристика катионов III аналитической группы

К III группе катионов, которые рассматриваются в учебном практикуме, относятся катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Групповым реагентом для этой группы катионов (кислотно-основная классификация) является раствор серной кислоты (сульфат-ион); образующиеся сульфаты мало растворимы в воде, уксусной и минеральных кислотах. В систематическом анализе сульфаты переводят в карбонаты (проводят карбонизацию осадка), которые растворяют в уксусной кислоте, чтобы перевести в раствор Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} для проведения дальнейшего анализа.

Катионы этой группы осаждаются в присутствии $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ реактивом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в виде карбонатов. Большинство соединений III аналитической группы бесцветны и мало растворимы в воде. Не растворимы в воде фториды, сульфаты, сульфиты, карбонаты, оксалаты, фосфаты, хроматы бария и стронция.

При взаимодействии катионов с хромат-ионами в зависимости от условий проведения реакции образуются продукты реакции, которые позволяют разделять Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и обнаруживать их наличие в образце (табл. 5).

При взаимодействии этих катионов с родизонатом натрия (метод бумажной хроматографии) образуются продукты реакции с характерной окраской и свойствами; при этом важно соблюдать условия выполнения опыта. Катионы кальция образуют фиолетовый осадок в щелочной среде (участвует в реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$), который растворим в соляной кислоте. Катионы Sr^{2+} и Ba^{2+} в нейтральной среде образуют малорастворимые коричневато-оранжевые осадки, которые растворяются в соляной кислоте, при этом соединение стронция с родизонатом обесцвечивается, а соединение бария приобретает розовую окраску. Реакция с родизонатом более чувствительная:

	Родизонат	$K_4[Fe(CN)_6]$	$(NH_4)_2C_2O_4$
Открываемый минимум, мкг	1	25	100
Предельная концентрация	$1:5 \cdot 10^4$	$1:2 \cdot 10^3$	$1:6 \cdot 10^4$
Предельное разбавление	50 000	2000	60 000

Следует обратить внимание на окрашивание пламени горелки летучими солями катионов кальция, бария и стронция.

Все катионы III группы устойчивы по отношению к действию окислителей и восстановителей. В табл. 5 указаны те реакции, которые рекомендованы для изучения в учебном практикуме.

Выводы

1. При сопоставлении действия реактивов на катионы III аналитической группы необходимо отметить, что обнаружению Ca^{2+} мешают ионы стронция и бария, следовательно, при обнаружении ионов кальция необходимо отделить Sr^{2+} и Ba^{2+} .
2. В отсутствии катионов Ba^{2+} можно обнаружить Sr^{2+} с помощью реакции с насыщенным раствором $(NH_4)_2SO_4$. Следует обратить внимание, что кальций при избытке в растворе SO_4 -ионов образует комплексное соединение, которое заметно растворяется в воде.
3. Для отделения ионов бария от других катионов можно воспользоваться действием K_2CrO_4 в уксуснокислой среде. Хроматы кальция и стронция в этих условиях растворимы.
4. В отсутствии катионов Ba^{2+} можно обнаружить Sr^{2+} и Ca^{2+} в растворе с помощью родизоната натрия, используя метод бумажной хроматографии.
5. Свойство оксалата кальция не растворяться в уксусной кислоте может быть использовано для обнаружения Ca^{2+} в растворе, в присутствии катионов стронция и бария.

При выполнении лабораторной работы следует соблюдать последовательность опытов и условия их выполнения, указанные в табл. 5.

В отчете уравнения выполненных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Таблица 5

Действие некоторых реагентов на катионы III аналитической группы

Реактивы	Катионы	
	Ca ²⁺	Sr ²⁺
NaOH (раствор)	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂
(NH ₄) ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	Белые осадки из концентрированных растворов, заметно растворяются в воде	
	CaCO ₃	SrCO ₃
	Белые осадки, которые растворяются с выделением диоксида углерода в уксусной и минеральных кислотах	
K ₂ CrO ₄	—	SrCrO ₄
		Желтый осадок (из конц. растворов), растворяется в минеральных и уксусной кислотах
K ₂ Cr ₂ O ₇ в присутствии CH ₃ COONa		
Na ₂ HPO ₄ При pH = 5–6 pH ≥ 7	CaHPO ₄	SrHPO ₄
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Sr ₃ (PO ₄) ₂
	Белые осадки, растворяются в уксусной и минеральных кислотах	
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	SrC ₂ O ₄
	Белые осадки, растворяются в минеральных кислотах и не растворяются в уксусной кислоте	
K ₄ [Fe(CN) ₆]	CaK ₂ [Fe(CN) ₆]	—
	Белый осадок, растворяется в минеральных кислотах	—
		Белый осадок из концентрированных растворов, растворяется в минеральных кислотах
		ВаCrO ₄ Желтый осадок
		ВаHPO ₄
		Ва ₃ (PO ₄) ₂
		ВаC ₂ O ₄

Реактивы	Катионы		
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
H ₂ SO ₄ или (NH ₄) ₂ SO ₄ (насыщенный раствор)	CaSO ₄ Заметно растворяется в воде и в растворе (NH ₄) ₂ SO ₄ с образованием (NH ₄) ₂ [Ca(SO ₄) ₂]	SrSO ₄ Белые осадки, не растворяются в разб. кислотах, растворяются в конц. H ₂ SO ₄	BaSO ₄
CaSO ₄ (насыщенный раствор – гипсовая вода)	–	SrSO ₄	BaSO ₄
SrSO ₄ (насыщенный раствор)	–	–	BaSO ₄
*Родизонат натрия – Na ₂ C ₆ O ₆ (свежеприготовленный раствор)	**CaC ₆ O ₆ × Ca(OH) ₂ Фиолетовый осадок (в щелочном растворе), растворяется в HCl с обесцвечиванием	SrC ₆ O ₆ Красно-бурый осадок, растворяется в HCl с обесцвечиванием	BaC ₆ O ₆ Красно-бурый осадок, при действии HCl образуется гидрородизонат бария ярко-красного цвета
Окрашивание пламени	Кирпично-красный цвет	Карминово-красный цвет	Желто-зеленый цвет

* Реакцию рекомендуют выполнять методом бумажной хроматографии: на бумажный фильтр наносится капля раствора соответствующего катиона, 1–2 капли среды, затем капля раствора родизоната натрия. После появления окраски пятна наносят каплю раствора HCl.

** Реакции мешают ионы стронция и бария, поэтому при совместном присутствии катионов реакцию проводят иначе. Катионы переводят в сульфаты (с помощью реактивов H₂SO₄ или (NH₄)₂SO₄). В этих условиях родизонатом можно обнаружить катионы стронция, а подщелочив раствор, обнаруживают катионы кальция; ионы бария ни в том, ни в другом случае не определяются.

Контрольные вопросы

1. Проведите сравнительный анализ свойств сульфатов катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .
2. Будет ли выпадать осадок сульфата бария, если к пробе, содержащей $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ хлорида бария прилить 1 мл насыщенного раствора сульфата кальция, ($K_{\text{S Ca}_3\text{SO}_4} = 10^{-9,96}$)?
3. Поясните, как проводят капельную реакцию катионов III группы с родизонатом натрия? Запишите уравнения реакций.
4. С помощью какой реакции можно подтвердить наличие катионов Sr^{2+} и Ba^{2+} при их совместном присутствии?

Лабораторная работа 4 Качественные реакции катионов IV аналитической группы: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+}

Цель работы: изучить качественные реакции на катионы IV аналитической группы; освоить систематический анализ смеси катионов этой аналитической группы.

Задачи:

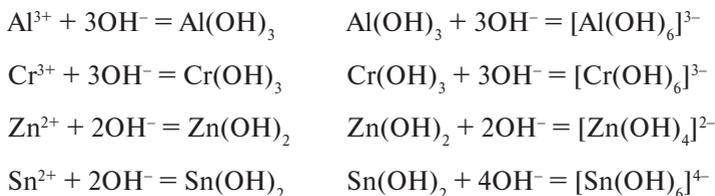
- 1) подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
- 2) выполнить качественные реакции катионов Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой (табл. 6);
- 3) провести анализ полученных результатов, сформулировать выводы и оформить отчет по работе (см. прил.);
- 4) вести записи в лабораторном журнале.

Реактивы: см. табл. 6.

Оборудование и материалы: пробирки, штативы, спиртовки, стаканы химические, стеклянные палочки, воронки, бумажные фильтры, платиновая (или нихромовая) проволока, плитка.

Общая характеристика катионов IV аналитической группы кисотно-основного метода

Катионы IV аналитической группы включают: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} , As^{5+} . Групповым реагентом на катионы этой группы является гидроксид натрия (обычно берут избыток) в присутствии пероксида водорода, который осаждает катионы в виде гидроксидов, растворимых в избытке реактива с образованием гидроксокомплексов:



Осадки гидроксидов катионов IV группы не растворяются в водном аммиаке, за исключением гидроксида цинка, который растворяется с образованием аммиачного комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

Открыть катионы алюминия можно капельным методом реакцией с ализарином. Открытию алюминия мешают катионы хрома, цинка, олова. Мешающие катионы можно перевести в малорастворимые соединения гексацианоферратом (II) калия. При подкислении смеси гидроксокомплексов до $pH \sim 4$ ($NH_4Cl_{тв}$) в осадок выпадают $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, таким образом их выделяют из смеси в систематическом анализе смеси катионов четвертой аналитической группы.

Присутствие олова (II) доказывают реакциями с солями ртути и солями висмута в щелочной среде. Ртуть и висмут при реакции с оловом (II) восстанавливаются до металлического состояния и выпадают в виде черных осадков.

Соединения Cr^{3+} обнаруживают в предварительном анализе, окисляя его пероксидом водорода до надхромовой кислоты. Эту реакцию осуществляют в предварительном анализе, присутствие других катионов в образце не мешают обнаружению Cr^{3+} . В случае наличия Sn^{2+} в анализируемом образце он будет окисляться до Sn^{4+} (в щелочной среде — SnO_3^{2+}).

Качественные реакции катионов этой группы, которые применяют в систематическом анализе, приведены в табл. 6.

Выводы

1. В IV группе присутствуют катионы, обладающие окислительно-восстановительными свойствами Sn^{2+} , Cr^{3+} . В присутствии пероксида водорода катионы Sn^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} окисляются соответственно до гексагидроксостаннат-ионов $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$, хромат-ионов CrO_4^{2-} , арсенат-ионов AsO_4^{3-} .
2. Соединения Cr^{3+} могут быть обнаружены в исследуемом образце реакцией окисления до надхромовой кислоты. Эта реакция проводится в предварительном анализе, так как присутствие других катионов не мешает обнаружению катиона Cr^{3+} .
3. Применение реакций катионов IV группы с органическими реагентами, в результате которых образуются комплексы с характерной окраской, «открытие» этих катионов упрощается.
4. Соли олова в водном растворе заметно гидролизуются; для проведения качественных реакций необходимо подкислять раствор, чтобы подавить гидролиз.
5. Окисление олова азотнокислым висмутом проходит в сильно щелочной среде, при этом в растворе образуется висмутат-ион (висмутат готовят в отдельной пробирке – водный раствор азотнокислого висмута подщелачивают и небольшое количество этого раствора добавляют к раствору соли олова).

В отчете уравнения реакций ионного обмена записываются в молекулярной и сокращенной ионной формах. Окислительно-восстановительные реакции оформляются с указанием окислителя и восстановителя и записью уравнения в молекулярной форме и уравнения полуреакций (электронного баланса).

Таблица 6

Качественные реакции катионов IV аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			Cr ³⁺
	Zn ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	
Щелочь (раствор) NaOH или KOH	Белый аморфный осадок гидроксида цинка Zn(OH) ₂ , растворимый в избытке щелочи – Zn(OH) ₂ + 2OH ⁻ = [Zn(OH) ₄] ²⁻ , в кислотах и в NH ₄ Cl	Белый осадок гидроксида алюминия Al(OH) ₃ , растворимый в избытке щелочи Al(OH) ₃ + 3OH ⁻ = [Al(OH) ₆] ³⁻ , кислотах, но не растворяется в аммиаке и NH ₄ Cl	Белый осадок гидроксида олова Sn(OH) ₂ , который растворяется в избытке щелочи Sn(OH) ₂ + 4OH ⁻ = [Sn(OH) ₆] ⁴⁻ и в кислотах	Серо-зеленый или сине-фиолетовый осадок гидроксида хрома Cr(OH) ₃ , который растворяется в избытке реагента Cr(OH) ₃ + 3OH ⁻ = [Cr(OH) ₆] ³⁻ , частично в аммиаке
Гидроксид аммония	Белый аморфный осадок гидроксида цинка, растворимый в избытке реагента с образованием бесцветного комплекса цинка	Белый осадок гидроксида алюминия, растворимый в избытке реагента, кислотах, но не растворяется в аммиаке и NH ₄ Cl	Белый осадок гидроксида олова, не растворимый в избытке реагента	Серо-зеленый или сине-фиолетовый осадок гидроксида хрома Cr(OH) ₃ , растворяется в избытке реагента, частично в аммиаке
Сульфид-ионы (NH ₄ OH + NH ₄ Cl + (NH ₄) ₂ S)	Белый осадок сульфида цинка ZnS, не растворимый в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах	Белый осадок гидроксида алюминия	Темно-коричневый осадок SnS, не растворимый в щелочах и избытке реагента	–
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Коричнево-желтый осадок Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ – в нейтральной или слабокислой среде	–	–	–

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Zn ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Cr ³⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆] (рН < 7)	Белый осадок Zn ₃ K ₂ [Fe(CN) ₆] ₂			
Дитизон* – C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S (дифенилтиокарбазон – хлороформный рас- твор)	Комплекс Zn ²⁺ красно- го цвета, который из водной фазы экстраги- руется хлороформом	–	–	–
Ализарин* – C ₁₄ H ₈ O ₄ (1, 2- диоксидантрахинон)	–	В аммиачной среде при кипячении раствора обра- зуется малорастворимый комплекс оранжево- красного цвета (ализарин – алюминиевый лак), не рас- творяется в уксусной кис- лоте	–	–
Алюминин* – C ₂ H ₁₁ O ₉ (NH ₄) ₃		В уксуснокислой или ам- миачной среде образуется комплекс ярко-красного цвета (алюминин – алю- миниевый лак)		
*8-оксихинолин в присутствии ацетата натрия	–	Зеленовато-желтый кри- сталлический осадок, рас- творимый в минеральных кислотах	–	–
Оксидители – пероксид водорода в щелочной среде				Cr ³⁺ окисляется до CrO ₄ ²⁻ , появляется желтая окраска в ще- лочной среде; в кислой среде переходит в Cr ₂ O ₇ ²⁻ , о чем свиде-

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов		
	Zn ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺
Пероксид водорода в кислой среде в присутствии экстрагента (амиловый спирт + диэтиловый эфир)			<p>С₁⁺</p> <p>появляется оранжевая окраска раствора. Образуется надхромовая кислота H₂CrO₆, которая неустойчива в воде; в присутствии экстрагента извлекается из водного раствора – органический слой окрашивается в интенсивно-синий цвет</p>
Соли висмута (III) в щелочной среде, реагентом является висмутат-ион			$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-} + \text{NaBiO}_2 \rightarrow \text{Bi} \downarrow + \text{Na}_2\text{SnO}_3$ <p>выпадает черный осадок металлического висмута (висмутат готовят в отдельной пробирке – водный раствор азотнокислого висмута подщелачивают, и небольшое количество этого раствора добавляют к раствору соли олова)</p>
Пламя горелки			Синее окрашивание

* При осуществлении реакций катионов с органическими реагентами необходимо соблюдать условия проведения этих реакций.

Контрольные вопросы

1. Проанализируйте отношение гидроксокомплексов катионов IV аналитической группы к аммиаку.
2. Рассчитайте, при какой величине pH разрушаются гидроксокомплексы катионов алюминия и олова?
3. Запишите уравнения реакций окисления Cr^{3+} до надхромовой кислоты.
4. Рассчитайте величину ЭДС окислительно-восстановительного процесса окисления Sn^{2+} висмутатом натрия.
5. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции Cr^{3+} пероксидом водорода в щелочной среде. Рассчитайте величину ЭДС процесса при pH 10.
6. Назовите, какие органические реагенты применяют для «открытия» катиона алюминия? Запишите уравнения реакций.
7. Укажите условия проведения реакции катиона цинка с дитизоном. Запишите уравнение реакции.

Лабораторная работа 5

Качественные реакции катионов V аналитической группы:



Цель работы: изучить качественные реакции на катионы V аналитической группы; освоить систематический анализ смеси катионов этой аналитической группы.

Задачи:

- 1) подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
- 2) выполнить качественные реакции катионов Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой (табл. 7);
- 3) провести анализ полученных результатов, сформулировать выводы и оформить отчет по работе (см. прил.);
- 4) вести записи в лабораторном журнале.

Реактивы: см. табл. 7.

Оборудование: пробирки; штативы; спиртовки; стаканы химические; стеклянные палочки; воронки; бумажные фильтры; никромовая проволока; плитка.

Общая характеристика катионов V аналитической группы кислотно-основного метода

Катионы V аналитической группы включают: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} . Групповым реагентом на катионы этой группы является гидроксид аммония, который осаждает их в виде гидроксидов, не растворимых в избытке реактива. Катионы V аналитической группы обладают склонностью к комплексообразованию и имеют переменную степень окисления (кроме магния). Гидроксиды катионов V группы, кроме гидроксида сурьмы (III), не обладают амфотерностью и не образуют растворимых аммиакатов. Катионы этой группы количественно осаждаются избытком КОН или NaOH, которые также могут быть групповым реагентом. При наличии соединений Bi^{3+} в условиях избытка щелочи в растворе может присутствовать висмутат-ион, который обнаруживают реакцией с Sn^{2+} (см. табл. 6).

Эта группа включает катионы, многие из которых могут быть открыты в предварительном анализе дробным методом в присутствии других катионов.

Катионы железа (II) открывают дробным методом с помощью реактива гексацианоферрата калия – $K_3[Fe(CN)_6]$, а катионы железа (III) – с помощью реактива гексацианоферрита калия $K_4[Fe(CN)_6]$, а также реакцией с тиоцианатом калия (KSCN) или аммония.

Катионы Mn^{2+} и Bi^{3+} обладают восстановительными и окислительными свойствами соответственно, участвуют в реакциях окисления-восстановления. В предварительных испытаниях «открывают» катионы марганца (II) реакцией с висмутатом натрия или нитратом висмута в азотной кислоте с образованием перманганат-иона (раствор окрашивается в малиновый цвет).

Катионы висмута восстанавливаются солями олова (II) в щелочной среде, образуется Bi^0 в виде тонкодисперсного черного осадка.

Окрашенными соединениями катионов V группы являются: хроматы (желтые), дихроматы (оранжевые), манганаты (зеленые), перманганаты (малиново-красные), гексацианоферраты (II) (желтые), гексацианоферриты (III) (красные), гексанитрокобальтаты (III) (желтые и красные). Окраску этих соединений обуславливают соответствующие анионы.

Катион Mg^{2+} не участвует в окислительно-восстановительных процессах и находится в виде гидроксида магния в осадке. В аммиачной среде ($NH_4OH + NH_4Cl$) магний переходит в раствор, так как образует растворимую соль $MgNH_4Cl_3$. Эту реакцию используют для отделения магния от осадка в систематическом анализе. Катионы магния легко обнаруживаются 8-оксихинолином, продукт реакции мало растворим в воде, выпадает в виде желто-зеленоватого осадка.

Наличие соединений магния в растворе доказывают либо реакцией с гидрофосфатом натрия, в результате которой образуется кристаллический осадок соли магнийаммонийфосфат, либо с 8-оксихинолином – выпадает желто-зеленоватый осадок – оксихинолинат магния.

Катионы сурьмы и мышьяка в учебном практикуме не рассматриваются. Проведение качественных реакций требует определенных условий, которые необходимо обязательно создавать для получения правильного результата.

В табл. 7 приведены качественные реакции катионов V группы, которые применяют в качественном анализе.

Качественные реакции катионов V аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
10%-ный водный раствор NH ₄ OH	Белый аморфный осадок гидроксида магния, растворимый в кислотах и солях аммония (NH ₄ Cl)	Белый осадок гидроксида марганца, растворимый в кислотах, окисляется кислородом воздуха с изменением окраски (Mn ⁴⁺)	Белый осадок гидроксида железа, растворимый в кислотах, окисляется кислородом воздуха, приобретает красно-бурый цвет	Красно-бурый осадок, растворимый в кислотах
Щелочи NaOH, KOH	Белый аморфный осадок гидроксида магния, растворимый в кислотах и солях аммония	Белый осадок гидроксида марганца, растворимый в кислотах, окисляется кислородом воздуха с изменением окраски (Mn ⁴⁺)	Белый осадок гидроксида железа, растворимый в кислотах, окисляется кислородом воздуха, приобретает красно-бурый цвет	Красно-бурый осадок гидроксида железа, растворимый в кислотах
K ₃ [Fe(CN) ₆] (pH < 7)			Осадок «турнбулева синь», не растворяется в кислотах	Белый осадок гидроксида висмута, растворимый в кислотах (соли висмута в водном растворе заметно гидролизуются)

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆] (pH < 7)				Fe ³⁺ Осадок «берлинская лазурь», не растворяется в кислотах
Окислитель PbO ₂ , NaBiO ₃ (соль висмута в щелочной среде) или Bi(NO ₃) ₃		При окислении Mn ²⁺ окисляется до MnO ₄ ⁻ , появляется малиновая окраска (реакция проводится при нагревании в присутствии HNO ₃)		
* Гидрофосфат натрия Na ₂ HPO ₄ (+ несколько капель HCl и NH ₄ OH)	Mg ²⁺ + Na ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH (NH ₄ Cl) = MgNH ₄ PO ₄ ↓ – выпадает медленно кристаллический белый осадок соли магний-аммоний-фосфата			
H ₂ S или Na ₂ S (NH ₄) ₂ S		Осадок MnS телесного цвета, растворим в кислотах	Черный осадок FeS, растворимый в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте	Черный осадок Fe ₂ S ₃ , растворим в минеральных кислотах
				Черно-коричневый осадок Bi ₂ S ₃ , не растворимый в минеральных кислотах за исключением HNO ₃

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Станнит натрия (калия) Na ₂ SnO ₂ в щелочной среде				Fe ³⁺
Диметилглиоксим (реактив Чугаева)			Внутрикомплексная соль карминового-красного цвета	
Роданид аммония (калия) NH ₄ SCN				Образуется роданид железа – соединение комплексного типа кроваво-красного цвета Fe(SCN) ₃
8-оксихинолин в присутствии NH ₄ OH + NH ₄ Cl				Реактив на VІ ³⁺
КJ				Черный осадок VІ ₃ , растворяется в избытке реагента с образованием желто-оранжевого раствора [VІ ₄] ⁻ , при нагревании – оранжевый осадок VІOJ

* Микрокристаллическую реакцию можно провести на часовом стекле, на которое в указанной последовательности наносят по 2–3 капли реактивы, а затем – реагент (Mg²⁺), слегка нагревая на крышке водяной бани. В зависимости от концентрации реагента образуются два типа кристаллов.

Выводы

1. Реакция окисления катиона марганца может быть проведена в предварительных испытаниях, «открывают» по реакции окисления Mn^{2+} до перманганат-иона MnO_4^- .
2. В предварительном анализе обнаружение катионов железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) осуществляют реакциями с реактивами $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при совместном присутствии образуется осадок не совсем чистой окраски, поэтому катион Fe^{3+} проверяется дополнительно с роданидом калия или аммония.
3. Катионы Bi^{3+} «открывают» в щелочном растворе, в котором он присутствует в виде висмутат-иона, восстановлением соединениями Sn^{2+} до Bi^0 .
4. Катионы магния, взаимодействуя в аммиачной среде с Na_2HPO_4 , образуют MgNH_4PO_4 — характерные кристаллы (реакция протекает медленно, для ускорения выпадения кристаллов необходимо стеклянной палочкой потереть о стенки пробирки или оставить на время до образования осадка).
5. Катионы магния могут быть обнаружены реакцией с 8-оксихинолином. Но следует учитывать присутствие других катионов, с которыми реагент взаимодействует, что мешает определению магния.

В отчете уравнения реакций ионного обмена записываются в молекулярной и сокращенной ионной формах. Окислительно-восстановительные процессы оформляются с указанием окислителя и восстановителя и записью уравнения в молекулярной форме и электронного баланса.

Контрольные вопросы

1. Укажите, какую величину рН необходимо создать для осаждения катионов V группы 25%-ым аммиаком, если $K_{\text{SMg}(\text{OH})_2} = 10^{-10,74}$, $K_{\text{SFe}(\text{OH})_3} = 10^{-37,4}$?
2. Запишите уравнение реакции «открытия» Bi^{3+} , составьте окислительно-восстановительную схему этого процесса.
3. Объясните, при каких условиях образуется соль MgNH_4PO_4 ? Запишите уравнение реакции.

4. Укажите, какие реакции можно считать реакциями «открытия» катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} ?
5. Рассчитайте равновесную концентрацию Fe^{3+} в 0,001М водном растворе $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
6. Рассчитайте равновесную концентрацию Fe^{2+} в 0,001М водном растворе $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. ($K_{\text{S}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 10^{35}$).
7. Объясните, почему осадок BiI_3 растворяется при добавлении избытка реагента KJ ?

Лабораторная работа 6 **Качественные реакции катионов VI аналитической группы: Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}**

Цель работы: изучить качественные реакции на катионы VI аналитической группы; освоить методику разделения смеси катионов этой аналитической группы.

Задачи:

- 1) подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
- 2) выполнить качественные реакции катионов: + с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой (табл. 8);
- 3) провести анализ полученных результатов, сформулировать выводы и оформить отчет по работе (см. прил.);
- 4) вести записи в лабораторном журнале.

Реактивы: см. табл. 8.

Оборудование: пробирки; штативы; спиртовки; стаканы химические; стеклянные палочки; воронки; бумажные фильтры; никромовая проволока; плитка.

Общая характеристика катионов VI аналитической группы: Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}

Катионы VI аналитической группы: Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} характеризуются способностью к комплексообразованию. Групповым реагентом на катионы этой группы катионов является гидрок-

сид аммония, взятый в избытке. Образующиеся аммиакаты растворимы в воде, имеют характерную окраску. Растворы аммиакатов довольно устойчивы, за исключением аммиаката кобальта (II), который под влиянием кислорода воздуха переходит в аммиакат кобальта (III), имеющий вишнево-красный цвет.

Гидроксиды калия и натрия образуют с растворами, содержащими катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , аморфные осадки гидроксидов, с катионами Hg^{2+} – оксид, с катионами Co^{2+} – основные соли. Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) и в избытке аммиака, кроме соединений ртути (II), которые растворяются в 25%-ном растворе аммиака лишь при добавлении солей аммония. Образование аммиакатов кобальта происходит при нагревании и добавлении к раствору хлорида аммония. В присутствии окислителей реакция протекает мгновенно. Процедуру осаждения катионов VI аналитической группы с последующим растворением в растворе аммиака проводят при разделении катионов V и VI групп.

Восстановители легко восстанавливают медь (II), до Cu^+ или Cu^0 . Эти реакции применяют в систематическом анализе. Например: $\text{Cu}^{2+} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S} + \dots$ $\text{Cu}^{2+} + \text{J}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{J} + \text{J}_2$; реакции могут быть применены как для обнаружения катионов меди, так и для отделения меди от остальных катионов VI группы.

Сероводород из нейтральных растворов осаждает все катионы VI группы в виде сульфидов. Сульфиды меди, ртути (II), никеля и кобальта окрашены в черный цвет. Сульфид кадмия имеет желтую окраску. В табл. 8 приведены реактивы, которые используют при изучении качественных реакций. Охарактеризованы продукты некоторых качественных реакций катионов VI аналитической группы, которые применяют в систематическом анализе.

Растворы солей меди, никеля окрашены, кадмия и ртути – бесцветны.

В табл. 8 приведены качественные реакции катионов VI группы, которые применяют в систематическом качественном анализе.

Действие некоторых реагентов на катионы VI аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов					*Hg ²⁺
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺		
25%-ный раствор NH ₄ OH (избыток)	Аммиакат меди, имеет сине-фиолетовую окраску Cu[(NH ₃) ₄] ²⁺	Аммиакат кобальта (II) переходит в аммиакат (III) Co[(NH ₃) ₆] (вишнево-красный цвет)	Аммиакат кадмия Cd[(NH ₃) ₄]	Аммиакат никеля Ni[(NH ₃) ₆] – образуется комплекс темного зеленого цвета, кристаллизуется из конц. растворов		Аммиакат ртути Hg[(NH ₃) ₄]
Раствор NH ₄ OH (в эквивалентном количестве)	Осадок соли, содержащей катион (CuOH) ⁺ (соли зеленого цвета)	Розовый осадок соли, содержащей катион (CoOH) ⁺	Образуется гидроксид кадмия Cd(OH) ₂	Осадок соли, содержащей катион (NiOH) ⁺		Осадок соли, содержащей катион (NH ₂ Hg) ⁺
Na ₂ S ₂ O ₃	Осадок смеси Cu ₂ S и S					Черный осадок HgS, не растворим в разб. HNO ₃
K ₄ [Fe(CN) ₆] (pH < 7)	Красно-бурый осадок Cu ₂ Fe(CN) ₆ , растворим в аммиаке	Зеленоватый осадок Co ₂ [Fe(CN) ₆] ₃		Зеленоватый осадок Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂		
Металлическое железо, медь	Железо восстанавливает Cu ²⁺ до свободного металла					Медь восстанавливает Hg ²⁺ до металлической ртути

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Дитизон ($\text{pH} = 1-2$)	Внутрикомплексное соединение красного-фиолетового цвета, экстрагируемое CHCl_3		Красное внутрикомплексное соединение ($\text{pH} > 6,5$), экстрагируемое CHCl_3	Внутрикомплексное соединение оранжевого цвета, экстрагируемое CHCl_3
H_2S или Na_2S	Черный осадок CuS	Черный осадок CoS , не растворяется в разбавленной HCl	Желтый осадок CdS , растворим в конц. HCl и HNO_3	Черный осадок HgS
Na_2HPO_4	Голубой осадок $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	Фиолетовый осадок $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	Белый осадок $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	Белый осадок HgHPO_4
Диметилглиоксим	Комплексное соединение оранжево-желтого цвета	Комплексное соединение коричнево-красного цвета		В аммиачной среде ало-красный осадок, диметилглиоксимат никеля
8-оксихинолин В присутствии $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	Комплексное соединение светлого зеленого цвета (цвет молодой травы)	Комплексное соединение синего цвета	Комплексное соединение желтого цвета	Комплексное соединение оранжевого цвета

* Качественные реакции в учебном практикуме не выполняются, они могут быть применены в случае крайней необходимости (научная работа и т. п.).

Выводы

1. В качестве группового реагента катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} принято считать 25%-ный раствор аммиака, который уводит в раствор аммиакаты этой группы катионов из осадка гидроксидов катионов других групп.
2. После отделения катионов меди от всех остальных катионов VI аналитической группы обнаружение Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} осуществляют дробным методом.
3. При проведении реакций обнаружения Co^{2+} следует учитывать способность катиона окисляться кислородом воздуха и другими окислителями, применяемыми в систематическом анализе, до Co^{3+} .
4. Реакция катионов Cd^{2+} с сульфидами (Na_2S) проводится в кислой среде ($\text{pH} < 1$).
5. Для обнаружения катионов Ni^{2+} проводят реакцию в аммиачной среде с диметилглиоксимом (реактив Чугаева), которая сопровождается образованием комплексного соединения ярко-красного цвета.
6. Практически все рассматриваемые катионы VI аналитической группы взаимодействуют с 8-оксихинолином в присутствии аммиачного буферного раствора, образуя устойчивые хелаты.

В отчете уравнения реакций ионного обмена записываются в молекулярной и сокращенной ионной формах. Окислительно-восстановительные процессы оформляются с указанием окислителя и восстановителя и записью уравнения в молекулярной форме и электронного баланса.

Контрольные вопросы

1. Рассмотрите взаимодействие гидроксидов катионов VI группы с раствором аммиака. Представьте уравнения реакций.
2. Какой реакцией можно удалить из раствора аммиакатов катион меди?
3. Назовите органические реагенты, которые применяют для обнаружения некоторых катионов VI аналитической группы.

4. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал процесса восстановления катиона меди йодистым калием, если $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,170 \text{ В}$, а $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = -536 \text{ В}$. Запишите уравнение реакции.
5. Рассмотрите взаимодействие аммиака катиона кадмия с дитионом. ($K_{\text{y}(\text{CdNH}_3)} = 10^{-7,12}$; $K = 10^{-26}$).
6. Что представляет собой реактив Чугаева, с какими катионами VI аналитической группы он образует хелаты? Запишите уравнения реакций.

2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

Лабораторная работа 7 (контрольная работа 1) Систематический анализ смеси катионов I, II, III аналитических групп

Цель работы: разработать стратегию систематического анализа смеси катионов I, II, III аналитических групп по кислотно-основной классификации и выполнить экспериментальную задачу.

Задачи:

- 1) используя экспериментальные данные и данные из литературных источников, составить логическую схему проведения систематического анализа;
- 2) исследуемый образец подготовить для анализа – получить представительную пробу, провести осмотр образца, выявить растворимость в воде, в растворах кислот, щелочей;
- 3) провести предварительные испытания на катионы;
- 4) выполнить экспериментальную часть в соответствии с разработанной схемой систематического анализа;
- 5) составить отчет (см. прил.).

Анализ образца включает несколько стадий:

- осмотр образца; усреднение состава образца (для твердых образцов);
- отбор пробы;
- проведение предварительных испытаний;
- выполнение экспериментальной части систематического анализа.

Предварительные испытания позволяют установить присутствие некоторых компонентов с помощью селективных реакций при совместном присутствии с другими катионами и обнаружение которых затруднено при выполнении систематического анализа.

Предварительные испытания образца

К предварительным испытаниям относятся следующие процедуры:

- окрашивание пламени летучими соединениями некоторых элементов;
- растворимость образца в воде, в минеральных кислотах и щелочах и органических растворителях (этанол, ацетон, бензол и т. п.);
- качественные реакции, которые характерны для индивидуального катиона дробным методом (в отдельной пробе), при этом присутствующие другие катионы не влияют на внешний эффект проводимой реакции.

В табл. 9 приведены данные предварительных испытаний на катионы I, II, III аналитических групп.

После предварительных испытаний проводят систематический анализ. Ход анализа зависит от принятой классификации катионов. В данном методическом руководстве предлагается принять кислотно-основную классификацию катионов (табл. 1).

Таблица 9

Предварительные испытания на катионы I, II, III аналитических групп

Катион	Химическая реакция	Аналитический эффект
NH_4^+	К нескольким каплям раствора соли (к нескольким кристалликам сухой соли) прибавляют 0,5 мл 2N раствора NaOH, смесь нагревают (1)	Выделение газа с характерным запахом
NH_4^+	К нескольким каплям полученного раствора (1) добавляют 3–5 капель реактива Несслера	Раствор окрашивается в желто-бурый цвет
* $[\text{Hg}_2]^{2+}$	Восстановление на медной пластине до металлической ртути	Поверхность становится зеркальной
** K^+	Реакция окрашивания пламени	Фиолетовая окраска
** Na^+	Реакция окрашивания пламени	Желтая окраска
** Ca^{2+}	Реакция окрашивания пламени	Кирпично-красная окраска

Катион	Химическая реакция	Аналитический эффект
**Sr ²⁺	Реакция окрашивания пламени	Карминово-красная окраска
**Ba ²⁺	Реакция окрашивания пламени	Желто-зеленая окраска

* В рамках учебного практикума качественные реакции для катиона [Hg₂]²⁺ не выполняются.

** Следует учитывать, что при совместном присутствии солей этих катионов получить «чистые окраски» пламени не удастся.

Систематический анализ образца, содержащего соединения катионов I, II, III аналитических групп

Для успешного проведения систематического анализа разрабатывается логическая схема (стратегия) анализа с учетом полученных результатов в предварительном анализе.

Систематический анализ смеси катионов осуществляется путем разделения катионов на аналитические группы с помощью групповых реагентов, а затем в каждой группе «открывают» катион той или иной качественной реакцией. При получении осадка его уплотняют на центрифуге, раствор аккуратно декантируют в другую пробирку. Полученный осадок промывают дважды дистиллированной водой и оставляют для последующих испытаний. Так поступают при осаждении катионов II аналитической группы, при этом хлориды серебра и свинца «уходят» в осадок, а катионы I, III остаются в растворе. Далее с помощью группового реагента отделяют катионы третьей группы от первой. Получаемые осадки и растворы обязательно должны быть промаркированы в соответствии с записями в лабораторном журнале.

Предлагаемая схема разделения катионов на аналитические группы и их обнаружение приведена в табл. 10.

Студенту выдается образец для исследования, представляющий собой смесь солей некоторых катионов I, II, III аналитических групп (4–5) индивидуальных соединений. Задача студента – осуществить в полном объеме систематический анализ образца с целью обнаружения в нем присутствующих катионов по способу кислотно-основной классификации. По окончании экспериментальной части студент

представляет результаты анализа образца и записи хода анализа в рабочем журнале. При положительном результате исследований оформляется отчет в соответствии с общими требованиями, которым должен соответствовать отчет по индивидуальному заданию.

Таблица 10

Схема разделения смеси катионов I, II, III групп на аналитические группы кислотно-основным методом и установления качественного состава образца

К аликвоте анализируемого раствора прибавляют 1,5-кратный объем 2N раствора H_2SO_4 , перемешивают и отделяют (центрифугируют) осадок 1 от раствора 1	
Осадок 1: хлориды катионов II группы. Обрабатывают горячей водой, центрифугируют, получают осадок 3 и раствор 3	*Раствор 1: катионы III, I групп. К раствору прибавляют равный объем 4M раствора H_2SO_4 и центрифугируют (осадок 2 и раствор 2)
Раствор 3: раствор соли $PbCl_2$; проводят реакцию с KJ (реакция «золотого дождя»)	Раствор 2: катионы I группы. Если в пробе присутствует катион аммония, его удалят при кипячении со щелочью или маскируют формальдегидом. После чего открывают K^+ реакцией с $Na_3[Co(NO_2)_6]$
Осадок 3: хлориды серебра и ртути. Прибавляют к осадку концентрированный раствор аммиака, образуется раствор 4 и черный осадок ртути и ее оксид (осадок не исследуется)	Осадок 2: сульфаты Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} переносят в фарфоровую чашку, добавляют 10 мл 4N раствора Na_2CO_3 и кипятят 10 мин. После охлаждения добавляют 25 мл воды, перемешивают и фильтруют. Раствор 3: катионы III, I группы. К раствору прибавляют равный объем Na_2CO_3 , нагревают и фильтруют (осадок 5 и раствор 5, который не анализируется)
Раствор 4: нейтрализуется азотной кислотой по фенолфталеину, аммиакат серебра разрушается — появление белой мути указывает на присутствие ионов серебра; или серебро определяется реакцией с иодидом калия	Осадок 5: карбонаты Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} промывают горячей водой и растворяют в нескольких каплях 2N раствора CH_3COOH ; аликвоту раствора (1–2 капли) смешивают с равным объемом гипсовой воды и наблюдают за выпадением осадка (табл. 3). Если осадок не образуется, то ионы бария отсутствуют

*Раствор 1 и осадок 2 могут содержать Pb^{2+} , который существенно не влияет на ход анализа.

К аликвоте анализируемого раствора прибавляют 1,5-кратный объем 2N раствора H_2SO_4 , перемешивают и отделяют (центрифугируют) осадок 1 от раствора 1	
Осадок 1: Ba^{2+} . Не исследуется	Раствор 1: Ca^{2+} , Sr^{2+} . Прибавляют 2–5 капель насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$, нагревают до кипения и фильтруют (осадок 2 и раствор 2)
Осадок 2: Sr^{2+} . Белый осадок $SrSO_4$ промывают 3–4 раза кипящей водой, заливают 4 мл насыщенного раствора Na_2CO_3 , кипятят 5 мин и фильтруют. Повторяют обработку полученного осадка. Промытый осадок растворяют в минимальном количестве 2N раствора CH_3COOH и открывают стронций реакцией с родизонатом натрия	Раствор 2: Ca^{2+} . В растворе открывают кальций по реакции с родизонатом натрия

Лабораторная работа 8 (контрольная работа 2) Систематический анализ смеси катионов IV, V, VI аналитических групп

Цель работы: освоить методику систематического анализа смеси катионов IV, V, VI аналитических групп.

Задачи:

- 1) провести осмотр пробы для сбора первичной информации о составе образца;
- 2) выполнить предварительные испытания на ионы, обнаружению которых не мешают присутствующие в пробе катионы;
- 3) составить схему разделения и обнаружения катионов;
- 4) провести последовательное разделение и открытие катионов IV, V, VI аналитических групп, присутствующих в выданном образце.

При осмотре анализируемого образца обращают внимание на цвет раствора и определяют универсальной индикаторной бумагой pH. По цвету раствора можно говорить о возможном присутствии или отсутствии катионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Низкое значение pH раствора может быть обусловлено присутствием сильно ги-

дрозизирующих солей висмута, ртути, железа. Если величина рН заметно не изменяется после осторожной нейтрализации, то можно предположить, что могут присутствовать какие-либо из этих катионов. Если анализируемый раствор имеет щелочную реакцию, то могут присутствовать $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Сурьма и олово в этом случае могут находиться в виде анионов соответствующих кислот.

Предварительные испытания

Систематический анализ начинают с предварительного анализа дробным способом. В табл. 11 приведены реакции предварительных испытаний.

Таблица 11

Реакции предварительных испытаний катионов IV, V, VI аналитических групп

Катион	Химическая реакция	Аналитический эффект реакции
Fe^{2+}	К 3–5 каплям анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли 2N HCl и 1 каплю раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Выпадает темно-синий осадок турбулентной сини
Fe^{3+}	К нескольким каплям прибавляют 1–2 капли 2N HCl и 1 каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Выпадает синий осадок берлинской лазури
Mn^{2+}	К раствору анализируемого вещества прибавляют несколько капель 2N раствора HNO_3 , добавляют 0,5 мл конц. H_2O_2 и нагревают	Раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет в результате образования MnO_4^- -иона
$\text{Cr}^{3+}(\text{CrO}_4^{2-})$ (см. табл. 6)	К анализируемому раствору прибавляют несколько капель конц. H_2O_2 , затем приливают экстрагента (амиловый спирт + диэтиловый эфир) и 3–4 капли H_2SO_4	Образуется H_2CrO_6 – надхромовая кислота, которая неустойчива в воде; в присутствии экстрагента из водного раствора – органический слой окрашивается в интенсивный синий цвет

В отдельных порциях раствора обнаруживают ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} .

Систематический анализ

Систематический анализ выполняется в строгой последовательности в соответствии с разработанной схемой. Примерный план приведен ниже.

Отделение катионов IV группы от катионов V и VI групп

15–20 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют несколько капель H_2O_2 для окисления ионов марганца (II) и ионов сурьмы (III), затем избыточное количество 2N раствора гидроксида натрия (до щелочной реакции), нагревают в течение 3–5 минут и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. Полученную смесь центрифугируют, получают осадок 1 и раствор 1.

Осадок 1

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2MnO_3 , $\text{Co}(\text{OH})_3$,
 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HgO ,
 $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Раствор 1

AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , CrO_4^{2-} – ионы

Отделение ионов Al^{+3} и Sn (IV) в виде гидроксидов

К **раствору 1** добавляют небольшими порциями кристаллический NH_4Cl и упаривают раствор до небольшого объема. Центрифугируют полученную смесь и получают осадок 2 и раствор 2.

Осадок 2

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$

Раствор 2

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-}

Обнаружение ионов алюминия и олова (IV)

Осадок 2 обрабатывают 2N раствором HCl . Полученный раствор, содержащий ионы Al^{+3} и $[\text{SnCl}_6]^{-2}$, делят на две части и в одной из них обнаруживают ионы алюминия, в другой – олова.

Обнаружение ионов алюминия

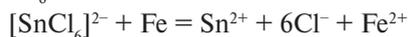
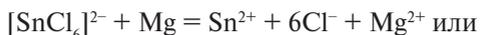
К 5–7 каплям испытуемого раствора добавляют 3–5 капель 2N CH_3COOH , и 5–7 капель алюминона. Смесь осторожно нагре-

вают, перемешивают и добавляют раствор аммиака до щелочной реакции, а затем 4 капли 2N раствора карбоната аммония. Выпадает красный осадок или появляется красная окраска.

Алюминий можно обнаружить с помощью 8-оксихинолина (условия проведения реакции (см. качественные реакции, табл. 6).

Обнаружение олова (IV)

Металлический магний и металлическое железо восстанавливают олово (IV) до Sn (II):



Реакции протекают в кислой среде. Образовавшиеся в результате восстановления ионы Sn^{2+} обнаруживают реакцией восстановления висмутат-иона в щелочной среде до свободного висмута (черный осадок).

Обнаружение ионов Zn^{2+}

Раствор 2 нагревают с концентрированным раствором Na_2CO_3 до полного удаления аммиака. Полученную смесь центрифугируют, получают осадок 3 и раствор 3.

Осадок 3



Раствор 3



Осадок 3 обрабатывают 2N раствором HCl , в полученном растворе «открывают» цинк реакцией с дитизоном или какой-либо другой качественной реакцией (условия проведения реакций: см. качественные реакции на ионы цинка, табл. 6).

Обнаружение иона CrO_4^{2-}

Желтая окраска **раствора 3** указывает на присутствие CrO_4^{2-} . Подтвердить это можно реакцией образования надхромовой кислоты: добавляют к исследуемому раствору 6N раствора серной кислоты до кислой реакции, затем несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода и эфира. Смесь осторожно встряхивают, образующаяся надхромовая кислота переходит в слой эфира, появление синей окраски эфира подтверждает присутствие хрома.

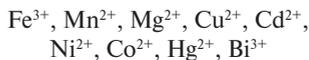
Обнаружение и отделение ионов сурьмы (V)

Осадок 1 обрабатывают при слабом нагревании небольшим количеством 2N раствора азотной кислоты в присутствии 3%-ного раствора пероксида водорода. Смесь центрифугируют, получают осадок 4 и раствор 4.

Осадок 4



Раствор 4

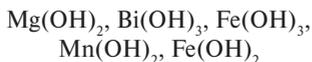


Осадок 4 обрабатывают сероводородной водой, вследствие образования Sb_2S_3 осадок окрашивается в оранжево-красный цвет.

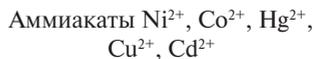
Отделение катионов V группы от катионов IV группы

К **раствору 4** добавляют при нагревании концентрированный раствор NH_4OH , смесь центрифугируют, получают осадок 5 и раствор 5.

Осадок 5



Раствор 5



Отделение и обнаружение ионов Mg^{2+}

К **осадку 5** добавляют 2N раствор NH_4Cl (для растворения гидроксида магния) и 3%-ный раствор H_2O_2 (для окисления ионов марганца). Полученную смесь центрифугируют, отделяют **раствор 6** от **осадка 6**.

Осадок 6



Раствор 6

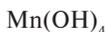


В **растворе 6** обнаруживают ионы магния гидрофосфатом натрия в присутствии аммиака и хлорида аммония.

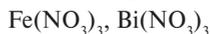
Отделение и обнаружение ионов Mn (VII)

Осадок 6 обрабатывают 2N раствором HNO_3 . Смесь центрифугируют, получают осадок 7 и раствор 7.

Осадок 7



Раствор 7



Осадок 7 промывают дистиллированной водой и обрабатывают при нагревании 3N раствором HNO_3 и концентрированным раствором H_2O_2 . К полученному раствору добавляют 1–2 крупинки висмута натрия. В присутствии Mn(VII) раствор приобретает фиолетово-розовую окраску вследствие образования MnO_4^- .

Обнаружение Bi^{3+}

К **раствору 7** добавляют 2N раствора NH_4OH до появления осадка BiOCl , затем добавляют несколько капель 2N раствора HCl и кипятят. Затем смесь центрифугируют, получают осадок 8 и раствор 8.

Осадок 8
 BiOCl

Раствор 8
(не исследуется)

Осадок 8 обрабатывают раствором станнита натрия. Осадок чернеет вследствие образования металлического висмута.

Разрушение аммиакатов катионов VI группы и отделение ионов Cu^{2+} , Hg^{2+}

К **раствору 5** добавляют до кислой реакции 2N раствор H_2SO_4 , затем при нагревании добавляют концентрированный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 9
 Cu_2S , HgS , S

Раствор 9
 NiSO_4 , CdSO_4 , CoSO_4

Отделение и обнаружение ионов Cu^{2+}

Осадок 9 обрабатывают при нагревании 2N раствором HNO_3 , смесь центрифугируют, получают **осадок 10** и **раствор 10**.

Осадок 10
 HgS (не исследуется)

Раствор 10
 Cu^{2+}

В растворе 10 открывают ионы Cu^{2+} реакцией с раствором аммиака по синему окрашиванию раствора вследствие образования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Обнаружение ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}

Раствор 9 делят на три части. В одной из них открывают кобальт реакцией с NH_4SCN или KSCN . Во второй аликвоте открывают никель реакцией с диметилглиоксимом, а в третьей – при $\text{pH} = 0,5$ осаждают желтый осадок CdS сероводородом.

Лабораторная работа 9 (контрольная работа 3) Систематический анализ образца, содержащего некоторые катионы I–VI аналитических групп по кислотно-основной классификации

Цель работы: применить знания качественных реакций катионов аналитических групп и методологию проведения систематического анализа смеси катионов, выполняя контрольное задание.

Задачи:

- 1) подготовить образец к анализу;
- 2) составить схему систематического анализа;
- 3) выполнить предварительные испытания;
- 4) провести систематический анализ согласно составленной схеме;
- 5) сформулировать выводы и оформить отчет по работе (см. прил.).

Для выполнения контрольной работы каждому студенту выдается индивидуальный образец, содержащий катионы I–VI аналитических групп (5–8 катионов по усмотрению преподавателя). Принимая во внимание принцип проведения анализа смесей (лабораторные работы 7–8), студент составляет план экспериментальной работы, который заносится в лабораторный журнал, согласовывает его с преподавателем.

Если у студента возникают затруднения в составлении плана работы и выполнении экспериментальной части, можно воспользоваться общей методикой систематического анализа катионов по кислотно-основной классификации.

Экспериментальная часть (примерный план)

1. Осмотр образца

При осмотре образца (твердый) обратите внимание на окраску образца и его составляющих. Отсутствие окраски свидетельствует об отсутствии ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Если при растворении образца в воде наблюдается явный гидролиз (появление хлопьевидного осадка), следовательно, в образце могут присутствовать катионы Sn^{2+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} .

2. Предварительный анализ

В отдельной порции раствора определяют наличие второй группы катионов (Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+}) – при добавлении раствора HCl должен выпадать осадок.

В отдельной порции раствора определяют наличие третьей группы катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) – при добавлении раствора H_2SO_4 должен выпадать белый осадок.

Наличие в образце Sn^{2+} обнаруживают в отдельной порции образца реакцией с висмутатом натрия: к небольшой порции сухого образца прилить раствор NaOH в избытке, хорошо перемешать и добавить несколько капель приготовленного раствора висмутата натрия (несколько крупинок соли висмута растворить в растворе щелочи) – появление черного осадка указывает на наличие двухвалентного олова.

Наличие в образце Bi^{3+} обнаруживают в отдельной порции образца реакцией с станитом натрия: к небольшой порции сухого образца прилить раствор NaOH в избытке, хорошо перемешать и добавить несколько капель приготовленного раствора станита натрия (несколько крупинок соли Sn^{2+} растворить в растворе щелочи) – появление черного осадка указывает на наличие катионов висмута (Bi^{3+}).

Обнаружение ионов NH_4^+ осуществляют в отдельной порции образца реакцией с NaOH при нагревании, по выделению газообразного аммиака, наличие которого обнаруживают известными способами.

«Открытие» катионов Fe^{2+} осуществляют в отдельной порции раствора с помощью качественной реакции с гексацианоферратом калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) в кислой среде. Образование осадка «турнбулевой сини» свидетельствует о присутствии Fe^{2+} в объекте.

«Открытие» катионов Fe^{3+} проводят в отдельной пробе с помощью качественной реакции с гексацианоферритом калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Образование осадка «берлинской лазури» свидетельствует о присутствии Fe^{3+} . Реакция дает хорошие результаты в кислой среде (pH меньше 3).

«Открытие» Cr^{3+} проводят в отдельной порции раствора путем окисления иона Cr^{3+} в CrO_4^{2-} при действии пероксида водорода

в щелочной среде и последующее превращение CrO_4^{2-} в надхромовую кислоту H_2CrO_6 . Образующийся в первой части опыта желтый раствор переносят в чистую пробирку, добавляют по каплям раствор кислоты до оранжевой окраски, затем приливают небольшое количество смеси эфира с изоамиловым спиртом, затем добавляют 2–3 капли пероксида водорода и перемешивают. Появление интенсивно синей окраски органического слоя указывает на образование надхромовой кислоты, т. е. свидетельствует о присутствии иона хрома в образце.

«Открытие» Mn^{2+} проводят в отдельной порции раствора образца, используя реакцию окисления Mn^{2+} до MnO_4^- . Реакцию осуществляют следующим образом: в пробирку берут немного диоксида свинца PbO_2 , приливают несколько капель азотной кислоты и нагревают; затем приливают несколько капель раствора образца (раствор должен быть разбавлен) и перемешивают. Появление малиновой окраски указывает на присутствие ионов MnO_4^- , следовательно, в исходном образце есть Mn^{2+} . Затем составляют схему систематического анализа образца с учетом полученной информации при осмотре образца и предварительных испытаний. Ниже приведен примерный ход анализа по разработанной схеме.

3. Отделение катионов II аналитической группы

Анализируемый раствор (0,5–1 мл) помещают в пробирку, добавляют по каплям 6М HCl , хорошо перемешивают, если через 5–10 минут выпадает осадок, то его отделяют центрифугированием. Осадок промывают дистиллированной водой с добавлением нескольких капель 6М HCl , получают:

Осадок 1
 AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2

Раствор 1
Катионы I, III, IV, V, VI групп

4. «Открытие» ионов Pb^{2+}

К осадку 1 добавляют дистиллированную воду и нагревают до кипения, при этом PbCl_2 растворяется. Порцию горячего раствора переносят в чистую пробирку и проводят реакцию «золотого дождя»: к раствору приливают 3–5 капель раствора KJ , в присутствии ионов свинца выпадает желтый осадок (раствор декантируют, осадок промывают дистиллированной водой), к которому добавляют волны и несколько капель уксусной кислоты и нагревают до раство-

рения осадка. При быстром охлаждении полученного раствора образуются золотистые блестящие кристаллы иодида свинца.

Осадок 1 отмывают от PbCl_2 горячей водой, затем обрабатывают 25%-ным раствором аммиака и хорошо перемешивают смесь; при наличии ионов ртути осадок моментально чернеет.



В растворе 2 обнаруживают ионы серебра, подкислив раствор азотной кислотой и проведя какую-либо характерную реакцию на Ag^+ . Осадок 2 не анализируется.

5. Отделение катионов III аналитической группы

К раствору 1 добавляют при нагревании 1М раствор H_2SO_4 , охлаждают и центрифугируют, получают:



6. Превращение сульфатов $\text{CaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{BaSO}_4$ в карбонаты CaCO_3

$\text{SrCO}_3, \text{BaCO}_3$, при наличии ионов свинца в образце, предварительно осадок 3, обрабатывают 30%-ным раствором ацетата натрия или аммония, нагревают до кипения и центрифугируют; раствор не анализируют; к осадку добавляют насыщенный раствор Na_2CO_3 и кипятят полученную смесь, затем осадок центрифугируют, промывают дважды водой; либо осадок 3 переносят в фарфоровую чашку, обрабатывают насыщенным раствором Na_2CO_3 , выпаривают раствор, а остаток промывают дистиллированной водой. Полученные карбонаты обрабатывают 2М раствором уксусной кислоты – получают раствор 4.

7. Обнаружение и отделение ионов бария

К нескольким каплям раствора 4 добавляют CH_3COONa и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (раствор должен быть желтым). Образование желтого осадка BaCrO_4 указывает на присутствие ионов бария в образце. Если осадок образовался, то ко всему раствору 4 добавляют CH_3COONa до $\text{pH} = 5-6$, затем по каплям – раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до тех пор, пока раствор не окрасится в оранжево-желтый цвет. Осадок отделяют центрифугированием (не исследуется), получают раствор 5.

Раствор 5

Ионы Sr^{2+} , Ca^{2+} и избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

От избытка $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ освобождают раствор следующим образом: к раствору добавляют Na_2CO_3 (тв.) до pH меньше 10, смесь нагревают почти до кипения и при наличии ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} образуется осадок, который отделяют центрифугированием.

Осадок 4
 CaCO_3 , SrCO_3

Раствор
Раствор не исследуется

8. Отделение ионов Sr^{2+} и их обнаружение

Осадок 4 растворяют в нескольких каплях 2М CH_3COOH , и если раствор не совсем прозрачен, осадок (муть) отделяют центрифугированием и отбрасывают, получают раствор 5.

К 2–3 каплям раствора 5 добавляют 3–4 капли насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нагревают до кипения. Появление осадка (SrSO_4) (мути) будет свидетельствовать о наличии в растворе ионов стронция. Если ионы Sr^{2+} присутствуют, то ко всему раствору прибавляют избыток $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и несколько капель NH_4OH , смесь нагревают, получают:

Осадок 5
 SrSO_4 (не исследуется)

Раствор 6
ионы Ca^{2+}

9. Обнаружение ионов Ca^{2+}

В растворе 6 ионы Ca^{2+} обнаруживают по капельной реакции с родизонатом натрия. На фильтровальную бумагу наносят 1–2 капли раствора 6, затем наносят на пятно 2–3 капли раствора щелочи и обрабатывают полученную на бумаге гидроокись кальция свежеприготовленным раствором родизоната натрия ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$). В присутствии ионов кальция в растворе появляется фиолетовое пятно на бумаге, которое исчезает при нанесении на него раствора HCl . (Можно провести какую-либо другую качественную реакцию на ионы Ca^{2+} .)

10. Отделение катионов IV–VI групп

Раствор 3 делят на две части. К одной части раствора добавляют по каплям концентрированный раствор NH_4OH до слабощелочной реакции. Образуется осадок, который отделяют центрифугированием.

Осадок 6

Гидроксиды, основные соли, карбонаты катионов IV–VI групп

Раствор 7

Катионы I группы

11. Обнаружение ионов Na^+ , K^+

Раствор 8 делят на две части. К одной из них добавляют 1М раствор Na_2CO_3 и кипятят до полного удаления солей аммония. Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают. Раствор нейтрализуют до $\text{pH} = 4-5$ 2М CH_3COOH и обнаруживают ионы K^+ реакцией с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. К другой части раствора добавляют 1М раствор K_2CO_3 и кипятят до полного удаления солей аммония. Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают. Раствор нейтрализуют до $\text{pH} = 7$ 2М CH_3COOH и обнаруживают ионы Na^+ реакцией с KH_2SbO_4 .

12. Отделение катионов IV группы от катионов V–VI групп

К осадку 6 добавляют несколько капель 3%-го раствора пероксида водорода и обрабатывают 10%-ным раствором NaOH (избыток – до щелочной реакции), нагревают и тщательно перемешивают. Избыток H_2O_2 удаляют кипячением. Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 7

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2MnO_3 , $\text{Co}(\text{OH})_3$,
 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$,
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, HgO

Раствор 8

Катионы I группы
 AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , CrO_4^{2-} –
ионы

13. Отделение ионов Al^{3+} и Sn (IV) в виде гидроксидов

К раствору 8 добавляют небольшими порциями кристаллический NH_4Cl и упаривают раствор до небольшого объема. Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 8

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$

Раствор 9

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-}

14. «Открытие» ионов Al^{3+} и Sn (IV)

Осадок 8 обрабатывают 2М раствором HCl . Полученный раствор делят на две части. В каждой порции раствора «открывают» ионы Al^{3+} и $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

К одной части раствора приливают несколько капель 25%-го раствора аммиака (реакцию ведут в аммиачной среде. Мешают про-

ведению реакции ионы Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Sn (II) и добавляют 4–5 капель раствора ализарина. Образование ализаринового лака (розовато-красный осадок) будет наблюдаться в присутствии ионов Al^{3+} .

В другой части раствора обнаруживают ионы олова. Предварительно восстанавливают Sn (IV) до Sn (II) металлическим магнием или железом:



Затем в чистую пробирку берут порцию раствора, содержащего Sn^{2+} , и приливают несколько капель свежеприготовленного висмутата натрия NaBiO_2 (реакции проводят в щелочной среде).

15. Обнаружение ионов Zn^{2+}

К раствору 9 добавляют несколько капель концентрированного раствора Na_2CO_3 и нагревают до полного удаления аммиака. Полученную смесь центрифугируют. Получают раствор (не исследуется) и осадок, в котором «открывают» ионы цинка, для этого к осадку добавляют дитизон. Появление красной окраски органического и водного слоя будет наблюдаться в присутствии ионов цинка.

16. Обнаружение ионов CrO_4^{2-}

Желтая окраска раствора 6 указывает на присутствие хромат-ионов. Подтвердить это можно какой-либо характерной реакцией на хромат-ион.

17. Отделение катионов V группы от катионов VI группы

К осадку 7 добавляют при нагревании концентрированный раствор NH_4OH . Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 9

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Раствор 10

Аммиакаты Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} ,
 Ni^{2+} , Cu^{2+}

18. Отделение и обнаружение ионов Mg^{2+}

К осадку 9 добавляют 2М NH_4Cl и 3%-ный раствор H_2O_2 . Полученную смесь центрифугируют

Осадок 10

$\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$

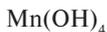
Раствор 11

Mg^{2+}

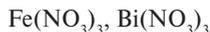
В растворе 11 обнаруживают Mg^{2+} по реакции с 8-оксихинолином. Образование желто-зеленого осадка свидетельствует о присутствии ионов магния.

19. Осадок 10 промывают и обрабатывают 2М раствором HNO_3 и концентрированным раствором H_2O_2 . Появление фиолетово-розовой окраски свидетельствует, что в растворе присутствует марганец (MnO_4^-). Смесь центрифугируют и получают:

Осадок 11



Раствор 12



20. Обнаружение висмута Bi^{3+}

К раствору 12 добавляют 2М раствор NH_4OH до появления осадка BiOCl . Осадок отделяют и обрабатывают станнитом натрия (соль олова + раствор щелочи до растворения). При восстановлении Bi^{3+} появляется черный осадок металлического висмута.

21. Разрушение аммиакатов VI группы

К раствору 10 добавляют до кислой реакции 1М раствор H_2SO_4 , затем при нагревании концентрированный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 12



Раствор 13



22. Отделение и обнаружение Cu^{2+}

Осадок 12 обрабатывают при нагревании 2М раствором азотной кислоты. Полученную смесь центрифугируют. В растворе обнаруживают медь по реакции с раствором аммиака.

23. Обнаружение Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}

Раствор 13 делят на три части. В одной из них «открывают» кобальт реакцией с роданидом аммония (реакцию ведут при избытке реагента в присутствии амилового спирта). Во второй – никель реакцией с диметилглиоксимом (реакцию ведут в аммиачной среде при $\text{pH} = 6-9$). В третьей – при $\text{pH} = 0,5$ осаждают желтый осадок CdS сероводородом.

Ход анализа и результаты вносятся в журнал и подписываются у преподавателя. Контрольная работа оформляется студентом в соответствии с требованиями, предъявляемыми к зачетным (итоговым) работам, и должна быть защищена.

3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ

Лабораторная работа 10 Качественные реакции анионов I, II и III групп

Цель работы: изучить реакции обнаружения анионов I, II, III групп.

Задачи:

- 1) рассмотреть реакции анионов с соответствующими групповыми реагентами;
- 2) осуществить реакции обнаружения анионов;
- 3) составить схему систематического анализа анионов.

Общие сведения

Деление анионов на группы основано на их отношении к различным реактивам; к растворам солей бария, стронция, кальция, магния, серебра, свинца и др., а также к кислотам, окислителям, восстановителям. С этими реактивами анионы образуют малорастворимые осадки, газообразные вещества и характерные окрашенные соединения. Общепринятой аналитической классификации анионов не существует.

Реактивы, дающие возможность определять принадлежность исследуемых анионов к определенной аналитической группе и отделять одну группу от другой, по своему характеру действия можно классифицировать следующим образом.

Групповые реактивы, осаждающие определенные анионы в виде малорастворимых соединений: растворимые соли бария, нитрат серебра, растворимые соли свинца, магниальная смесь.

Групповые реактивы, окисляющие анионы-восстановители: перманганат калия.

Групповые реактивы, восстанавливающие анионы-окислители: йодистоводородная кислота или йодистый калий.

Групповые реактивы, позволяющие проводить пробы на анионы летучих кислот: разбавленная соляная кислота.

Групповые реактивы, разлагающие анионы и их соли с образованием более простых продуктов реакций: концентрированная серная кислота.

Существующие методы анализа анионов можно разделить на три основные группы.

1. Систематические методы, основанные, подобно классическому сероводородному методу анализа катионов, на делении анионов на группы, осаждаемые последовательно определенными групповыми реактивами. При этом анализ ведется из одной порции раствора.

Систематические методы анализа анионов применяют для исследования несложных смесей. Для систематического анализа более сложных смесей анионов число последовательно проводимых операций сильно возрастает. В связи с этим возрастает степень загрязненности анализируемого раствора посторонними примесями за счет добавления все новых реактивов. Вследствие этого обнаружение анионов к концу анализа становится весьма затруднительно.

2. Дробные методы анализа, основанные на «открытии» анионов из отдельных порций исследуемого раствора, успешно применяют для анализа смесей, не содержащих мешающих друг другу анионов. Более сложные смеси вызывают необходимость предварительного их разделения на отдельные группы.

3. Полусистематические методы анализа основаны на делении анионов по группам, но анализ исследуемого раствора проводят не из одной, а из нескольких порций. Полусистематические методы дают возможность использовать преимущества систематических и дробных методов анализа. Отделение одних групп анионов от других при помощи групповых реактивов дает возможность отделить мешающие друг другу анионы, а использование дробного метода позволяет сократить число последовательных аналитических операций. В этом случае групповые реактивы используются не только для разделения анионов, но и для обнаружения данной группы анионов.

В табл. 12 приведены качественные реакции анионов трех групп. При выполнении работы необходимо обратить внимание на действие групповых реагентов, окислителей, восстановителей на анионы.

При выполнении лабораторной работы следует соблюдать последовательность опытов, указанных в табл. 13, 14. В отчете уравнения проведенных реакций записываются в ионной и молекулярной формах (см. прил.).

Действие некоторых реактивов на анионы I аналитической группы

Реактивы	Анионы		
	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
BaCl_2	BaSO_3 (белый осадок, растворимый в кислотах)	BaSO_4 (белый осадок, не растворимый в кислотах)	BaCO_3 (белый осадок, растворимый в кислотах)
H_2SO_4 разб.	SO_2	–	CO_2
H_2SO_4 конц.	SO_2	SO_2	CO_2
KMnO_4 в присутствии раствора H_2SO_4	SO_4^{2-} (окраска перманганат-иона исчезает)	–	–
AgNO_3	Ag_2SO_3 (белый осадок, растворяется в кислотах)	Ag_2SO_4 (белый осадок, заметно растворяется в воде)	Ag_2CO_3 (белый осадок, растворяется в кислотах)
Реактивы	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	PO_4^{3-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
BaCl_2	BaS_2O_3 (белый осадок из конц. растворов)	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (белый осадок, растворяется в кислотах)	BaC_2O_4 (белый осадок, растворяется в кислотах)
H_2SO_4 конц.	SO_2	H_3PO_4	CO_2, CO_2
H_2SO_4 разб.	$\text{SO}_2 + \text{S}$	–	HC_2O_4^-
$\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	–	–	MgC_2O_4 (осадок выпадает из конц. растворов, растворяется в минеральных кислотах)

Таблица 13

Действие некоторых реактивов на анионы II аналитической группы

Реактивы	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}
BaCl_2	AgCl – образуется белый творожистый осадок, который растворяется в растворах аммиака и в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Осадок не образуется		Осадок не образуется
AgNO_3		AgBr – бледно-желтый осадок, растворяется в растворах аммиака и в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	AgI – желтый осадок, растворяется в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и не растворяется в растворах аммиака и HNO_3	Ag_2S (черный осадок, растворимый в HNO_3)
HCl	–	–	–	H_2S (газ с характерным запахом)
H_2SO_4 конц.	HCl	К 2–3 каплям KBr прилить по 2–3 капли H_2SO_4 и KMnO_4 , бром извлекается органическим слоем: $10\text{Br}^- + 2\text{MnO}_4 + 16\text{H}^+ = 5\text{Br}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	К 2–3 каплям KI прилить по 2–3 капли H_2SO_4 , 6–8 капель орг. растворителя, 3–4 капли KNO_2 , органический слой окрашивается в фиолетовый цвет: $2\text{I}^- + 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	H_2S , SO_2 (газы с характерным запахом)

Действие некоторых реактивов на анионы III аналитической группы

Реактив	CH_3COO^-	NO_2^-	NO_3^-
BaCl_2	Осадок не образуется	Осадок не образуется	Осадок не образуется
AgNO_3	Осадок не образуется	Осадок не образуется	Осадок не образуется
H_2SO_4 конц.	При нагревании раствора (несколько капель) CH_3COONa с таким же количеством этилового или амиллового спирта и 1–3 капли конц. серной кислоты образуется эфир: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} =$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO} + \text{NO}_2$	NO_2
FeSO_4 (кислая среда)	–	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ – при pH = 3–4 наблюдается бурое окрашивание раствора	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ – в среде конц. серной кислоты наблюдается бурое окрашивание раствора
KMnO_4 (кислая среда)	–	Образуется NO_3^- – при 50–60 °С наблюдается обесцвечивание раствора	–

Контрольные вопросы

1. Укажите, можно ли разделить на подгруппы анионы I группы после их осаждения хлоридом бария? Ответ обоснуйте.
2. Поясните, как можно «распознать» анионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$? Запишите соответствующие уравнения реакций.
3. Приведите уравнения реакций, которые характеризуют отличительные свойства нитрит-иона от свойств нитрат-иона.
4. Какие анионы I группы обладают окислительными или восстановительными свойствами? Являются ли эти свойства основополагающими для «открытия» этих ионов при условии их совместного присутствия?
5. Составьте схему анализа исследуемого объекта с целью обнаружения в нем фосфатов.

Лабораторная работа 11 (контрольная работа 4) Анализ индивидуальных соединений

Цель работы: применяя экспериментальные навыки и знания по систематическому анализу катионов и анионов, выполнить анализ контрольных образцов минеральных солей.

Задачи:

- 1) провести предварительные испытания для каждого образца;
- 2) с помощью групповых реагентов определить группу катиона и аниона в каждом образце;
- 3) оформить отчет по результатам анализа (см. прил.).

Качественный анализ индивидуального вещества выполняют в два этапа. На первом этапе проводят предварительные испытания, а на втором переходят к систематическому анализу катионов и анионов, используя методики анализа смеси катионов и анионов.

Предварительные испытания позволяют установить присутствие некоторых элементов, обнаружение которых затруднено при систематическом анализе.

К предварительным испытаниям относят окрашивание пламени летучими соединениями некоторых элементов. Растворимость образца в воде. В табл. 15 приведены предварительные испытания

на катионы. После предварительных испытаний проводят систематический анализ. Ход анализа зависит от принятой классификации катионов и анионов. В данном методическом руководстве предлагается принять кислотно-основную классификацию катионов. Порцию образца соли растворяют в воде и с помощью групповых реагентов определяют аналитическую группу катиона и аниона.

Таблица 15

Предварительные испытания на катионы

Катион	Химическая реакция	Аналитический эффект
NH_4^+	К нескольким каплям раствора соли (к нескольким кристалликам сухой соли) прибавляют 0,5 мл 2N раствора NaOH, смесь нагревают. К нескольким каплям полученного раствора добавляют 3–5 капель реактива Несслера	Выделение газа с характерным запахом Раствор окрашивается в желто-бурый цвет
Fe^{2+}	К нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли 2N HCl и 1 каплю раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Выпадает темно-синий осадок турнбулевой сини
Fe^{3+}	К нескольким каплям прибавляют 1–2 капли 2N HCl и 1 каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Выпадает синий осадок берлинской лазури
Cr^{3+}	К 0,5 мл анализируемого раствора прибавляют 0,2 мл 0,1N раствора KMnO_4 и 1–2 мл 2N раствора H_2SO_4 , нагревают и прибавляют 0,5 мл 3 %-го раствора H_2O_2	Раствор окрашивается в зеленый цвет (в присутствии эфира эфирный слой окрашивается в синий цвет)
Mn^{2+}	К раствору анализируемого вещества прибавляют несколько капель 2N раствора HNO_3 , добавляют 0,5 мл конц. H_2O_2 и нагревают	Раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет

Затем открывают катион и анион в образце, выполняя соответствующие качественные реакции. В табл. 1 и 2 приведены аналитические группы катионов по кислотно-основной классификации и анионов. В табл. 16, 17 указаны проверочные реакции на катионы и анионы, которые можно применить при идентификации органических соединений.

Таблица 16

Проверочные реакции на катионы

№ реакции	Катионы	Выполнение реакции	Аналитический эффект
1	Pb²⁺	1 каплю анализируемого раствора помещают на фильтровальную бумагу и обрабатывают 1 каплей раствора родизоната натрия	Появляется синее пятно или кольцо, которое при прибавлении буферного раствора с рН 2,8 окрашивается в красный цвет
2	Ag⁺	К 5 каплям анализируемого раствора прибавляют одну каплю 5%-го раствора КJ	Выпадает бледно-желтый осадок иодида серебра, не растворимый в аммиаке
3	Bi³⁺	К 5 каплям раствора прибавляют по каплям 2N раствора NaOH до появления осадка и 3–5 капель свежеприготовленного раствора станнита натрия	Выпадает черный осадок металлического висмута
4	Cu²⁺	К 5 каплям раствора прибавляют 2–3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$	Выпадает красный осадок гексацианоферрата меди
5	Cd²⁺	К 5 каплям раствора прибавляют 2–3 капли 2N раствора HCl и 5 капель свежеприготовленной сероводородной воды	Выпадает осадок сульфида кадмия канареечно-желтого цвета
6	Sn²⁺	К 2–3 каплям раствора прибавляют 1–2 капли 2%-го раствора $Hg(NO_3)_2$	Выпадает белый осадок каломели, чернеющей вследствие ее восстановления до металлической ртути

№ реакции	Катионы	Выполнение реакции	Аналитический эффект
7	Ni^{2+}	На фильтровальную бумагу помещают 1 каплю анализируемого раствора. После впитывания пятно смачивают 1 каплей спиртового раствора диметилглиоксима и обрабатывают в течение нескольких минут парами NH_4OH	Пятно окрашивается в красный цвет (реакция Л.А. Чугаева)
8	Co^{2+}	К 2–3 каплям раствора прибавляют 2–3 капли 2N раствора CH_3COOH и 5 капель 7%-ного раствора KNO_2 . Раствор нагревают до кипения и охлаждают при перемешивании, протирая стенки пробирки стеклянной палочкой	Выпадает желтый кристаллический осадок гексани-трокобальтата калия-натрия
9	Co^{2+}	К 2 каплям раствора прибавляют при перемешивании 5 капель насыщенного раствора NH_4SCN в ацетоне	В зависимости от содержания кобальта раствор окрашивается в синий или зеленый цвет
10	Fe^{3+}	К 5 каплям раствора прибавляют 3–5 капель 5%-го раствора сульфосалициловой кислоты	Раствор окрашивается в розовый цвет
11	Cr^{3+}	К 2–3 каплям раствора прибавляют 1 мл 2N раствора H_2SO_4 , 1 мл эфира 2–5 капель 3%-го раствора H_2O_2	Слой эфира окрашивается в синий цвет. Окраска устойчива
12	Mn^{2+}	К 3–5 каплям раствора прибавляют 3 капли 1N раствора NaOH , 3–5 капель 3%-ного раствора H_2O_2	Белый осадок гидроксида марганца чернеет от перекиси водорода
13	Al^{3+}	К 3–5 каплям раствора прибавляют 0,5 мл ацетатного буфера с pH 5 и 1 мл раствора 8-оксихинолина	Выпадает зеленовато-желтый кристаллический осадок 8-оксихинолята алюминия
14	Zn^{2+}	К 3–5 каплям раствора прибавляют 1мл 2N раствора CH_3COOH пропускают H_2S до насыщения	Выпадает белый осадок сульфида цинка

№ реакции	Катионы	Выполнение реакции	Аналитический эффект
15	Ba²⁺	К 2–3 каплям раствора прибавляют 3 капли 2N раствора CH_3COONa и 2–3 капли 2N раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария
16	Sr²⁺	На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора и смачивают пятно каплей раствора родизоната калия	Появляется буровато-красное пятно, обесцвечивающееся при действии 2N раствора HCl
17	Ca²⁺	К 2–3 каплям раствора прибавляют 5 капель 0,1N раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, по каплям 2N раствора NH_4OH до четкого запаха аммиака и нагревают до кипения	Выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах
18	Ca²⁺	На фильтровальную бумагу помещают 1 каплю раствора. Пятно смачивают 1 каплей раствора родизоната натрия и 1 каплей 0,5N раствора NaOH	Пятно окрашивается в фиолетовый цвет
19	Mg²⁺	К 1–2 каплям раствора прибавляют 2 капли 2N раствора HCl и 2 капли 1N раствора Na_2HPO_4 . Затем при перемешивании прибавляют по каплям 2N раствора NH_4OH до четкого запаха. Во время перемешивания для ускорения выпадения осадка необходимо тереть стеклянной палочкой о стенки пробирки	Выпадает белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония, растворимый в минеральных кислотах
20	K⁺	К 1 капле раствора прибавляют 1 каплю 2N раствора ацетата натрия и 1–2 капли раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; раствор перемешивают, потирая палочкой о стенки пробирки	Выпадает желтый кристаллический осадок гексани-тропокобальтата натрия-калия

№ реакции	Катионы	Выполнение реакции	Аналитический эффект
21	Na^+	3 капли раствора нейтрализуют 0,5%-ым раствором КОН до рН 7. Затем прибавляют 2–3 капли раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и перемешивают несколько минут, протирая стенки пробирки стеклянной палочкой	Выпадает белый кристаллический осадок гексагидроксостибата натрия, растворимый в щелочах

Таблица 17

Проверочные реакции анионов

№	Анион	Выполнение реакции	Аналитический эффект
1	SO_4^{2-}	На фильтровальную бумагу наносится 1 капля 2N раствора BaCl_2 и каплю раствора родизоната натрия. Образовавшееся пятно смачивают 1 каплей анализируемого раствора	Красное пятно обесцвечивается
2	SO_4^{2-}	К 1–2 каплям анализируемого раствора прибавляют 3–4 капли 6N раствора HCl и 1–2 капли 2N раствора BaCl_2	Выпадает белый кристаллический осадок сульфата бария, не растворимого в кислотах и щелочах
3	SO_3^{2-}	К 5 каплям раствора прибавляют 2 капли 2N раствора BaCl_2	Выпадает белый кристаллический осадок сульфита бария, хорошо растворимый в кислотах
4	SO_3^{2-}	К 5 каплям раствора прибавляют 1–2 капли раствора йода (5%-го)	Раствор йода обесцвечивается
5	CO_3^{2-}	К 5 каплям раствора прибавляют 2 капли 2N раствора BaCl_2	Выпадает белый кристаллический осадок карбоната бария, хорошо растворимый в кислотах
6	PO_4^{3-}	5 капель анализируемого раствора помещают в маленький тигель, туда же прибавляют 2 капли конц. азотной кислоты и смесь выпаривают досуха. К остатку прибавляют 2 капли	Выпадает желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония, легко растворимый в аммиаке

№	Анион	Выполнение реакции	Аналитический эффект
		конц. HNO_3 , 0,1 г кристаллического NH_4NO_3 , 10 капель молибденовой жидкости и нагревают до 40–50 °С	
7	Cl^-	К 5 каплям раствора прибавляют 3 капли 6N раствора азотной кислоты и 3 капли раствора AgNO_3	Выпадает белый творожистый осадок, растворимый в аммиаке и тиосульфате натрия
8	Br^-	К 5 каплям раствора прибавляют 3–5 капель свежеприготовленной хлорной воды и 0,5 мл бензола. Содержимое пробирки хорошо встряхивают и дают отстояться водному слою	Слой бензола окрашивается бромом в красно-бурый цвет
9	I^-	К 5 каплям раствора прибавляют 3–5 капель свежеприготовленной хлорной воды и 0,5 мл бензола. Хорошо встряхивают и дают водному слою отстояться	Слой бензола окрашивается йодом в фиолетовый цвет
10	S^{2-}	К 5 каплям раствора прибавляют 5 капель 5%-го раствора CdCl_2 и 1–2 капли 2N раствора HCl	Выпадает осадок сульфида кадмия канареечно-желтого цвета
11	NO_3^-	2–3 капли раствора помещают на часовое стекло. В раствор опускают кристаллик FeSO_4 и добавляют 1 каплю конц. H_2SO_4	На границе раздела жидкостей появляется бурое кольцо, хорошо видимое на белом фоне
12	NO_2^-	2–3 капли анализируемого раствора помещают на часовое стекло. Прибавляют 1–2 капли 2N раствора уксусной кислоты и 5 капель свежеприготовленного реактива Грисса; перемешивают и оставляют стоять в прохладном месте 5–10 мин	Раствор окрашивается в зависимости от содержания нитрит-иона в желто-коричневый или красный цвет
13	CH_3COO^-	5 капель раствора помещают в пробирку, прибавляют 4 капли конц. H_2SO_4 и 5 капель амилового спирта. Содержимое пробирки перемешивают, нагревают на водяной бане 2–3 мин и выливают в холодную воду	Характерный запах грушевой эссенции (амилацетат)

№	Анион	Выполнение реакции	Аналитический эффект
14	CH_3COO^-	2–3 капли раствора помещают в пробирку, прибавляют 5 капель 10%-го раствора FeCl_3 , разбавляют водой в два раза и нагревают	Выпадает бурый осадок основного ацетата железа

При анализе индивидуального вещества могут быть использованы качественные реакции на катионы и анионы, не указанные в таблицах.

Библиографический список

1. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации и определения веществ : учеб. для вузов / А.А. Белюстин [и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. — М. : Академия, 2008. — 576 с.
2. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа : учеб. для вузов / И.Г. Зенкевич [и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. — М. : Академия, 2008. — 304 с.
3. Цитович, И.К. Курс аналитической химии : учебник / И.К. Цитович. — 10-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2009. — 494 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство : учебн. пособие для вузов / В.И. Фадеев [и др.] ; под ред. Ю.А. Золотова. — 2-е изд., испр. — М. : Высшая школа, 2003. — 463 с.
5. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М. : Химия, 1989. — 448 с.
6. Крешков, А.П. Основы аналитической химии / А.П. Крешков. — М. : Химия, 1985. — Т. 1.
7. Журнал аналитической химии, 2010–2016 гг.
8. Интернет-ресурс : anchem.ru

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

ТЕМА:

Выполнил студент группы (Ф.И.О.) _____

Проверил _____

Подпись _____

Оценка _____

Дата _____

Тольятти, 2018

В отчете должно быть указано:

Цель работы:

Номер и внешний вид пробы, значение рН раствора (для контрольных заданий)

Результаты испытаний можно представлять в виде таблиц:

1. Предварительные испытания

Ион	Реагент, условия проведения реакции	Уравнение реакции	Наблюдения (аналитический эффект)	Вывод

2. Ход анализа

Ион	Реагент, условия проведения реакции	Уравнение реакции	Наблюдения (аналитический эффект)	Вывод

Отчет должен заканчиваться выводами, в выводах по контрольным работам должны быть указаны открытые ионы:

В пробе № _____ обнаружены ионы _____