

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ПГУ)

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

*Методические указания
к лабораторному практикуму
для студентов, обучающихся по специальности
«Инженерная защита окружающей среды»*

Составитель
Т. К. Семченко

Пенза
Издательство ПГУ
2014

УДК 540
К30

Р е ц е н з е н т :

кандидат химических наук, доцент кафедры порохов
и взрывчатых веществ Пензенского артиллерийского
инженерного института

Т. М. Афанасьева

Качественный анализ : методические указания к лабора-
К30 торному практикуму для студентов, обучающихся по специаль-
ности «Инженерная защита окружающей среды» / сост. кандидат
химических наук, доцент Т. К. Семченко. – Пенза : Изд-во ПГУ,
2014. – 51 с.

Издание содержит описания лабораторных работ по качественному ана-
лизу и теоретические сведения, необходимые для их выполнения.

Работа подготовлена на кафедре химии и предназначена для студентов
специальности 280202 «Инженерная защита окружающей среды».

УДК 540

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	5
II. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.....	12
III. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.....	15
IV. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.....	19
V. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.....	22
VI. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПЯТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.....	26
VII. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.....	30
VIII. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ.....	35
IX. АНАЛИЗ ПЕРВОЙ ГРУППЫ АНИОНОВ.....	37
X. АНАЛИЗ ВТОРОЙ ГРУППЫ АНИОНОВ.....	42
XI. АНАЛИЗ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ АНИОНОВ	45
XII. АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА.....	47
Порядок выполнения работы	47
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	51

ВВЕДЕНИЕ

Среди наук, объединяемых общим названием «химия», видное место занимает аналитическая химия – наука, которая занимается изучением методов определения состава вещества. Химический анализ является необходимым этапом работы специалистов самого различного профиля, в том числе и инженеров-экологов. Какую бы задачу ни ставил перед собой эколог, он должен для решения этой задачи прежде всего владеть информацией о химическом составе (обычно на уровне микропримесей) воздуха, воды, почвы или биоты – и информацию эту поставляет ему аналитическая химия. Результат работы эколога по очистке охраняемого объекта от вредных компонентов также всегда проверяется химиком-аналитиком. Вот почему инженеру-экологу необходимо знать основные принципы и методы аналитической химии.

Установить химический состав вещества означает ответить на вопрос о том, какие элементы или соединения и в каком именно количестве содержатся в анализируемом материале. В соответствии с задачами установления химического состава различают два вида анализа – качественный и количественный.

Обнаружение, или, как говорят, открытие отдельных элементов или ионов, входящих в состав исследуемого вещества, составляет задачу качественного анализа.

Определение количественного содержания отдельных составных частей в исследуемом веществе составляет задачу количественного анализа. При исследовании неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному анализу. Далее будут кратко рассмотрены основные понятия качественного анализа, необходимые для выполнения лабораторных работ.

І. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1. Задачи и методы качественного химического анализа

Задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав вещества. Эта задача может быть решена с помощью различных методов – химических, физических и физико-химических. В химическом методе качественного анализа определяемый компонент с помощью химических реакций переводят в какое-либо химическое соединение, обладающее характерными свойствами. Такое химическое превращение называют *аналитической реакцией*, а вызывающее его вещество – *аналитическим реагентом*. В качественном химическом анализе находят применение только те реакции, которые сопровождаются каким-либо *внешним эффектом* – изменением окраски раствора, образованием или растворением осадка, выделением газообразных продуктов.

При анализе неорганических катионов чаще всего применяют реакции, происходящие в водных растворах между определяемыми ионами и реагентом. При этом по технике выполнения различают реакции в пробирке, капельные и микрокристаллоскопические.

При проведении *реакций в пробирке* в нее вносят по несколько капель реагирующих веществ и наблюдают внешний эффект реакции. При необходимости смесь перемешивают легким потряхиванием пробирки или стеклянной палочкой.

Капельные реакции чаще всего выполняют на полоске фильтровальной бумаги, нанося на нее пипеткой в определенной последовательности по каплям исследуемый раствор и реагент. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

Микрокристаллоскопические реакции проводят на предметном стекле и о присутствии искомого иона судят по форме образующихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом.

Проводя аналитическую реакцию, необходимо создавать определенные условия для ее протекания, так как иначе результат реакции может оказаться недостоверным. Одним из важнейших условий выполнения реакций является надлежащая *кислотность среды*, которая должна быть создана в случае необходимости. Другим важным условием является *температура раствора*: одни реакции выполняются при комнатной температуре или даже при охлаждении раствора, другие – только при нагревании.

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью или пределом обнаружения (ПО). *Пределом обнаружения* называют такое наименьшее содержание определяемого иона, при котором можно его обнаружить действием данной реакции с достаточной достоверностью (вероятностью, равной или стремящейся к единице). Различают *концентрационный* ПО (минимально определяемая концентрация – $C_{\min}$, г/мл) и *массовый* ПО (открываемый минимум – $m_{\min}$, мкг). Концентрационный и массовый пределы обнаружения связаны между собой соотношением (V – объем раствора, мл):

$$m_{\min} = C_{\min} \cdot V \cdot 10^6.$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньшее количество вещества она позволяет обнаружить, т.е. чем меньше ее предел обнаружения.

Наряду с чувствительностью аналитических реакций большое значение для анализа имеет их специфичность. *Специфической реакцией* на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаружить его в смеси с другими ионами. Таких реакций немного, и чаще приходится иметь дело с *селективными (избирательными)* реакциями, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами. Степень селективности таких реакций тем выше, чем меньше число ионов, с которыми они дают положительный результат.

Применяя специфические и высокоселективные реакции, можно обнаруживать ионы так называемым *дробным методом*, т.е. непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора, независимо от содержания в нем других ионов. В этом случае не имеет значения порядок обнаружения отдельных компонентов смеси.

При невозможности определения ионов дробным методом (отсутствие специфических реакций) разрабатывают определенную последовательность реакций, представляющую собой *систематический ход анализа*. В этом случае к обнаружению каждого иона приступают после того, как все другие мешающие его определению ионы будут предварительно удалены из раствора. Таким образом, при систематическом ходе анализа наряду с *реакциями обнаружения* отдельных ионов прибегают также к *реакциям отделения* их друг от друга, используя различия в растворимости соединений разделяемых ионов.

В зависимости от количества вещества, взятого для анализа, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды. В данных указаниях рассматривается курс качественного химического полумикроанализа, для проведения которого достаточно 0,05–0,10 г твердого вещества или 2–5 мл раствора.

2. Разделение катионов на аналитические группы

При систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не по одному, а целыми группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых реактивов, называемых *групповыми реагентами*.

Так, Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} образуют с Cl^- труднорастворимые хлориды AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 . В то же время хлориды всех других катионов хорошо растворимы в воде. Поэтому если на исследуемый раствор подействовать разбавленной соляной кислотой, то три указанных катиона будут осаждены и отделены от всех остальных.

Если далее на оставшийся после их отделения кислый раствор подействовать разбавленной (2 н.) серной кислотой, то в осадок выпадут катионы, образующие нерастворимые и малорастворимые сульфаты. Сюда относятся ионы кальция, стронция, бария.

Иногда действие групповых реагентов заключается не в отделении определенных катионов в виде осадков, а наоборот, в растворении тех или иных составных частей осадка, в то время как другие части его в этом реагенте не растворяются. Так, например, отделяют от других катионов катионы алюминия, цинка, хрома (III) и некоторых других металлов, амфотерные гидроксиды которых растворяются в избытке щелочи.

Подобным же образом отделяют от остальных катионы меди (II), никеля (II), ртути (II) и некоторых других металлов, гидроксиды и основные соли которых растворимы в концентрированных растворах аммиака. Таким образом, концентрированный (25 %) водный раствор аммиака является групповым реагентом на перечисленные катионы.

Применение групповых реагентов очень удобно, так как при этом сложная задача анализа распадается на ряд более простых. Если же какая-либо группа полностью отсутствует, ее групповой реагент не дает с анализируемым раствором никакого осадка. В этом случае нет смысла проводить реакции на отдельные ионы этой группы, что экономит значительное количество труда, времени и реактивов. Таким образом, даже при наличии специфических реакций на все ионы систематический ход анализа не теряет своего значения, являясь более удобным и экономичным по сравнению с дробным методом анализа вещества неизвестного состава. Наоборот, если состав вещества нам приблизительно известен (как это нередко бывает на практике) и требуется лишь установить наличие или отсутствие одной-двух примесей, удобнее открывать их дробными реакциями.

Итак, в основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов, позволяющее отделить одни группы ионов от других.

Наиболее распространенными являются *сероводородная и кислотно-основная классификация* катионов по группам.

Сероводородный метод анализа является классическим, однако в последние десятилетия применяется все реже, так как он требует получения и применения токсичного сероводорода и довольно продолжителен. Поэтому в настоящем руководстве применяется кислотно-основная классификация катионов. Согласно этой классификации разделение катионов основано на различной растворимости в воде хлоридов и сульфатов и на различной растворимости гидроксидов в воде, избытке щелочи и водном растворе аммиака. Групповыми реагентами являются соляная (хлороводородная) и серная кислоты, щелочь и водный раствор аммиака. Катионы делят на шесть групп (табл. 1).

Таблица 1

Группа	Катионы	Групповой реагент	Характеристика групп
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Нет	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2 н. HCl	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	2 н. H_2SO_4	Сульфаты нерастворимы в воде и в кислотах
IV	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	Раствор KOH или NaOH в присутствии H_2O_2	Катионы образуют амфотерные гидроксиды, растворимые в избытке щелочи
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Избыток 2 н. NaOH или раствор аммиака (25 %)	Катионы образуют гидроксиды, нерастворимые в избытке щелочи или аммиака
VI	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Раствор аммиака (25 %)	Катионы образуют гидроксиды, растворимые в избытке аммиака с образованием комплексных аммиакатов

3. Правила работы в лаборатории и техника безопасности

Работа в лаборатории требует от студентов соблюдения безукоризненной чистоты и порядка.

Все реактивы должны содержаться в чистоте. Недопустимо неиспользованный реактив выливать или высыпать обратно в реактивную склянку, предназначенную для общего пользования. Брать сухое вещество

из склянки следует специально предназначенным для этого реактива шпателем. Совершенно недопустимо путать пробки и пипетки от разных склянок. Класть на рабочий стол пипетки не разрешается. Пипетки от каждой из капельниц должны находиться в соответствующих капельницах.

Пипетки и стеклянные палочки для индивидуального пользования должны находиться в чистых пробирках или стаканчиках с дистиллированной водой. Вода должна меняться.

Особое внимание должно уделяться чистоте посуды. Посуду моют водопроводной водой с применением ершика. Жирную посуду моют сначала водопроводной водой, затем хромовой смесью и снова несколько раз водой. Затем посуду ополаскивают дистиллированной водой из промывалки и оставляют высыхать в перевернутом положении.

Пипетки моют после каждого употребления. Сняв с пипетки резиновый колпачок и держа ее над раковиной, пускают струю воды в широкое отверстие. Резиновые колпачки промывают дистиллированной водой.

Прочно приставший к пробирке осадок можно удалить растворением в разбавленных соляной или азотной кислотах, а также в щелочах. Однако делать это целесообразно, если известно, какой осадок находится в пробирке и в чем он растворяется.

Во время работы все пробирки, содержащие растворы и осадки, должны быть подписаны специальным карандашом или перманентным маркером, во избежание путаницы. Это дает возможность вести одновременно несколько операций, а также сокращает время, необходимое для проведения анализа. Каждый работающий в лаборатории обязан вести лабораторный журнал. Необходимо, чтобы все записи велись аккуратно и четко – сразу же после выполнения опыта и получения результатов. Вести черновые записи на отдельных листах, а затем переписывать их в тетрадь не разрешается.

При выполнении любой работы надо рационально расходовать реактивы, дистиллированную воду и электричество.

По окончании работы необходимо привести в порядок рабочее место, проверить, закрыт ли водопроводный кран, потушены ли спиртовки, выключить электрические приборы.

Работая в аналитической лаборатории, необходимо строго соблюдать правила техники безопасности. Нужно помнить, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство с приборами, свойствами химических веществ, нерациональное проведение химических опытов могут повлечь за собой несчастный случай. Аккуратное обращение с веществами, работа с малыми количествами реактивов, применение соответствующих мер защиты полностью устраняют опасность при проведении качественного анализа.

Приводим основные правила техники безопасности, которые должны соблюдать студенты во время работы в лаборатории.

1. Приступать к выполнению задания можно только после составления плана работы и разрешения преподавателя.

2. При выполнении работы необходимо соблюдать условия проведения аналитической реакции и строго придерживаться количеств реактивов, указанных в настоящем пособии. Необходимо внимательно прочесть надпись на этикетке, прежде чем взять необходимый реактив.

3. Все опыты, сопровождающиеся выделением ядовитых, летучих, неприятно пахнущих веществ (например, выпаривание, кипячение растворов кислот, а также растворов, содержащих галогены, аммиак, сероводород и т.п.), необходимо проводить только в вытяжном шкафу.

4. Реактивы нельзя пробовать на вкус, так как большинство из них ядовито.

5. Нагревая жидкость в пробирке, необходимо держать пробирку так, чтобы отверстие было направлено в сторону от себя и работающих рядом студентов. Наливая или нагревая жидкость, нельзя наклоняться над сосудом, так как возможны разбрызгивание или даже выброс раствора.

6. При определении запаха раствора следует легким движением руки направлять струю воздуха от сосуда к себе.

7. При разбавлении концентрированных кислот вливать кислоту в воду, а не наоборот.

8. При взбалтывании растворов в пробирках или колбах их нужно плотно закрывать пробками, запрещается закрывать пробирку пальцем.

9. Нельзя засасывать едкие и ядовитые жидкости в пипетки ртом, так как при этом возможны химические ожоги или отравления. Концентрированные щелочи, кислоты, ядовитые растворы, агрессивные жидкости набирают в пипетку с помощью резиновой груши.

10. В помещении лаборатории запрещается оставлять без присмотра зажженные спиртовки, плитки, водяные бани, держать вблизи горящих спиртовок эфир, спирт и другие воспламеняющиеся вещества.

11. Работу с легковоспламеняющимися веществами и горючими жидкостями следует проводить в вытяжном шкафу с приспущенными дверцами и при работающей вентиляции, при потушенных спиртовках и выключенных электроприборах.

12. Отработанные горючие жидкости собирают в специальную герметично закрывающуюся тару и передают для уничтожения или регенерации.

13. Отработанные растворы нитрата серебра сливают в специально предназначенную для этой цели посуду из темного стекла.

14. Учащиеся должны изучить правила противопожарной безопасности и руководствоваться ими в своей работе.

15. В случае ожога лица, рук кислотой или щелочью необходимо оказать пострадавшему первую помощь: обмыть пораженное место боль-

шим количеством воды, а затем при ожоге кислотами обработать 1 % раствором гидроксида аммония или 1 % раствором гидрокарбоната натрия, а при ожоге щелочами обработать 1 % раствором уксусной кислоты. В обоих случаях после этого наложить повязку из бинта, смоченного этиловым спиртом. При попадании кислоты или щелочи в глаза необходимо промыть их большим количеством воды, а затем разбавленным раствором пищевой соды (при попадании кислоты) или 1 % раствором борной кислоты (при попадании щелочи).

II. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

1. Общая характеристика катионов первой группы

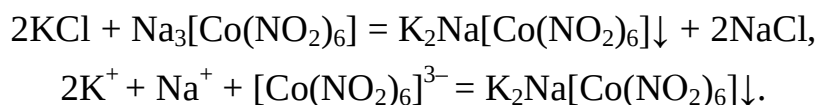
К первой аналитической группе катионов принадлежат ионы щелочных металлов: натрия, калия (а также лития, рубидия, цезия) и аммония NH_4^+ .

Катионы щелочных металлов имеют законченные двух- или восьми-электронные оболочки, подобные оболочкам элементов с электронной структурой благородного газа. Вследствие высокой полярности связи этих катионов с анионами, близкой к ионной, большинство их солей растворимо в воде. Особенно важна для анализа растворимость в воде сульфатов, гидроксидов, карбонатов и хлоридов, что отличает первую группу катионов от всех остальных аналитических групп.

Вследствие растворимости солей и гидроксидов катионы первой группы не осаждаются групповыми реагентами других групп и при отделении катионов других групп (которые при этом выпадают в осадок) остаются в растворе. Группового реагента, осаждающего все катионы первой группы, нет. В водных растворах катионы первой группы бесцветны.

2. Реакции обнаружения катионов калия K^+

Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ образует с растворами солей калия желтый осадок гексанитрокобальтата (III) натрия и калия.



Реакция протекает в нейтральной или слабокислой ($\text{pH} = 4\text{--}5$) среде. Подобный осадок образуется и с солями аммония, поэтому *ионы NH_4^+ в растворе должны отсутствовать* (при выполнении систематического анализа катионов I группы их удаляют прокаливанием).

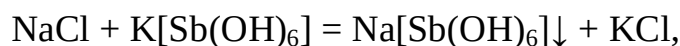
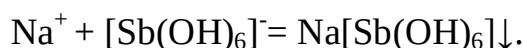
Выполнение реакции. В пробирку вносят несколько капель исследуемого раствора соли калия и добавляют равный объем свежеприготовленного концентрированного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Выпадает желтый осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Если осадок сразу не образуется, то потирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

Реакция окрашивания пламени. Соли и другие соединения калия окрашивают бесцветное пламя в фиолетовый цвет.

Выполнение реакции. На кончике графитового стержня (или никромовой, или платиновой проволоочки) вносят в пламя газовой горелки кристаллик хлорида калия (или другой соли калия). Наблюдается окрашивание пламени в фиолетовый цвет.

3. Реакции катиона натрия Na^+

Гексагидроксостибат (V) калия $\text{K[Sb(OH)}_6\text{]}$ образует с растворами солей натрия белый кристаллический осадок гексагидроксостибата (V) натрия:



При выполнении реакции должны соблюдаться следующие условия:

а) концентрация соли натрия должна быть достаточно высокой, так как реакция эта малочувствительна;

б) реакция должна проводиться на холоде;

в) *реакция среды исследуемого раствора должна быть нейтральной или слабощелочной.* Соли аммония, дающие в результате гидролиза кислую среду, мешают определению катионов натрия.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 5–6 капель раствора соли натрия и добавляют 7–9 капель реактива $\text{K[Sb(OH)}_6\text{]}$. Пробирку охлаждают под струей воды, одновременно потирая о стенки пробирки стеклянной палочкой.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли натрия окрашивают пламя в ярко-желтый цвет. Эта реакция весьма характерна для натрия.

Выполнение реакции. Изучите реакцию на опыте, поступая, как описано при аналогичной реакции калия.

После этого, смешав растворы солей калия и натрия, погрузите платиновую проволоку в полученную смесь и снова наблюдайте окрашивание пламени. Фиолетовая окраска, характерная для калия, в этом случае не видна. Чтобы обнаружить ее, наблюдайте пламя через синее стекло, которое поглощает желтые лучи натрия.

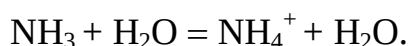
4. Реакции катиона аммония NH_4^+

Едкие щелочи NaOH и KOH выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Выполнение реакции. В пробирку поместите 8–10 капель раствора соли аммония, добавьте такой же объем раствора NaOH и осторожно нагрейте раствор, не допуская его кипения и разбрызгивания. Обратите внимание на запах выделяющегося при этом газа. Аммиак можно открыть не только по запаху, но и другими способами.

1. Смочите водой универсальную индикаторную бумагу и поднесите ее к отверстию пробирки (*не касаясь последней*). При попадании на влажную бумагу аммиак реагирует с водой:

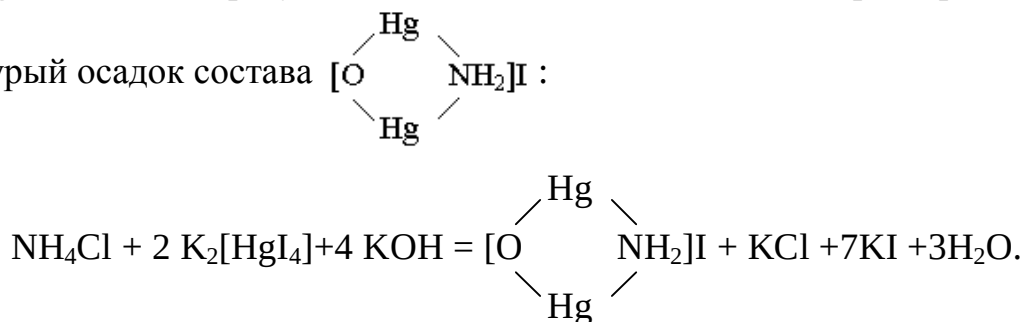


Образующийся при этом гидроксид-ион окрашивает универсальную индикаторную бумагу в синий цвет. Влажная лакмусовая бумага окрасится при этом также в синий цвет, а бесцветная фенолфталеиновая – в малиновый.

2. Поднесите к отверстию пробирки, из которой выделяется аммиак, стеклянную палочку, смоченную концентрированной HCl. При этом появляется белый «дым» вследствие образования мельчайших кристалликов NH_4Cl :



Реактив Несслера, представляющий собой смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ с KOH, образует с растворами солей аммония характерный красно-бурый осадок состава $[\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{I}]$:



При очень малых количествах солей аммония вместо красно-бурого осадка появляется желтое окрашивание. Реакция очень чувствительна, однако менее специфична, чем реакция со щелочью.

Выполнение реакции. Для ее изучения возьмите не больше 1–2 капель раствора NH_4Cl , разбавьте его до половины пробирки водой, после чего прилейте немного реактива Несслера (он должен быть взят в избытке по сравнению с количеством присутствующей соли аммония, так как в избытке последней осадок растворим). Появление бурой окраски свидетельствует о наличии катиона NH_4^+ в растворе.

III. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

1. Общая характеристика катионов второй группы

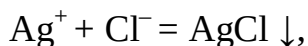
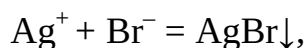
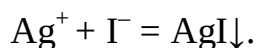
Ко второй аналитической группе относят катионы серебра Ag^+ , свинца Pb^{2+} и ртути (I) Hg_2^{2+} . Соли этих катионов плохо растворяются в воде. Хорошо растворимы только нитраты, а также ацетаты серебра и свинца. Гидроксиды серебра и ртути (I) являются неустойчивыми соединениями и в момент образования распадаются на соответствующий оксид и воду. Гидроксид свинца обладает амфотерными свойствами. Ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} способны образовывать комплексные соединения. Благодаря этой способности можно переводить в раствор такие труднорастворимые соли серебра, как AgCl и AgBr , что широко применяется в качественном анализе.

Групповым реагентом на катионы второй группы является раствор хлороводородной кислоты, реже – растворы хлоридов, растворимых в воде. При действии группового реагента образуются белые осадки. Произведения растворимости (ПР) AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 при комнатной температуре равны соответственно $1,78 \cdot 10^{-10}$, $1,6 \cdot 10^{-5}$, $1,3 \cdot 10^{-18}$. ПР (PbCl_2) не очень мало, то есть хлорид свинца заметно растворим в воде, особенно при нагревании. Поэтому катионы свинца при действии группового реагента осаждаются из водного раствора не полностью – частично они остаются в растворе. Все растворимые соединения свинца и ртути ядовиты.

В водных растворах катионы второй группы бесцветны.

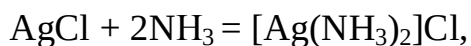
2. Реакции катиона серебра Ag^+

Растворы хлоридов, бромидов и иодидов (ионы Cl^- , Br^- , I^-) образуют с ионами серебра творожистые осадки: белый AgCl , бледно-желтоватый AgBr и желтый AgI :



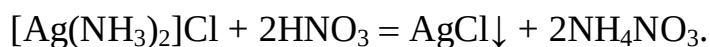
Осадки не растворяются в HNO_3 .

Осадок AgCl легко растворяется в избытке нашатырного спирта с образованием комплексной соли:

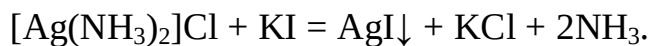




При подкислении аммиачного раствора концентрированной азотной кислотой комплексная соль разрушается, вновь образуя осадок AgCl:



При прибавлении к раствору комплекса раствора иодида калия KI образуется осадок иодида серебра AgI:



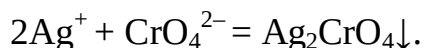
В отличие от хлорида серебра, иодид серебра не растворяется в растворе аммиака, а бромид серебра растворяется в нем лишь незначительно.

Выполнение реакции. В одну пробирку внесите 2–3 капли раствора NaCl, в другую – столько же капель NaBr, в третью – столько же раствора KI. В каждую пробирку добавьте по 3–5 капель раствора нитрата серебра AgNO₃. Наблюдается помутнение растворов и выпадение осадков AgCl, AgBr и AgI.

Испытайте растворимость осадков, прибавляя в каждую пробирку по 5–10 капель концентрированного аммиака.

Раствор [Ag(NH₃)₂]Cl из первой пробирки делят на две примерно равные части. В одну из них прибавляют несколько капель раствора HNO₃, а в другую – несколько капель раствора KI. Наблюдают выпадение осадков AgCl и AgI соответственно.

Хромат калия K₂Cr₂O₇ образует с ионами Ag⁺ осадок Ag₂CrO₄ кирпично-красного цвета:

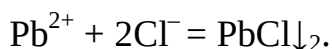


Осадок растворим в HNO₃ и в NH₃ · H₂O, но весьма трудно растворяется в CH₃COOH.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора нитрата серебра и добавьте 2–3 капли раствора хромата калия. Наблюдайте выпадение осадка, обратите внимание на его цвет.

3. Реакции катиона свинца (II) Pb²⁺.

Растворы хлоридов и соляная кислота осаждают из концентрированных растворов солей свинца (II) белый хлопьевидный осадок хлорида свинца, растворимый в горячей воде:

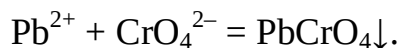


В отличие от AgCl, хлорид свинца не растворяется в нашатырном спирте.

Выполнение реакции. Поместите в пробирку 3–4 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и добавьте 3–4 капли раствора NaCl . Образуется белый осадок хлорида свинца.

К полученной смеси прилейте ~1,5 мл дистиллированной воды и нагрейте пробирку на водяной бане до растворения осадка. При охлаждении раствора из него снова выпадает осадок хлорида свинца в виде игл.

Хромат калия K_2CrO_4 выделяет из растворов солей свинца (II) желтый осадок хромата свинца:



Осадок нерастворим в уксусной кислоте, но растворим в азотной кислоте и щелочах.

Выполнение реакции. Поместите в пробирку 3–4 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, добавьте такое же количество раствора K_2CrO_4 и наблюдайте выделение осадка.

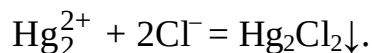
Иодид калия KI образует с ионами Pb^{2+} ярко-желтый осадок PbI_2 .

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, прибавьте 1–2 капли раствора иодида калия. Затем прибавьте 8–10 капель воды и столько же 2 М раствора уксусной кислоты (до $\text{pH} = 3\text{--}5$) и нагревайте на водяной бане до растворения осадка. После этого быстро охлаждайте пробирку с раствором под струей холодной воды и наблюдайте выпадение осадка иодида свинца в виде блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»). При медленном остывании раствора на воздухе кристаллы PbI_2 образуются более крупные.

4. Реакции катиона ртути (I) Hg_2^{2+}

Растворы солей ртути (I) содержат группировку – $\text{Hg} - \text{Hg} -$, в которой ртуть двухвалентна. В этой группировке одна единица валентности затрачивается на связь между атомами ртути, поэтому формальная степень окисления ртути равна +1.

Растворы хлоридов и соляная кислота осаждают из растворов солей ртути (I) хлорид ртути (I) или каломель:



Так же как и AgCl , осадок Hg_2Cl_2 белого цвета, но, в отличие от хлорида серебра, Hg_2Cl_2 не растворяется, а чернеет при действии на него раствора аммиака. Почернение осадка обусловлено выделением при реакции мелкораздробленной металлической ртути:



Это важнейшая реакция иона Hg_2^{2+} , которую мы будем применять для его открытия.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку ~5 капель раствора нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавьте такое же количество раствора хлорида натрия. Выпадает белый осадок каломели. При добавлении нескольких капель раствора аммиака осадок чернеет.

IV. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

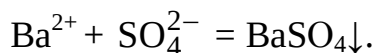
1. Общая характеристика катионов третьей группы

К третьей группе относятся катионы кальция Ca^{2+} , стронция Sr^{2+} и бария Ba^{2+} . Эти катионы бесцветны. В воде хорошо растворимы галогениды, нитраты и ацетаты этих катионов. Гидроксиды катионов этой группы являются сильными электролитами, и растворимость их уменьшается в ряду $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Групповым реагентом на катионы этой группы является раствор серной кислоты, реже растворы водорастворимых сульфатов. Сульфаты практически нерастворимы в кислотах, а также в щелочах. Поэтому их перевод в раствор после отделения от других групп катионов представляет сравнительно сложную операцию. $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $\text{PP}(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$, $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Из приведенных значений произведений растворимости следует, что наименее растворим сульфат бария, а наиболее растворим сульфат кальция. Вследствие этого при добавлении серной кислоты к смеси катионов третьей группы BaSO_4 выделяется моментально даже из разбавленных растворов, осадок SrSO_4 – только через некоторое время, а CaSO_4 – только из концентрированных растворов солей кальция (Sr^{2+} и Ba^{2+} при этом не должны присутствовать). Для более полного осаждения Ca^{2+} к анализируемому раствору добавляют этиловый спирт, в присутствии которого растворимость CaSO_4 уменьшается.

2. Реакции катиона бария Ba^{2+}

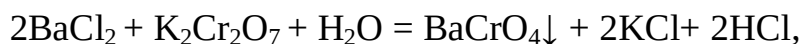
Серная кислота и растворимые сульфаты (ион SO_4^{2-}) образуют с ионом Ba^{2+} мелкокристаллический осадок BaSO_4 :

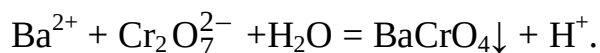


Как труднорастворимая соль сильной кислоты сульфат бария нерастворим в кислотах.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора BaCl_2 и прибавляйте по каплям раствор H_2SO_4 . Выпадает белый мелкокристаллический осадок сульфата бария.

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с ионом Ba^{2+} желтый осадок BaCrO_4 , а не BaCr_2O_7 , как можно было ожидать:





Образование хромата бария BaCrO_4 , а не дихромата BaCr_2O_7 в этой реакции объясняется тем, что хромат бария менее растворим в воде, чем дихромат бария.

Осадок BaCrO_4 растворим в сильных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте. Так как сильная кислота (HCl) образуется в результате самой реакции, то реакция до конца не доходит. Для связывания катионов водорода в раствор добавляют ацетат натрия CH_3COONa , в результате образуется слабая уксусная кислота ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$) и реакция с дихроматом калия идет практически до конца.

В отличие от Ba^{2+} , ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} при действии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ осадков не образуют, поэтому открытию катионов бария не мешают.

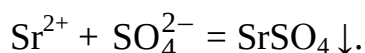
Выполнение реакции. Поместите в пробирку 5 капель раствора BaCl_2 , прибавьте 5 капель раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 4–5 капель раствора CH_3COONa . Образуется желтый кристаллический осадок хромата бария.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли бария, например BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и др., окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

Выполнение реакции. На кончике платиновой или нихромовой проволоки, смоченной раствором HCl , внесите в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли бария или каплю раствора BaCl_2 и наблюдайте окраску пламени.

3. Реакции катиона стронция Sr^{2+}

Серная кислота и растворимые сульфаты образуют белый осадок SrSO_4 , практически нерастворимый в кислотах (почему?):



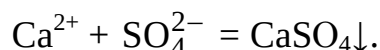
Гипсовая вода, т.е. насыщенный водный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, также образует с ионом Sr^{2+} осадок (муть) SrSO_4 . Добавление гипсовой воды приводит к образованию осадка, также и с катионом Ba^{2+} . Разница между катионами стронция и бария состоит в том, что SrSO_4 выделяется только при длительном стоянии, Ba^{2+} образует с гипсовой водой осадок сразу же.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 4 капли раствора SrCl_2 , добавьте 5–6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане и оставьте на 10–15 мин. Появление незначительной мути, а не обильного осадка, свидетельствует о присутствии в растворе ионов Sr^{2+} .

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в характерный карминово-красный цвет. Методика аналогична описанной выше для теста на другие катионы.

4. Реакции катиона кальция Ca^{2+}

Серная кислота и растворимые сульфаты образуют белый осадок CaSO_4 только в сравнительно концентрированных растворах солей кальция:



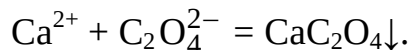
Гипсовая вода с растворами солей кальция (в отличие Ba^{2+} и Sr^{2+}) муты не образует (почему?).

Реакцию катионов кальция с сульфат-ионами обычно проводят как микрокристаллоскопическую.

Выполнение реакции. На каплю раствора соли кальция подействуйте на предметном стекле каплей разбавленного раствора H_2SO_4 и слегка упарьте до появления каемки по краям капли. Рассмотрите образовавшиеся кристаллы гипса под микроскопом. Они выпадают в виде красивых сросшихся пучков игл или звездочек.

Сульфаты бария и стронция выпадают в осадок в виде мелких кристаллов, легко отличимых от характерных крупных кристаллов гипса.

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с ионом Ca^{2+} белый осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте:



Этой наиболее важной качественной реакции иона Ca^{2+} мешает присутствие ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} , которые образуют с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ аналогичные осадки.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3 капли раствора CaCl_2 , прибавьте каплю уксусной кислоты и 3 капли раствора оксалата аммония. Выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция.

V. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

1. Общая характеристика катионов четвертой группы

Четвертая аналитическая группа включает катионы алюминия Al^{3+} , хрома Cr^{3+} , цинка Zn^{2+} , олова Sn^{2+} и Sn^{4+} , мышьяка As^{3+} и As^{5+} . Иногда сюда же относят и катионы сурьмы (III) Sb^{3+} . В водных растворах соединения мышьяка (III) обычно находятся в виде арсенитов (ион AsO_2^- – анион метамышьяковистой кислоты HAsO_2), а мышьяка (V) – в виде арсенатов (ион AsO_4^{3-} – анион мышьяковой кислоты H_3AsO_4).

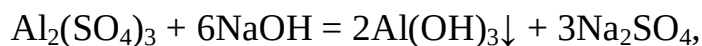
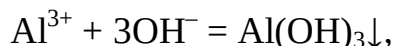
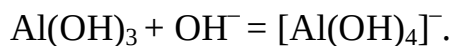
Из солей катионов четвертой группы в воде хорошо растворимы сульфаты, нитраты и галогениды алюминия, цинка и хрома (III). Ионы Al^{3+} , Zn^{2+} и Sn^{2+} бесцветны, соединения хрома (III) окрашены в зеленый или фиолетовый цвет. Гидроксиды катионов этой группы труднорастворимы и являются слабыми электролитами. Кроме того, они обладают амфотерными свойствами, что лежит в основе объединения этих катионов в отдельную группу.

Групповым реагентом является водный раствор гидроксида натрия (или калия) в присутствии пероксида водорода. При действии группового реагента катионы осаждаются из раствора в виде амфотерных гидроксидов. В избытке щелочи гидроксиды растворяются с образованием гидроксокомплексов $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и др. Соли катионов четвертой группы в водных растворах сильно гидролизуются. Для соединений хрома и мышьяка характерна склонность к окислительно-восстановительным реакциям, что используется при анализе.

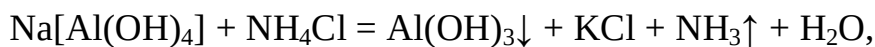
2. Реакции катиона алюминия Al^{3+}

Ион Al^{3+} в растворе бесцветен.

Щелочи КОН и NaOH при прибавлении их *по каплям* к растворам солей алюминия осаждают белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:



При добавлении солей аммония к щелочному раствору, полученному после растворения гидроксида алюминия, гидроксокомплексы алюминия разрушаются, и снова выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Этой реакцией нередко пользуются для открытия иона Al^{3+} и отделения его от ионов цинка и хрома (III). В отличие от гидроксокомплексов алюминия, гидроксокомплексы цинка и хрома не образуют осадков $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при действии NH_4Cl .

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–5 капель раствора AlCl_3 и прибавьте по каплям раствор NaOH . Выпадает белый осадок гидроксида алюминия. Продолжайте прибавление по каплям раствора NaOH до растворения осадка.

К раствору прибавьте несколько кристаллов хлорида аммония и нагрейте смесь. Снова выпадает осадок гидроксида алюминия.

Ализарин образует с гидроксидом алюминия труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое «алюминиевым лаком».

Ионы железа (II), хрома (III) и марганца (II) также образуют окрашенные ализариновые лаки.

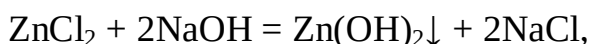
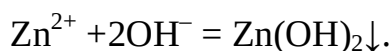
Реакцию лучше всего выполнять капельным методом на полоске фильтровальной бумаги.

Выполнение реакции. Нанесите на полоску фильтровальной бумаги каплю исследуемого на Al^{3+} раствора, после чего подержите бумагу 1–2 мин над горлышком склянки с концентрированным раствором аммиака. При этом ион Al^{3+} осаждается в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$. Далее получившееся влажное пятно обработайте каплей спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака. Образуется ярко-красное окрашивание – признак наличия Al^{3+} . Чтобы окраска была более заметной, рекомендуется подсушить бумагу над горячей электроплиткой.

3. Реакции катиона цинка Zn^{2+}

Ион Zn^{2+} бесцветен.

Щелочи NaOH и KOH из растворов солей цинка выделяют белый студенистый осадок гидроксида цинка:

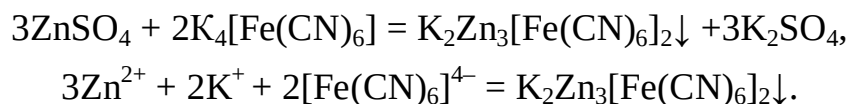


Гидроксид обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется в разбавленных кислотах и в избытке щелочи:



Выполнение реакции. В пробирку внесите 5–6 капель раствора ZnCl_2 и прибавьте 1–2 капли раствора NaOH . Выпадает белый осадок гидроксида цинка. Продолжайте прибавлять по каплям раствор NaOH при перемешивании содержимого пробирки. Осадок растворяется.

Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровавая соль) образует с ионом Zn^{2+} белый осадок двойной соли – гексацианоферрата (II) цинка и калия, растворимый в щелочах:



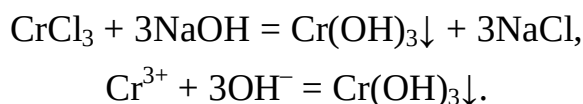
Эта реакция отличает ион Zn^{2+} от Al^{3+} , который с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осадка не образует.

Выполнение реакции. Прибавьте к 5–10 каплям раствора ZnCl_2 в пробирке 5–6 капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и нагрейте смесь до кипения. Наблюдайте выпадение белого осадка гексацианоферрата (II) цинка и калия.

4. Реакции катиона хрома (III)

Растворы солей трехвалентного хрома зеленого или фиолетового цвета, растворы хроматов (например, K_2CrO_4) – желтого цвета, растворы дихроматов ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – оранжевого цвета.

Щелочи NaOH и KOH образуют с ионом Cr^{3+} осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-фиолетового или серо-зеленого цвета:



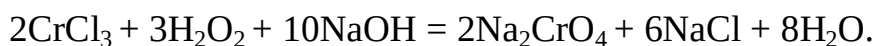
Осадок растворяется в разбавленных кислотах, а также в растворах щелочей:



что указывает на амфотерность гидроксида хрома (III).

Выполнение реакции. Внесите в пробирку несколько капель соли хрома (III) и добавляйте по каплям раствор NaOH до выпадения осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. При дальнейшем прибавлении NaOH осадок растворяется с образованием раствора гидрохроматов хрома (III) ярко-зеленого цвета.

Пероксид водорода H_2O_2 в присутствии щелочи окисляет ион хрома Cr^{3+} в хромат-ион CrO_4^{2-} . Реакция сопровождается характерным внешним признаком – изменением окраски раствора на ярко-желтую, обусловленную присутствием иона CrO_4^{2-} :



Если полученный раствор хромата подкислить разбавленной серной кислотой, то пероксид водорода окисляет хромат в надхромовую кислоту H_2CrO_6 синего цвета, легко переходящую в эфирный слой. Это – наиболее характерная реакция хрома.

Выполнение реакции.

1. Получение хромат-иона. В пробирку поместите 2 капли раствора соли хрома (III) и добавьте несколько капель раствора щелочи (образующийся осадок гидроксида хрома должен раствориться). Прибавьте 3 капли раствора пероксида водорода и слегка подогрейте на водяной бане. Наблюдайте переход окраски из зеленой в желтую.

2. Получение надхромовой кислоты. В пробирку поместите 3 капли разбавленной серной кислоты, 2 капли раствора пероксида водорода и 1 мл эфира (или изоамилового спирта); смесь встряхните. Затем добавьте 2–3 капли полученного раствора хромата (желтого цвета) и снова встряхните. Наблюдайте окраску органического слоя.

VI. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПЯТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

1. Общая характеристика катионов пятой группы

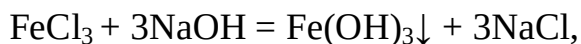
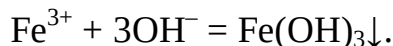
К пятой аналитической группе относятся катионы марганца Mn^{2+} , железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , висмута Bi^{3+} . Обычно в эту же группу включают катионы магния Mg^{2+} и сурьмы Sb^{3+} и Sb^{5+} . Из солей катионов этой группы хорошо растворимы нитраты, сульфаты и хлориды. Гидроксиды этих катионов – слабые труднорастворимые электролиты. Они не растворяются в избытке щелочи (отличие от гидроксидов четвертой группы) и в растворе аммиака (отличие от гидроксидов шестой группы).

Групповым реагентом является водный раствор щелочи или 25 % водный раствор аммиака. При действии группового реагента катионы пятой группы осаждаются из раствора в виде гидроксидов. Все соли катионов пятой группы подвергаются гидролизу, особенно соли железа (III) и висмута (III). Это свойство используется для открытия этих катионов. Ионы Fe^{3+} и Bi^{3+} легко образуют комплексные соединения. Это свойство используется не только для открытия, но и для маскировки ионов Fe^{3+} . Элементы пятой группы имеют переменную степень окисления (кроме магния), поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции. Это свойство используется для открытия ионов Mn^{2+} и ионов Bi^{3+} .

2. Реакции катиона железа (III) Fe^{3+}

Растворы солей трехвалентного железа имеют желтую или красно-бурую окраску.

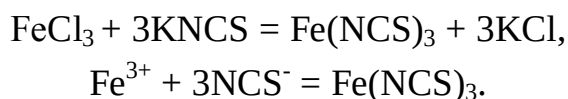
Щелочи NaOH и KOH и аммиак $NH_3 \cdot H_2O$ образуют с ионом Fe^{3+} красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$:



В отличие от $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$, гидроксид железа (III) не обладает амфотерными свойствами и поэтому не растворяется в избытке щелочи.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора $FeCl_3$ и прибавьте 3–4 капли раствора NaOH. Выпадает красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$.

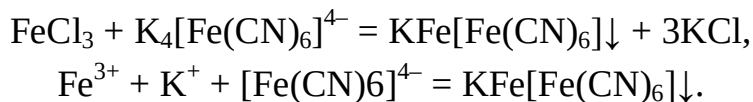
Тиоцианат калия KNCS или тиоцианат аммония NH₄NCS (роданид калия или аммония) образует с ионом Fe³⁺ тиоцианат (роданид) железа Fe(NCS)₃, представляющий собой растворимое в воде вещество кроваво-красного цвета:



Кроме Fe(NCS)₃, при рассматриваемой реакции образуется целый ряд таоцианатных комплексов, начиная с Fe(NCS)²⁺ и заканчивая Fe(NCS)₆³⁻.

Выполнение реакции. Поместите в пробирку 3–4 капли раствора соли железа (III) и прибавьте 3–4 капли раствора тиоцианата калия KNCS или аммония. Раствор окрашивается в красный цвет.

Гексацианоферрат (II) калия K₄[Fe(CN)₆] (желтая кровяная соль) образует с ионом Fe³⁺ темно-синий осадок «берлинской лазури»:



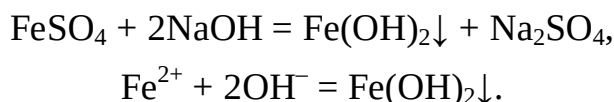
Течению этой важнейшей реакции иона Fe³⁺ благоприятствует умеренное подкисление раствора. Щелочи разлагают берлинскую лазурь с образованием Fe(OH)₃.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора соли железа (III), прибавьте 1–2 капли раствора HCl и 2 капли раствора K₄[Fe(CN)₆]. Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает темно-синий осадок берлинской лазури.

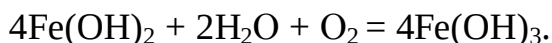
3. Реакции катиона железа (II) Fe²⁺

Растворы солей двухвалентного железа бледно-зеленого цвета. Разбавленные растворы бесцветны.

Щелочи NaOH и KOH осаждают ион Fe²⁺ в отсутствии воздуха в виде белого (а при обычных условиях – грязно-зеленоватого) осадка Fe(OH)₂:



Осадок быстро окисляется на воздухе, меняя свою окраску до бурой. Конечный продукт окисления – Fe(OH)₃:

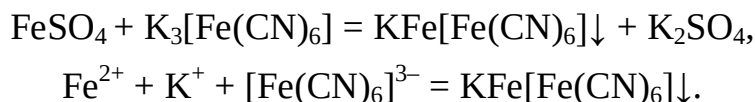


Осадок Fe(OH)₂ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах.

Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также осаждает $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (осаждение неполное), в присутствии же солей аммония (например NH_4Cl) осаждение вовсе не происходит.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 5–6 капель раствора соли железа (II) и по каплям добавляйте раствор NaOH до прекращения выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. На воздухе осадок постепенно буреет.

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



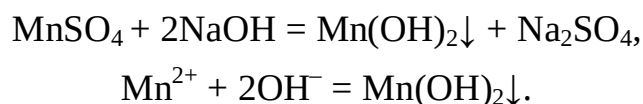
Осадок нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами. Ионы железа (III) не образуют осадка с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора соли железа (II), прибавьте 1–2 капли раствора HCl и 2–3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок турнбулевой сини.

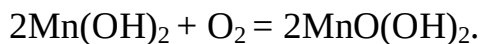
4. Реакции катиона марганца (II) Mn^{2+}

Растворы солей марганца (II) бледно-розового цвета. Разбавленные растворы бесцветны.

Щелочи NaOH и KOH образуют с ионом Mn^{2+} белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах:



Осадок быстро буреет на воздухе вследствие окисления кислородом воздуха до черно-коричневого гидроксида оксомарганца (IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



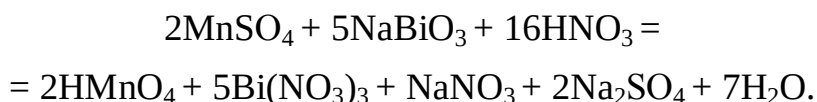
В отличие от $\text{Mn}(\text{OH})_2$, осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ нерастворим в разбавленной H_2SO_4 .

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляйте по каплям раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$. При стоянии осадок темнеет вследствие образования $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Окисление Mn^{2+} в MnO_4^- . Катионы Mn^{2+} под действием различных окислителей окисляются до перманганат-ионов MnO_4^- , окрашивающих раствор в малиново-фиолетовый цвет. В качестве окислителей применяют висмутат натрия NaBiO_3 , диоксид свинца PbO_2 и др. Чаще всего использу-

ют висмутат натрия. Реакцию окисления Mn^{2+} до MnO_4^- используют для открытия катионов двухвалентного марганца в растворе. Реакции окисления проводят в отсутствие хлорид-ионов Cl^- , так как они восстанавливаются перманганат-ионами до хлора Cl_2 , а окраска самих перманганат-ионов при этом исчезает.

Окисление висмутатом натрия в кислой среде протекает по уравнению



Избыток висмутата натрия может маскировать окраску раствора.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку ~5 капель концентрированной HNO_3 , несколько крупинок висмутата натрия. Смесь перемешайте и прибавьте к ней 1–2 капли раствора сульфата MnSO_4 или нитрата $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ марганца (II) (но не хлорида MnCl_2 !). Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет.

Окисление диоксидом свинца в кислой среде при нагревании



При избытке соли марганца (II) образуется $\text{MnO}(\text{OH})_2$, а не перманганат-ион, при этом вместо фиолетовой окраски раствора появляется бурая.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку небольшое количество PbO_2 и прибавьте ~1 мл раствора HNO_3 . Нагрев смесь до кипения, прибавьте каплю раствора сульфата или нитрата марганца (II) и опять нагрейте до кипения. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

VII. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

1. Общая характеристика катионов шестой группы

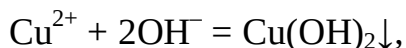
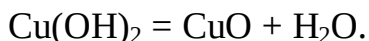
К шестой аналитической группе относятся катионы меди Cu^{2+} , кадмия Cd^{2+} , ртути (II) Hg^{2+} , кобальта Co^{2+} и никеля Ni^{2+} . К растворимым солям этих катионов относятся хлориды, нитраты и сульфаты. Гидроксиды катионов этой группы являются труднорастворимыми слабыми электролитами. Гидроксиды меди и ртути неустойчивы и разлагаются на соответствующий оксид и воду: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – при нагревании, а $\text{Hg}(\text{OH})_2$ – при обычной температуре. Соли катионов шестой группы в растворах гидролизуются. Для всех катионов этой группы характерны реакции комплексообразования.

Групповым реагентом является 25 % водный раствор аммиака. При действии аммиака вначале выделяются осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента (растворение образующихся соединений происходит за счет образования растворимых комплексных аммиакатов). Однако осадки соединений кобальта и ртути растворяются в избытке раствора аммиака только в присутствии солей аммония. Медь, ртуть и кобальт имеют переменную степень окисления, поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции, некоторые из которых используются для открытия отдельных ионов.

2. Реакции катиона меди (II) Cu^{2+}

Растворы солей меди окрашены в голубой либо в зеленый цвет.

Щелочи NaOH и KOH образуют с ионом Cu^{2+} голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, чернеющий при нагревании вследствие превращения в CuO :

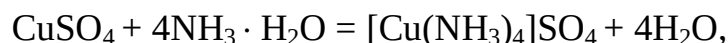
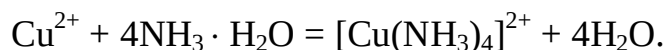


Гидроксид меди (II) обладает слабо выраженными амфотерными свойствами, поэтому частично растворим в избытке NaOH или KOH (особенно при нагревании) с образованием гидроксокомплексов меди (II).

В присутствии глицерина, а также комплексообразующих органических кислот (например, винной или лимонной) ион Cu^{2+} образует комплексные соединения синего цвета, не осаждаемые при действии щелочей.

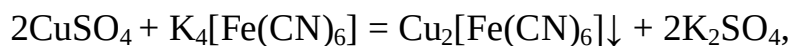
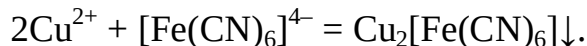
Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора соли меди (II) и прибавьте 1–2 капли раствора NaOH . Образуется осадок гидроксида меди (II) голубого или сине-зеленого цвета.

Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, будучи прибавлен в небольшом количестве, осаждает основную соль зеленоватого цвета, например, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. В избытке аммиака осадок растворяется с образованием комплексного аммиачного соединения меди интенсивно синего цвета. Суммарное уравнение:



Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–5 капель раствора CuSO_4 и прибавляйте по каплям разбавленный раствор аммиака при перемешивании смеси. выпадающий вначале голубовато-зеленоватый осадок $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ затем растворяется с образованием ярко-синего раствора.

Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль) образует с ионом Cu^{2+} красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди (II):



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке (образование комплексного соединения). Он разлагается также при действии щелочей с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета.

Среди изучаемых катионов с желтой кровяной солью образуют окрашенные осадки Fe^{3+} (темно-синий), Ni^{2+} (светло-зеленый), Hg^{2+} (светло-желтый).

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора CuSO_4 и прибавьте 2–3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. выпадает красно-коричневый осадок гексацианоферрата (II) меди (II).

Иодид калия KI реагирует с солями меди (II) с выделением свободного иода и белого осадка иодида меди (I):

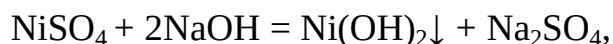
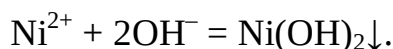


Выполнение реакции. К 3–4 каплям раствора CuSO_4 добавьте 3–4 капли раствора KI . Наблюдайте изменение окраски раствора.

3. Реакции катиона никеля (II) Ni^{2+}

Ион Ni^{2+} в водных растворах имеет зеленую окраску.

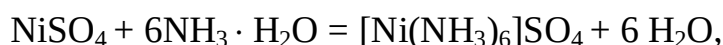
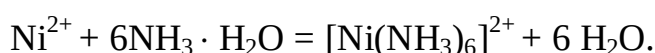
Щелочи NaOH и KOH образуют с ионом Ni^{2+} зеленый осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



Осадок растворим в кислотах.

Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образует сначала зеленый осадок основной соли $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$, который растворяется затем в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием комплексной соли синего цвета.

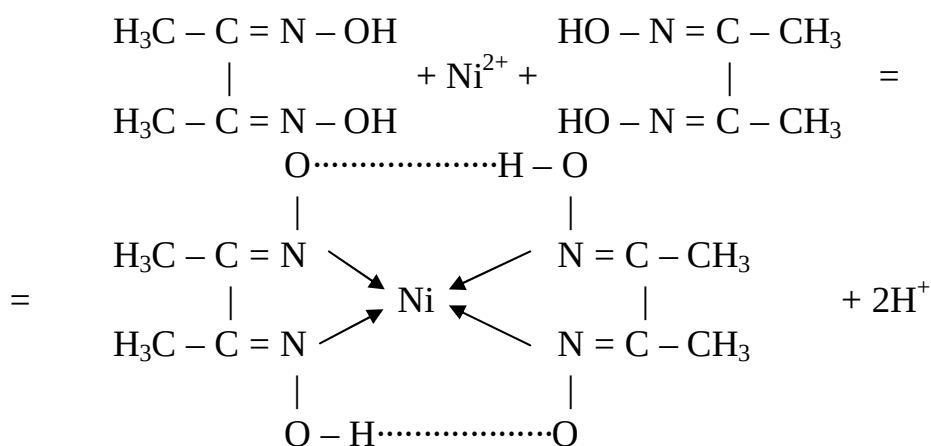
Суммарное уравнение реакции:



Такой же раствор синего цвета, хотя и более интенсивно окрашенный, образуют с избытком аммиака соли меди (II).

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора соли никеля (II) и прибавляйте по каплям при перемешивании *разбавленный* раствор аммиака до выпадения зеленого осадка $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$. Затем добавляйте по каплям при перемешивании *концентрированный* раствор аммиака до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета.

Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с ионом Ni^{2+} в аммиачной среде характерный ало-красный осадок внутрекомплексной соли. Современное название соли – бис-диметилглиоксиматоникель (II). Реакция идет по схеме:



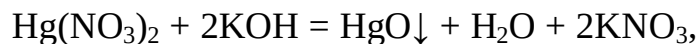
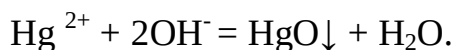
Рассматриваемой реакции мешают ионы Fe^{2+} , которые дают с диметилглиоксимом красную окраску. Должны отсутствовать также катионы, образующие с $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ окрашенные осадки гидроксидов (например, Fe^{3+}), которые могут маскировать реакцию.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора соли никеля (II), прибавьте 3–4 капли раствора аммиака и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Выпадает розово-красный осадок комплекса.

4. Реакции катиона ртути (II) Hg^{2+}

В водных растворах ион Hg^{2+} бесцветен.

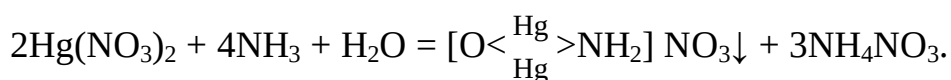
Щелочи NaOH и KOH образуют с солями ртути (II) желтый осадок HgO , так как гидроксид ртути (II) неустойчив:



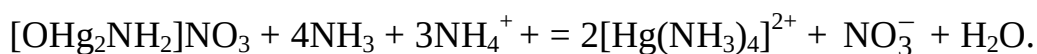
Осадок легко растворим в кислотах.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора соли ртути (II) и прибавляйте по каплям раствор NaOH. Выпадает желтый осадок оксида ртути (II).

Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждает белый осадок амидного соединения, например:

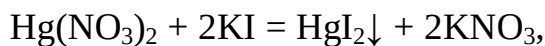


В отличие от других катионов шестой группы, которые образуют с раствором аммиака осадки, легко растворяющиеся в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, амидные соединения ртути растворяются в избытке аммиака только в присутствии солей аммония с образованием бесцветного комплексного катиона тетраамминртути (II) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

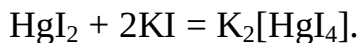


Выполнение реакции. К 3–4 каплям раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ прибавляйте по каплям водный раствор аммиака до выпадения белого осадка. Затем в пробирку добавьте 3–4 капли раствора NH_4Cl и далее по каплям – водный раствор аммиака при перемешивании до полного растворения осадка.

Иодид калия KI образует с ионом Hg^{2+} оранжево-красный осадок HgI_2 :

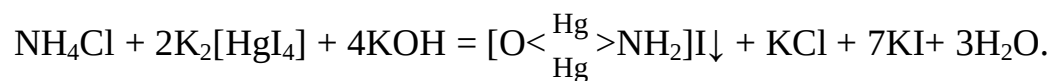


В избытке реактива осадок растворяется вследствие образования бесцветной комплексной соли – тетраиодомеркурата (II) калия:



Если к полученному раствору прибавить каплю раствора аммиака или какой-либо соли аммония и концентрированного раствора щелочи, то

образуется характерный красно-бурый осадок иодида оксидимеркураммония, например:



Эту реакцию под названием реакции Несслера мы уже применяли для открытия иона аммония. С таким же успехом она может быть использована и для открытия иона Hg^{2+} .

VIII. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Классификация анионов основывается в большинстве случаев на различиях в растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот.

Эта классификация не является строго установленной, так как различные авторы подразделяют анионы на разное число групп. Мы будем подразделять изучаемые анионы только на три группы [2], как показано в табл. 2.

Таблица 2

Классификация анионов

Номер группы	Характеристика группы	Анионы, образующие группу	Групповой реагент
I	Соли бария труднорастворимы в воде	SO_4^{2-} – (сульфат-ион) SO_3^{2-} – (сульфит-ион) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – (тиосульфат-ион) CO_3^{2-} – (карбонат-ион) PO_4^{3-} – (фосфат-ион) AsO_4^{3-} – (арсенат-ион) AsO_3^{3-} – (арсенит-ион) $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ – (тетраборат-ион) CrO_4^{2-} – (хромат-ион) F^- – (фторид-ион) SiO_3^{2-} – (силикат-ион) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – (оксалат-ион)	BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе
II	Соли серебра трудно-растворимы в воде и разбавленной HNO_3	Cl^- – (хлорид-ион) Br^- – (бромид-ион) I^- – (иодид-ион) S^{2-} – (сульфид-ион) NCS^- – (тиоцианат (роданид)-ион) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – (ферроцианид-ион) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – (феррицианид-ион)	AgNO_3 в присутствии HNO_3
III	Соли бария и серебра растворимы в воде	NO^- (нитрат-ион) NO_2^- – (нитрит-ион) CH_3COO^- – (ацетат-ион) MnO_4^- – (перманганат-ион)	Группового реагента нет

В противоположность катионам анионы в большинстве случаев не мешают открытию друг друга. Поэтому к реакциям отделения приходится прибегать в сравнительно редких случаях. Чаще же открытие анионов ведут дробным методом, т.е. в отдельных порциях исследуемого раствора. В соответствии с этим при анализе анионов групповые реагенты применяют обычно не для разделения групп, а лишь для их обнаружения. Понятно, что, если установлено отсутствие данной группы, нет смысла проводить реакции на отдельные входящие в нее анионы. Таким образом, проведение групповых реакций значительно облегчает работу.

С большинством реакций мы уже встречались при изучении катионов. Например, катионы Ba^{2+} и Pb^{2+} мы открывали при помощи анионов SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} . Наоборот, последние можно открыть при помощи солей бария или свинца. Аналогично этому реактивом на ион Ag^+ является ион Cl^- , и наоборот, ион Cl^- можно открыть при помощи Ag^+ и т.д.

IX. АНАЛИЗ ПЕРВОЙ ГРУППЫ АНИОНОВ

1. Общая характеристика анионов I группы

К первой группе анионов относятся: SO_4^{2-} (сульфат-ион), SO_3^{2-} (сульфит-ион), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (тиосульфат-ион), CO_3^{2-} (карбонат-ион), PO_4^{3-} (фосфат-ион), AsO_4^{3-} (арсенат-ион), AsO_3^{3-} – (арсенит-ион), $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (тетраборат-ион), CrO_4^{2-} – (хромат-ион), F^- (фторид-ион), SiO_3^{2-} – (силикат-ион), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – (оксалат-ион), и др. *Перечисленные анионы образуют с ионами Ba^{2+} труднорастворимые в воде соли, которые (за исключением BaSO_4) растворимы в кислотах. Таким образом, групповым реагентом первой группы анионов является BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном ($\text{pH} = 7 - 9$) растворе.*

Соли, образуемые анионами первой группы с ионом Ag^+ , в отличие от солей, образуемых анионами второй группы, растворимы в разбавленных кислотах или даже в воде (Ag_2SO_4 , AgF).

2. Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

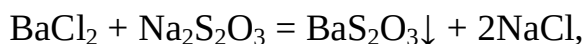
Хлорид бария BaCl_2 (ион Ba^{2+}) при взаимодействии с растворами, содержащими ион SO_4^{2-} , образует белый осадок BaSO_4 . Как труднорастворимая соль сильной кислоты сульфат бария *нерастворим в кислотах*. Этим BaSO_4 отличается от солей бария всех других анионов, чем и пользуются при открытии иона SO_4^{2-} .

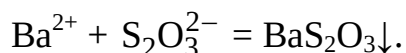
Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора Na_2SO_4 (или другого растворимого сульфата), прибавьте каплю разбавленного раствора HCl и 2–3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок сульфата бария.

3. Реакции тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Тиосульфат-ион является анионом тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

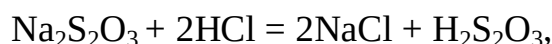
Хлорид бария BaCl_2 , прибавленный в избытке, образует с анионом $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок BaS_2O_3 :





Выполнение реакции. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавьте 2–3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок тиосульфата бария. Так как BaS_2O_3 легко образует пересыщенные растворы, при выполнении следует потереть стенки пробирки стеклянной палочкой

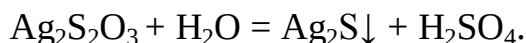
Кислоты выделяют из растворов тиосульфатов свободную тиосерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которая разлагается на H_2O , SO_2 и серу:



Образующаяся при реакции сера вызывает помутнение раствора, которое наступает тем скорее, чем больше концентрация и выше температура раствора.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и столько же капель разбавленного раствора HCl . Раствор мутнеет вследствие выделения элементарной серы, и ощущается характерный запах сернистого газа. Сразу же после окончания опыта пробирку нужно вымыть, в противном случае выделившаяся сера очень плотно пристанет к стенкам пробирки.

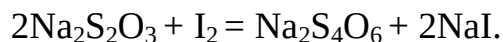
Нитрат серебра AgNO_3 , прибавленный в избытке, образует белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который быстро желтеет, затем буреет и в конце концов становится черным вследствие превращения в сульфид серебра:



При избытке тиосульфата происходит растворение осадка с образованием комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и прибавьте 2–3 капли AgNO_3 . Выделяется белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, постепенно изменяющий окраску на буро-черную.

Раствор иода обесцвечивается растворами тиосульфатов с образованием тетраионатов (т.е. солей тетраионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$), например:



Реакция между иодом и тиосульфатом имеет очень большое значение в количественном анализе.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли разбавленного раствора I_2 , имеющего желтую окраску и прибавляйте по каплям раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания раствора иода.

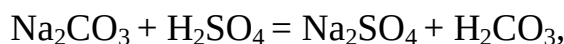
4. Реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

Хлорид бария BaCl_2 осаждает ион CO_3^{2-} в виде белого осадка BaCO_3 , растворимого в HCl и CH_3COOH с выделением CO_2 . При действии

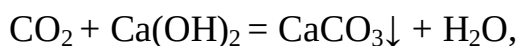
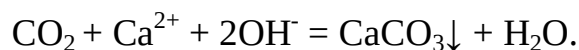
H_2SO_4 карбонат бария превращается в еще менее растворимый сульфат бария.

Выполнение реакции. Налейте в пробирку 2–3 капли раствора Na_2CO_3 и прибавляйте 2–3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок карбоната бария.

Кислоты разлагают все карбонаты с выделением CO_2 (шипение, вскипание), например:

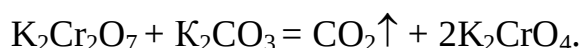


Выделение CO_2 можно обнаружить с помощью известковой воды (т.е. раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$), которая при действии CO_2 мутнеет вследствие образования осадка CaCO_3 :



Выполнение реакции. В пробирку 1 налейте 8–10 капель раствора Na_2CO_3 или NaHCO_3 , прибавьте столько же капель HCl или H_2SO_4 и *сразу же* закройте пробирку 1 пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой быстро погрузите в известковую воду, находящуюся в пробирке 2. В первой пробирке наблюдается выделение пузырьков углекислого газа, в пробирке-приемнике – помутнение раствора.

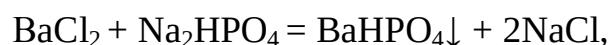
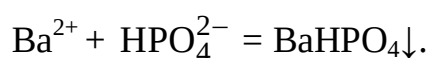
Кристаллический бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ реагирует с концентрированным раствором карбонатов с выделением пузырьков углекислого газа:



Выполнение реакции. Упарьте в фарфоровой чашке 1,5–2 мл исследуемого раствора, затем внесите в раствор кристалл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и наблюдайте за выделением пузырьков газа с поверхности кристалла.

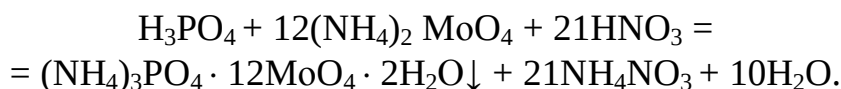
5. Реакции фосфат-иона P O_4^3

Хлорид бария BaCl_2 образует с растворами фосфатов белые осадки, растворимые в кислотах (кроме H_2SO_4). Для изучения реакции следует использовать раствор гидрофосфата натрия:



Выполнение реакции. Внесите в пробирку 4–6 капель Na_2HPO_4 и прибавляйте по каплям раствор BaCl_2 до прекращения образования белого осадка гидрофосфата бария.

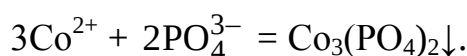
Молибденовая жидкость, т.е. раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3 образует с фосфатами характерный желтый осадок фосформолибдата аммония [3]:



В литературе [1, 2] приводятся и другие схемы, описывающие эту важнейшую для фосфат-иона реакцию. Осадок фосформолибдата аммония растворяется в избытке фосфата с образованием комплексных анионов. Вследствие этого молибденовую жидкость надо брать в большом избытке.

Выполнение реакции. К 2–3 мл молибденовой жидкости, нагретой до 50–60 °С, прибавьте по каплям раз в пять меньший объем раствора гидрофосфата натрия. Если нужно, дайте раствору постоять. Чувствительность реакции повышается при прибавлении твердого нитрата аммония NH_4NO_3 (влияние одноименных ионов NH_4^+ , понижающих растворимость осадка).

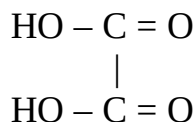
Хлорид кобальта CoCl_2 образует красивый фиолетовый осадок $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимый в кислотах. Опыт лучше удастся с фосфатом, а не с гидрофосфатом натрия. Реакции мешают катионы, дающие с фосфат-ионами окрашенные осадки:



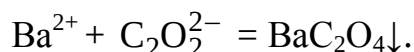
Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли Na_3PO_4 или 3–4 капли Na_2HPO_4 . Добавляйте по каплям раствор CoCl_2 до прекращения образования фиолетового осадка фосфата кобальта (II).

6. Реакции оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ является анионом щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ее структурная формула:



Хлорид бария BaCl_2 дает с ионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ белый осадок BaC_2O_4 , растворимый в минеральных кислотах и (при кипячении) в уксусной кислоте:



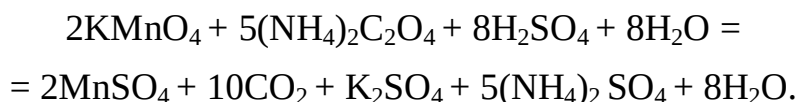
Выполнение реакции. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прибавьте 2–3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок оксалата бария.

Соли кальция (ион Ca^{2+}) осаждают ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в виде белого осадка CaC_2O_4 , растворимого в минеральных кислотах, но нерастворимого в ук-

сусной кислоте. Отношение к уксусной кислоте отличает CaC_2O_4 от солей кальция всех других изучаемых нами анионов (за исключением CaF_2 и CaSO_4 , который может образоваться в случае большой концентрации ионов SO_4^{2-} в растворе).

Выполнение реакции аналогично предыдущей.

Перманганат калия KMnO_4 в кислой среде окисляет щавелевую кислоту и оксалаты до CO_2 :



Раствор KMnO_4 при этом обесцвечивается. Напомним, что обесцвечивать (т.е. восстанавливать) KMnO_4 способны и другие восстановители, например, сульфиды, сульфиты, тиосульфаты или нитриты.

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, добавьте 3–5 капель раствора H_2SO_4 и нагрейте смесь до 70–80 °С (не выше).

К горячему раствору медленно, по каплям прибавляйте разбавленный раствор KMnO_4 . Обесцвечивание обычно начинается не сразу. Прибавление 1–2 капель MnSO_4 каталитически ускоряет реакцию.

Реакция между оксалат-ионами и перманганатом калия имеет большое значение в количественном анализе.

Х. АНАЛИЗ ВТОРОЙ ГРУППЫ АНИОНОВ

1. Общая характеристика анионов второй группы

В состав второй группы анионов входят Cl^- (хлорид-ион), Br^- (бромид-ион), I^- (иодид-ион), S^{2-} (сульфид-ион), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (гексацианоферрат (III)-ион (ферроцианид-ион)) и др. Эти анионы осаждаются ионом Ag^+ в азотнокислом растворе, т.к. образуемые ими соли серебра нерастворимы в разбавленной HNO_3 .

В отличие от анионов второй группы, соли серебра, образованные анионами третьей группы, а также анионами SO_4^{2-} и F^- , растворимы в воде, образованные же остальными анионами первой группы – растворимы в разбавленной HNO_3 .

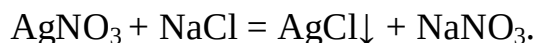
Следовательно, групповым реагентом второй группы анионов является AgNO_3 в присутствии разбавленной HNO_3 .

Ионы S^{2-} окисляются азотной кислотой до серы (или до ионов SO_4^{2-}), поэтому при испытании на присутствие анионов второй группы ее групповым реагентом следует подкислять азотной кислотой не исследуемый раствор, а раствор нитрата серебра.

Соли бария анионов второй группы растворимы в воде. Поэтому, в отличие от анионов первой группы, анионы второй группы не осаждаются BaCl_2 . В водных растворах анионы первой группы бесцветны (за исключением ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$).

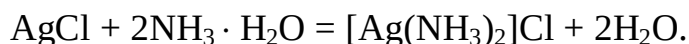
2. Реакции хлорид-иона Cl^-

Нитрат серебра AgNO_3 дает с ионом Cl^- белый творожистый осадок AgCl . На свету осадок становится серо-фиолетовым, а затем – чернеет (разложение):



Как труднорастворимая соль сильной кислоты AgCl нерастворим в кислотах (например, HNO_3), однако он легко растворяется при действии веществ, способных связывать ион Ag^+ в комплексы, например, NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN .

Чтобы отличить хлорид серебра от бромида или иодида серебра, применяют различные буферные растворы, содержащие аммиак, например раствор, содержащий 0,25 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,01 М AgNO_3 и 0,25 М KNO_3 в 1 л. В таких буферных растворах иодид и бромид серебра не растворяются, в раствор переходит только AgCl :



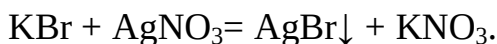
Полученный раствор отделяют от осадка и подкисляют азотной кислотой, комплексное соединение при этом разлагается, а хлорид серебра выпадает в осадок:



Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора HCl , NaCl или KCl и добавьте 4–5 капель раствора AgNO_3 . Выпадает белый творожистый осадок.

3. Реакции бромид-иона Br^-

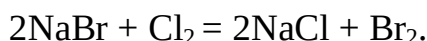
Нитрат серебра AgNO_3 образует с растворами бромидов белый или желтоватый осадок AgBr , нерастворимый в HNO_3 :



Осадок малорастворим в водном растворе аммиака, что отличает его от AgCl .

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора NaBr или KBr и прибавьте 4–5 капель раствора AgNO_3 . Выпадает желтоватый осадок бромида серебра.

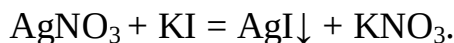
Окисление хлорной водой. При взаимодействии растворимых в воде бромидов с хлорной водой (раствором Cl_2) или гипохлоритом натрия (NaClO) в нейтральной или кислой средах выделяется свободный бром:



Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора NaBr или KBr , добавьте 2–3 капли раствора H_2SO_4 и 4–5 капель хлорной воды или раствора NaClO . При этом раствор бурит вследствие выделения свободного Br_2 . При избытке хлорной воды окраска переходит в желтоватую вследствие образования BrCl .

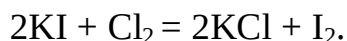
4. Реакции иодид-иона I^-

Нитрат серебра AgNO_3 образует с ионом I^- желтый осадок AgI , нерастворимый в азотной кислоте, а также в аммиаке (отличие от AgCl):



Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора KI и прибавьте 4–5 капель раствора AgNO_3 . Выпадает светло-желтый осадок иодида серебра.

Окисление хлорной водой. Хлорная вода Cl_2 (а также NaClO) в кислой среде окисляют иодид-ионы I^- до иода I_2 :

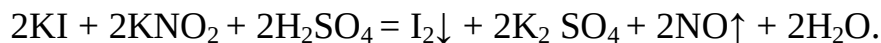


Выделяющийся иод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет, сходный с окраской раствора Br_2 . Отличить раствор иода от раствора брома позволяет крахмал, который в присутствии иода окрашивается в характерный синий цвет.

При избытке хлорной воды образующийся иод окисляется до бесцветной иодноватой кислоты HIO_3 , и раствор обесцвечивается.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора KI и прибавляют по каплям хлорную воду до выделения свободного иода. Выделяющийся иод окрашивает раствор крахмала в интенсивно синий цвет.

Нитриты калия или натрия в присутствии H_2SO_4 или HCl окисляют иодид-ионы по уравнению:



Образующийся при реакции I_2 выпадает в виде темного осадка или окрашивает раствор в бурый цвет. Обнаружить его образование можно с помощью крахмала (синий цвет).

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора KI , 2–3 капли раствора H_2SO_4 , каплю свежеприготовленного раствора крахмала и 2–3 капли раствора NaNO_2 .

Смесь окрашивается в синий цвет.

Соли свинца (II) образуют с ионом I^- ярко-желтый или золотистый осадок (см. разд. III, п. 3).

В отличие от PbI_2 , осадки PbCl_2 и PbBr_2 белого цвета.

ХІ. АНАЛИЗ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ АНИОНОВ

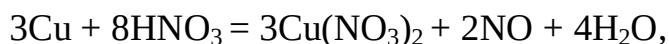
1. Общая характеристика анионов третьей группы

К третьей группе анионов относятся NO_3^- (нитрат-ион), NO_2^- (нитрит-ион), CH_3COO^- (ацетат-ион), MnO_4^- (перманганат-ион) и др.

Характерной особенностью этой группы является растворимость соответствующих солей бария и серебра, вследствие чего ни AgNO_3 , ни BaCl_2 не осаждают анионов третьей группы. Из солей серебра менее других растворимы AgNO_2 и CH_3COOAg , которые поэтому могут выпадать в осадок из достаточно концентрированных растворов. Но при разбавлении водой и нагревании они легко растворяются. Группового реагента третьей группы нет. Анионы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- бесцветны, ион MnO_4^- малиново-фиолетового цвета.

2. Реакции нитрат-иона NO_3^-

Реакция с медью и серной кислотой. Нитрат-ион взаимодействует в среде концентрированной серной кислоты при нагревании с металлической медью с образованием буро-желтых паров оксидов азота:



Выполнение реакции. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора KNO_3 , прибавьте 3–4 капли концентрированной H_2SO_4 , кусочек металлической меди и осторожно нагрейте пробирку (под тягой). Выделяются буро-желтые пары диоксида азота.

Восстановление до аммиака. Нитрат-ион при взаимодействии с металлическим алюминием или цинком в щелочной среде восстанавливается до аммиака:



Выделяющийся аммиак ощущается по запаху и окрашивает влажную бумажную полоску универсального индикатора в синий цвет. Аналогичную окраску приобретает и влажная красная лакмусовая бумага, бесцветная фенолфталеиновая бумага при этом становится малиновой.

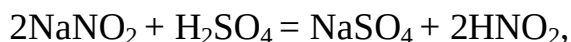
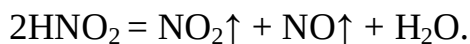
Открытию NO_3^- этой реакцией мешает присутствие иона NH_4^+ , который должен быть предварительно удален из раствора кипячением со щелочью. Мешают реакции и все другие анионы, содержащие азот, которые также восстанавливаются алюминием до NH_3 .

Выполнение реакции. Внесите в пробирку 5–6 капель раствора NaNO_3 или KNO_3 , 5–6 капель раствора NaOH и несколько кусочков алюминия. Пробирку закройте (не слишком плотно) ватным тампоном толщиной около 1 см для удержания брызг щелочи, уносимых выделяющимися газами. Поверх тампона поместите кусочек влажной индикаторной бумаги и нагрейте. Наблюдайте изменение окраски индикатора.

3. Реакции нитрит-иона NO_2^-

Все описанные выше реакции иона NO_3^- дает также и ион NO_2^- . Отличить ион NO_2^- от иона NO_3^- можно при помощи следующих реакций.

Кислоты разлагают все нитриты с образованием газообразного NO_2 , окрашенного в бурый цвет, например:



Выполнение реакции. В 2–3 капли раствора NaNO_2 прибавьте 2–3 капли разбавленной серной кислоты. Выделяются желто-бурые пары оксидов азота.

Иодид калия KI в присутствии разбавленной H_2SO_4 окисляется нитритами до свободного I_2 . Эту реакцию мы уже применяли для открытия иодид-иона (см. разд. X, п. 3). С таким же успехом она может быть использована для открытия нитрит-иона.

ХІІ. АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА

В некоторых случаях при экспресс-анализах используют качественные реакции, характерные для того или иного элемента или соединения. Представление об этих исследованиях дает предлагаемая работа.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Проверьте наличие в лаборатории необходимого оборудования и реактивов. Подготовьте на рабочем столе штатив с пробирками и рабочий журнал для записи наблюдений.

Получите у преподавателя образец соли для анализа, запишите в рабочий журнал и приступайте к анализу.

1. Внешний вид. Обратите внимание на внешний вид соли, в частности, на ее окраску. Бесцветные или белые кристаллы в пробе говорят об отсутствии в ней окрашенных катионов и анионов, синие указывают на возможность присутствия солей меди, бледно-розовые – солей марганца (II), зеленые – железа (II), никеля (II), а иногда и меди (II), желтые – хроматов; оранжевые – дихроматов.

Сделайте предварительный вывод о возможном составе соли.

2. Реакция на пламя. Кристаллы пробы в петле нихромовой(или железной) проволоки внесите в бесцветное пламя горелки. Мгновенное улетучивание пробы без окраски пламени указывает на то, что анализируемая соль – соль аммония. Запишите окраску пламени, если оно окрашено, и сделайте еще один предварительный вывод о катионном составе соли. Затем растворите часть пробы в воде и приступайте к анализу раствора. Поскольку в соли присутствует только один катион (очень редко – два) и один анион, все операции, связанные с разделением, отпадают, и задача существенно упрощается.

3. Реакция среды раствора. Определите реакцию среды раствора. Если реакция раствора щелочная, в растворе присутствует какой-либо анион слабой кислоты и катион *s*-элемента.

Если реакция среды кислая, то в растворе присутствует соль катиона *p*- или *d*-элемента и сильной кислоты.

Если среда нейтральная, то в растворе присутствует какой-либо гидролизующийся (или слабо гидролизующийся) катион и анион сильной кислоты или соль аммония слабой кислоты (например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$).

4. Обнаружение катиона. После проведенных указанных предварительных испытаний соли, когда круг предполагаемых для открытия катионов более или менее ясен, обнаружьте предполагаемый катион соответствующими качественными реакциями.

Из отдельных проб раствора при помощи групповых реагентов определите, катионы каких аналитических групп присутствуют в растворе.

К 3–4 каплям испытуемого раствора прибавьте 3–4 капли раствора Na_2CO_3 . Если осадок не выпадает, то в растворе могут присутствовать только катионы калия, натрия или аммония, которые открывают в отдельных пробах.

К 10–12 каплям раствора прибавьте 2–3 капли раствора HCl (2 н.). В случае появления осадка добавляют соляной кислоты до полного осаждения. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и обнаруживают в нем катионы серебра, свинца или ртути.

К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют 4–5 капель смеси раствора H_2SO_4 (2 н.) с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов бария, кальция или стронция, которые открывают характерными для них реакциями.

Если при действии HCl и H_2SO_4 осадков не образуется, то к 2–3 каплям новой порции исследуемого раствора добавляют 5–6 капель NaOH (2 н.). Если выпавший осадок растворяется в избытке NaOH , это свидетельствует о присутствии в растворе катионов алюминия, цинка, хрома или олова.

Если при действии на избыток раствора NH_4OH (25 %) осадок не растворяется, это указывает на наличие катионов магния, железа, марганца (II), висмута или сурьмы.

Если при действии на исследуемый раствор избытка раствора NH_4OH осадок растворяется, то это признак присутствия катионов меди, кобальта или никеля.

5. Обнаружение анионов. Данные о присутствии катиона в растворе упрощают открытие аниона. Зная растворимость солей по катиону, определяют анионы, с которыми может быть образована соль. Например, если соль содержала катион меди (II), то анион может быть лишь Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_2^- или NO_3^- и CH_3COO^- . С остальными анионами Cu^{2+} образует нерастворимые в воде соли. Проведите качественные реакции на предполагаемые анионы и сделайте вывод о качественном составе соли.

1. Испытание реакции среды исследуемого раствора.

Если среда кислая, в ней не могут присутствовать CO_3^{2-} и SiO_3^{2-} . Если при этом раствор не имеет запаха, отсутствуют S^{2-} , SO_3^{2-} и NO_2^- .

2. Проба на анионы I группы и обнаружение иона SO_4^{2-} .

К отдельной пробе нейтрального или слабощелочного (кислые растворы нейтрализуйте $\text{Ba}(\text{OH})_2$) раствора прибавьте раствор BaCl_2 . Образование раствора указывает на присутствие анионов первой группы. Если осадок не растворяется в разбавленной HNO_3 , присутствует ион SO_4^{2-} . Если осадок не образовался, анионы BO_2^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ все же могут присутствовать.

3. Проба на анионы II группы и обнаружение иона Cl^- .

К нескольким каплям исследуемого раствора прибавьте раствор AgNO_3 . Образование черного осадка служит указанием на присутствие S^{2-} , если наблюдается постепенный переход от желтого до черного, это указывает на присутствие не S^{2-} , а $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В ту же пробирку добавьте 1–2 мл HNO_3 и нагрейте. Если осадок полностью растворился, анионы Cl^- , Br^- , I^- отсутствуют.

Если осадок не растворяется полностью, его исследуют на присутствие Cl^- . Для этого добавляют еще немного раствора нитрата серебра, чтобы ионы Cl^- полностью осадились, осадок отфильтровывают, промывают, переносят часть его в пробирку и добавляют аммиачный раствор серебра. Выпавший осадок отделяют, фильтрат подкисляют раствором HNO_3 . Выпавший осадок свидетельствует о присутствии иона Cl^- .

4. Проба на присутствие анионов-восстановителей и обнаружение ионов S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} .

1 мл исследуемого раствора подкислите 2 н. H_2SO_4 и прибавляйте по каплям разбавленный раствор иода, окрашенный в синий цвет крахмала. Обесцвечивание раствора указывает на присутствие восстановителей.

5. Проба на присутствие анионов-окислителей.

К отдельной пробе исследуемого раствора, подкисленной 2 н. раствором H_2SO_4 , прибавьте немного бензола и раствора KI . Появление фиолетовой окраски бензольного слоя указывает на присутствие окислителей (NO_2^- , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-}). Если описанная проба дала отрицательный результат, к другой порции раствора прибавьте насыщенный раствор MnCl_2 в концентрированной HNO_3 и нагревайте 1 мин. Появление черной или бурой окраски указывает на присутствие иона NO_3^- . Подтвердите это другими реакциями иона NO_3^- .

6. Проба на выделение газов.

Отдельную порцию исследуемого раствора обработайте 2 н. раствором H_2SO_4 , слегка встряхивайте содержимое пробирки, осторожно постукивая пальцем по нижней ее части. Если выделение пузырьков газа не заметно, нагрейте. Образование газов (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2) указывает на возможность присутствия ионов CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- .

Установив на основании результатов предварительных испытаний анионы, присутствие которых в растворе возможно, откройте их качественными реакциями дробным методом.

Обнаружению аниона CO_3^{2-} мешают S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Их предварительно окисляют перекисью водорода или растворами KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

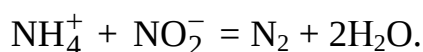
1. Обнаружению фосфат-ионов мешают анионы AsO_4^{3-} и AsO_2^- . При их присутствии к исследуемому раствору добавляют немного 2 н. раствора NH_4Cl и NH_4OH , а затем раствор соли магния. В подкисленном фильтрате обнаруживают AsO_2^- . Осадок растворяют в кислоте и в отдельных пробах открывают PO_4^- и AsO_4^{3-} .

2. Ионы S^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ мешают открытию друг друга. При совместном присутствии этих анионов необходимо применять систематический ход анализа: сначала отделяют ион SO_3^{2-} , осаждая его хлоридом стронция, и определяют его в осадке. Затем в фильтрате осаждают анион S^{2-} раствором хлорида цинка в присутствии ацетата натрия. В осадке открывают сульфид-ион в фильтрате – тиосульфат-ион.

3. Ион CrO_4^{2-} открывают только в том случае, если раствор имеет желтую окраску.

4. Обнаружению Br^- и I^- мешают анионы-восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Их предварительно окисляют раствором KMnO_4 в кислой среде.

5. Ион NO_2^- мешает открытию NO_3^- . Удаление NO_2^- может быть достигнуто путем осторожного нагревания раствора с твердым NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



7. Испытание на анионы II группы. 2–3 раствора подкисляют двумя каплями 2 н. HNO_3 и добавляют одну каплю AgNO_3 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов II группы.

8. Испытание на анионы III группы. Если при испытании на анионы I и II групп осадки не выпадают, то, возможно, присутствуют анионы III группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Кн. 1 / Ю. Я. Харитонов. – М. : Высшая школа, 2001.
2. Алексеев, В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. – М. : Химия, 1973.
3. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : в 3-х т. Т. 1 / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1976.

Учебное издание

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Составитель
СЕМЧЕНКО Татьяна Константиновна

Редактор А. Г. Темникова
Верстка А. А. Стаценко

Подписано в печать 28.08.2014. Формат 60×84¹/₁₆.
Усл. печ. л. 3,02.
Заказ № 329. Тираж 50.

Издательство ПГУ
Пенза, Красная, 40, т.: 56-47-33

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

*Методические указания
к лабораторному практикуму
для студентов, обучающихся по специальности
«Инженерная защита окружающей среды»*

Пенза
Издательство ПГУ
2014

