МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Лабораторный практикум для студентов специальности «Фармация»

ПЕНЗА 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

Качественный анализ

Лабораторный практикум для студентов специальности «Фармация»

Составители:
С. В. Кабанов, Т. К. Семченко,
И. Г. Кольчугина

Под редакцией Ю. П. Перелыгина

Пенза
Издательство ПГУ
2016

УДК 540
К12

Р е ц е н з е н т
кандидат химических наук, доцент
кафедры порохов и взрывчатых веществ Пензенского филиала
Военной академии материально-технического обеспечения
им. генерала армии А. В. Хрулева
Т. М. Афанасьева

К12 **Качественный анализ** : лаб. практикум для студентов специальности «Фармация» / сост.: С. В. Кабанов, Т. К. Семченко, И. Г. Кольчугина ; под ред. Ю. П. Перелыгина. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2016. – 112 с.

Даны общие положения и понятия качественного химического полумикроанализа, основы сульфидной классификации катионов, а также схемы анализа по качественному анализу катионов, анионов и их смесей. Описаны важнейшие аналитические свойства и реакции обнаружения катионов и анионов.

Лабораторный практикум подготовлен на кафедре «Химия» Пензенского государственного университета и предназначен для студентов, обучающихся по специальности 33.05.01 «Фармация».

УДК 540

© Пензенский государственный
университет, 2016

Введение

В системе подготовки специалиста-фармацевта аналитическая химия (аналитика) занимает важнейшее место.

Изучение аналитики необходимо, прежде всего, для получения навыков и знаний, требуемых для установления подлинности лекарственных средств, содержащих в своем составе катионы металлов. Такого рода испытания непосредственно связаны со знаниями аналитических свойств катионов, условий и результатов протекания качественных химических реакций.

Ряд соединений, содержащих в своем составе металлы, занимает определенное место среди фармацевтических препаратов.

Натрий, калий, магний и кальций входят в состав лекарственных средств, регулирующих биохимические процессы в организме человека. Свойствами гидратированных ионов этих металлов обусловлены процессы осмоса и прочность костной ткани.

Восстановленное железо, глицерофосфат, лактат, сахарат, аскорбинат, сульфат железа в виде твердых лекарственных форм и растворов для инъекций применяются для стимулирования функций кроветворных органов и лечения железодефицитных анемий. Способствуют кроветворению также препараты, содержащие кобальт: цианкобламин, коамид, ферковен. В качестве дезинфицирующих и антисептических вяжущих веществ применяют перманганат калия, сульфат и оксид цинка, алюминиево-калиевые квасцы. Цинк входит в состав цинк-инсулина, обладающего сахаропонижающим действием.

Железо, кобальт, марганец и цинк входят в число так называемых «металлов жизни», которые играют важнейшую роль в жизнедеятельности организма, являясь элементами, катализирующими многие реакции, протекающие «in vivo». При этом умение обнаружить ионы металлов дает возможность судить об их распределении в крови и отдельных органах, понять функциональные особенности организма.

Неорганические соединения мышьяка: арсенаты калия и натрия, оксид мышьяка (III) относятся к группе лекарственных средств, которые влияют на обменные процессы и применяются для коррекции кислотно-щелочного и ионного равновесия в организме. Органические соединения мышьяка и висмута входят в состав противосифилитических препаратов: новарсенола, осарсола, бисмоверола. Соли висмута, оксиды висмута и свинца содержатся в мазях, применяемых при воспалительных заболеваниях кожи: ксероформ, дерматол, диахильная мазь, а таблетки с основным нитратом висмута «Викалин» используют при язвенной болезни желудка и гастритах. Ртуть входит в состав препаратов, усиливающих функцию почек, так называемых ртутных диуретиков. Соли ртути обладают антисептическими свойствами.

Содержащие серебро препараты: протаргол, колларгол, нитрат серебра применяют как вяжущие, антисептические и противовоспалительные средства при заболеваниях верхних дыхательных путей.

При анализе катионов широко применяют все основные типы химических реакций – нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования и осаждения. Поэтому изучение данного раздела качественного химического анализа базируется на знаниях, полученных студентами в курсе неорганической химии.

Следует обратить особое внимание и расширить имеющиеся сведения об окислительно-восстановительных свойствах элементов, о способности катионов переходных металлов к комплексообразованию с неорганическими и органическими лигандами для применения этих процессов при разделении, обнаружении и маскировании ионов. Анализ катионов предполагает глубокие знания теоретических основ буферных растворов и явления гидролиза солей.

При анализе катионов студент встречается с применением в аналитических целях экстракции веществ в органическую фазу.

Общие положения и понятия

1. Задачи и методы качественного химического полумикроанализа

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 надобности. 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 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)

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

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 катионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а целыми группами, пользуясь их одинаковым отношением к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами.* Групповой реагент, в общем случае, удовлетворяет следующим требованиям:

1) групповой реагент осаждает отделяемые ионы практически полностью, т.е. их концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л;

2) полученный после действия группового реагента осадок должен легко переводиться в раствор (растворяться в кислотах, растворах лигандов-комплексообразователей и т.д.);

3) избыток группового реагента не должен мешать определению ионов, оставшихся в растворе.

Таким образом, в основу классификации катионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими с групповыми реагентами соединений, позволяющее разделять отдельные группы катионов.

Наиболее широко применяются сероводородная (сульфидная), кислотно-основная и аммиачно-фосфатная классификации катионов. Каждая из этих схем анализа обладает определенными достоинствами

и недостатками, но в конечном итоге при тщательном выполнении все они дают правильные результаты. Сульфидная классификация катионов приводится в табл. 1.

Таблица 1

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}	Нет
II	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$
III	Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	$(NH_4)_2S$ в нейтральной и щелочной среде
IV	Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}	H_2S в кислой среде
V	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	HCl

Сульфидная классификация основана на различной растворимости в воде сульфидов, гидроксидов, карбонатов и хлоридов.

Главным недостатком сульфидной классификации является то, что разделение групп при этом связано с применением сероводорода. Поэтому в данном практикуме применяется кислотно-основная классификация. Эта классификация разработана менее детально, чем сероводородная, однако при ее использовании не требуется получения и применения токсичного сероводорода. Согласно этой классификации определение катионов основано на использовании различий в свойствах гидроксидов различных металлов, а также на различной растворимости образуемых ими хлоридов и сульфатов.

По кислотно-основной классификации все катионы делятся на шесть групп (табл. 2).

Таблица 2

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

Окончание табл. 2

Группа	Катионы	Групповой реагент	Характеристика групп
III	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	2 н. H_2SO_4	Сульфаты не растворимы 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, не растворимые 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

В последующих главах кислотно-основная классификация будет рассмотрена более подробно.

Лабораторная работа № 1

Первая аналитическая группа катионов

1. Общая характеристика катионов первой группы

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

Катионы щелочных металлов имеют законченные двух- или восьмиэлектронные оболочки, подобные оболочкам элементов с элект-ронной 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 сульфидов, 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.

Задачи: приобрести навыки качественного анализа растворов. Экспериментально изучить свойства катионов первой аналитической группы, научиться анализировать смесь катионов первой группы в растворе.

Реактивы:

растворы хлорида аммония, хлорида натрия, хлорида калия, карбоната натрия; сухие соли аммония, натрия, калия;

реактив Несслера: раствор $K_2[HgJ_4]$ в КОН;

насыщенный раствор гексагидроксостибата калия;

свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия;

гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ (или раствор винной кислоты в присутствии ацетата натрия);

40 %-й раствор формальдегида;

0,1 %-й спиртовой раствор фенолфталеина.

Оборудование: спиртовки, полумикропробирки, колбы, стеклянные палочки, центрифуга, индикаторная бумага.

2. Реакции обнаружения катионов первой аналитической группы

При проведении реакций обращают внимание:

1) на наблюдаемый эффект: выпадение осадка, его цвет, характер, выделение газа, окрашивание раствора;

2) условия проведения реакции: pH среды, нагревание, добавление органического реагента и т.д.;

3) свойства выделяющихся осадков: растворимость их в растворах кислот, щелочей и т.д.;

4) мешающие катионы в условиях обнаружения;

5) чувствительность реакций.

2.1. Реакции катиона лития Li^+

Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4. Гидрофосфат натрия в нейтральной или слабощелочной среде образует с катионами лития белый осадок фосфата (ортофосфата) лития Li_3PO_4:

$$3Li^+ + HPO_4^{2-} = Li_3PO_4 + H^+$$

Для увеличения полноты осаждения при проведении реакции добавляют этанол, поскольку в водно-этанольной среде раствори-мость фосфата лития уменьшается. Фосфат лития растворим в растворах кислот и солей аммония. Реакцию проводят обычно в аммиачной среде для связывания выделяющихся ионов водорода. Предел обнаружения катионов лития данной реакцией составляет 5 мкг. Мешают все катионы, образующие нерастворимые (малорастворимые) в воде фосфаты.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 10 капель раствора соли лития, прибавляют столько же капель концентрированного раствора аммиака, несколько капель этанола и 15 капель раствора гидрофосфата натрия. Через 5 мин выпадает белый мелкокристаллический осадок, растворимый в уксусной кислоте. Большое количество этанола не следует прибавлять во избежание выделения осадка Na_2HPO_4.

Реакция с растворимыми карбонатами. Карбонат-ионы CO_3^{2-} осаждают из водных нейтральных, щелочных (но не кислых!) растворов солей лития белый осадок карбоната лития Li_2CO_3:

$$2Li^+ + CO_3^{2-} = Li_2CO_3$$

Карбонат лития заметно растворим в воде, вследствие чего катионы лития осаждаются из раствора неполностью. Поэтому для проведения реакции используют концентрированные растворы солей лития и растворимых карбонатов. Реакцию предпочтительно проводить при нагревании, так как растворимость карбоната лития в воде уменьшается с ростом температуры. Карбонат лития растворяется в кислотах. Предел обнаружения – 500 мкг. Мешают все катионы, образующие малорастворимые в воде карбонаты.

Выполнение реакции. В пробирку вносят несколько капель концентрированного раствора соли лития, прибавляют столько же концентрированного раствора соды Na_2CO_3 (или поташа K_2CO_3) и нагревают смесь. Выпадает белый мелкокристаллический осадок карбоната лития Li_2CO_3.

Реакция с растворимыми фторидами. Фторид-ионы F^- осаждают из водных растворов солей лития белый осадок малорастворимого в воде фторида лития LiF:

$$Li^+ + F^- = LiF$$

Растворимость фторида лития в воде уменьшается в присутствии аммиака. Предел обнаружения – 50 мкг. Мешают катионы Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, также дающие осадки фторидов.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли лития, 1–2 капли концентрированного аммиака и 4–5 капель раствора фторида аммония NH_4F. Смесь нагревают. Медленно выпадает аморфный осадок фторида лития. Осадок растворяется в уксусной кислоте.

Окрашивание пламени газовой горелки. Соли лития окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет.

Выполнение реакции. На платиновой или нихромовой проволочке (или на кончике графитового стержня) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов хлорида лития LiCl. Пламя окрашивается в карминово-красный цвет. Если пламя окрашивается в желтый цвет из-за присутствия следов катионов натрия, то его рассматривают через синее стекло, которое поглощает желтые лучи.

2.2. Реакции катиона аммония NH_4^+

Реакция со щелочью. Едкие щелочи (NaOH, KOH) выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$$

Выполнение реакции. 1–2 капли соли аммония вносят в пробирку, добавляют 3–4 капли раствора щелочи и слегка нагревают на водяной бане. Выделяющийся аммиак обнаруживают по запаху или по посинению лакмусовой или универсальной индикаторной бумаги. Реакция чувствительна, специфична и позволяет дробно обнаруживать ион аммония в присутствии катионов всех аналитических групп.

Реакция с реактивом Несслера.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 1–2 капли раствора соли аммония, 5 капель воды и прибавляют 2–3 капли реактива Несслера. Образуется характерный красно-бурый осадок:

$$NH_4^+ + 2[HgJ_4]^{2-} + 4OH^- = [NH_2Hg_2O]I\downarrow + 7I^- + 3H_2O$$

Проведению реакции мешают катионы других аналитических групп, образующие окрашенные осадки гидроксидов. Реакция очень чувствительная, однако менее специфична, чем реакция со щелочью.

2.3. Реакции катиона натрия Na^+

Реакция с гексагидроксостибатом (V) калия.

Выполнение реакции. Катионы натрия образуют с гексагидроксостибатом(V) калия $K[Sb(OH)_6]$ в нейтральном (pH ≈ 7) растворе белый мелкокристаллический осадок гексагидроксостибата (V) натрия $Na[Sb(OH)_6]$:

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- = Na[Sb(OH)_6]$$

Если осадок сразу не выпадает, потрите стенки пробирки стеклянной палочкой.

Условия проведения:

а) концентрация соли натрия должна быть достаточно высокой;

б) среда раствора должна быть нейтральной или слабощелочной;

в) реакция должна проводиться на холоду (пробирку поместить в стакан с холодной водой).

Окрашивание пламени.

Выполнение реакции. На кончике нихромовой проволочки вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов соли натрия. Пламя окрашивается в желтый цвет, не исчезающий несколько секунд.

2.4. Реакции катиона калия K^+

Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия. Гексанитрокобальтат (III) натрия (кобальтинитрит натрия) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок преимущественного состава $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$$

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли калия прибавляют 1–2 капли раствора кобальтинитрита натрия и, если осадок не выпадет, дают постоять 2–3 мин. Образуется хорошо различимый осадок желтого цвета. Для проведения реакции следует использовать только свежеприготовленный раствор реагента (темно-желтого цвета). Реакция протекает в нейтральной или слабокислой (pH = 4–5) среде. При малой концентрации ионов K^+ (при выполнении задачи) рекомендуется реакционную смесь охладить под струей водопроводной воды и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Наличие после центрифугирования на дне пробирки желтого пятна осадка указывает на присутствие ионов калия.

В сильных кислотах осадок растворяется с образованием непрочной слабой азотистой кислоты, которая легко разлагается и одновременно восстанавливает Co^{3+} до Co^{2+}:

$$K_2Na[Co(NO_2)_6] + 6H^+ = 6HNO_2 + Co^{3+} + Na^+ + 2K^+$$

$$2Co^{3+} + HNO_2 + H_2O = 2Co^{2+} + NO_3^- + 3H^+$$

$$2HNO_2 = H_2O + NO\uparrow + NO_2\uparrow$$

Поэтому к кислым растворам следует добавить несколько капель раствора ацетата натрия, связывающего протоны в слабую уксусную кислоту, в которой осадок нерастворим. При этом образуется ацетатная буферная смесь, поддерживающая значение pH раствора в пределах 4–5.

Щелочная среда (pH > 7) также недопустима, так как при действии щелочей реагент разлагается и выпадает темно-бурый осадок гидроксида кобальта:

$$[Co(NO_2)_6]^{3-} + 3OH^- = Co(OH)_3\downarrow + 6NO_2^-$$

Из катионов первой аналитической группы аналогичный желтый осадок образует ион аммония, поэтому в присутствии NH_4^+ обнаружение проводят по п. 2.

Обнаружение иона калия K^+ в присутствии ионов NH_4^+.

Выполнение реакции. К 3–5 каплям раствора, содержащего ионы калия и аммония, прибавляют равный объем 40 %-го раствора формальдегида и 1 каплю фенолфталеина. Затем добавляют по каплям раствор Na_2CO_3 до появления устойчивой красной окраски индикатора (pH > 10). В этих условиях ионы аммония связываются в гексаметилен-тетрамин (уротропин), не мешая определению K^+:

$$4NH_4^+ + 6HCOH + 4OH^- = N_4(CH_2)_6 + 10H_2O$$

Если в результате реакции образуется осадок карбонатов и гидроксидов, раствор 1–2 мин нагревают на водяной бане, осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают. Раствор подкисляют 2 М раствором CH_3COOH до исчезновения красной окраски и обнаруживают в нем K^+.

Реакция с гидротартратом натрия. Катионы калия с гидротартратом натрия ($NaHC_4H_4O_6$) в нейтральной среде образуют малорастворимый в воде белый кристаллический осадок гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$:

$$K^+ + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 + Na^+$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли калия, 2 капли раствора гидротартрата натрия и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Через некоторое время образуется белый кристаллический осадок. Осадок растворяется в кислотах и щелочах. Мешают катионы аммония, образующие осадок $NH_4HC_4H_4O_6$.

Окрашивание пламени.

Выполнение реакции. На кончике нихромовой проволочки вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов соли калия. Пламя окрашивается в фиолетовый цвет.

3. Анализ смеси катионов первой аналитической группы

Испытание на присутствие ионов NH_4^+. Вначале проводится испытание на присутствие иона аммония, так как он мешает открытию ионов K^+ и Na^+.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 1–2 капли испытуемого раствора и добавляют 3–4 капли реактива Несслера. Выпадение красно-бурого осадка указывает на присутствие в растворе солей аммония. Дальнейший ход анализа зависит от присутствия солей аммония в растворе.

Если соли аммония отсутствуют в растворе, то можно проводить испытание на присутствие ионов K^+ и Na^+.

Испытание на присутствие ионов Na^+. В пробирку помещают 3–4 капли испытуемого раствора и проверяют среду по лакмусу. Для этого с помощью стеклянной палочки каплю испытуемого раствора помещают на универсальную индикаторную бумажку. Если среда кислая, то добавляют по каплям разбавленный раствор КОН до слабощелочной реакции. Необходимо после каждой прибавленной капли раствора КОН проверять среду раствора по индикатору. После того, как нужная слабощелочная среда испытуемого раствора будет достигнута, к нему добавляют 5 капель раствора гексагидроксостибата (V) калия $K[Sb(OH)_6]$. Реакцию проводят на холоде под струей воды, потирая стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадение белого кристаллического осадка, особенно характерное его оседание на стенках пробирки указывают на присутствие в растворе ионов натрия.

Испытание на присутствие ионов K^+. В пробирку помещают 3 капли испытуемого раствора и 2–3 капли гексанитрокобальтата (III) натрия. Выпадение желтого кристаллического осадка указывает на присутствие ионов калия.

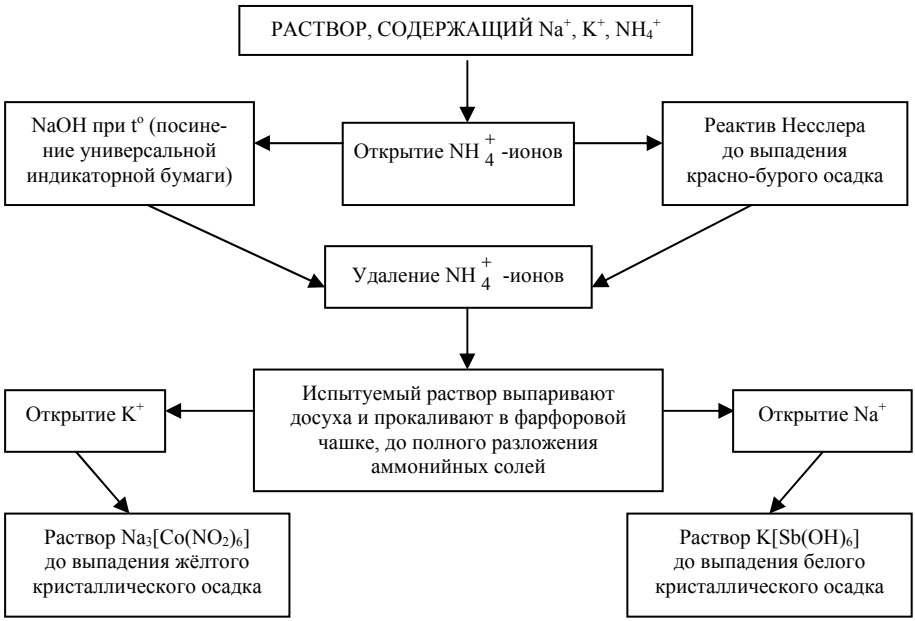
Если соли аммония присутствуют, их необходимо удалить, так как они мешают определению ионов K^+ и Na^+.

Для этого 1 мл испытуемого раствора переливают в маленькую фарфоровую чашку, осторожно выпаривают досуха и прокаливают сначала на небольшом, а затем на сильном огне до полного разложения аммонийных солей. Эту операцию надо проводить под тягой. После прекращения выделения белых паров остаток в чашке прока-

ливают еще 10–15 мин, охлаждают и добавляют немного дистиллированной воды, обмывая стенки чашки из промывалки. Помещают в пробирку 2 капли раствора и добавляют 3–4 капли реактива Несслера. Отсутствие красно-бурого осадка указывает на полное удаление солей аммония. Если соли аммония удалены не полностью, то раствор снова упаривают досуха и прокаливают. Эту операцию проделывают до тех пор, пока проба с реактивом Несслера не покажет отсутствие солей аммония.

Когда соли аммония удалены полностью, в растворе можно проводить испытание на присутствие ионов K^+ и Na^+. При определении ионов Na^+ нет необходимости проводить определение среды раствора, так как после длительного прокаливания свободная кислота отсутствует.

Ниже показана схема анализа катионов первой аналитической группы.



Контрольные вопросы

1. Дайте общую характеристику катионов первой аналитической группы.

2. Назовите реагенты, используемые для обнаружения катионов аммония, натрия и калия.

3. Объясните, почему катион аммония мешает открытию катионов натрия и калия.

4. Какие катионы окрашивают пламя спиртовки и в какой цвет?

Лабораторная работа № 2

Вторая аналитическая группа катионов

1. Общая характеристика катионов второй группы

Ко второй аналитической группе относят катионы Ag^+, Pb^{2+} и 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 чему можно переводить в раствор труднорастворимые соли AgCl и AgBr, что 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 $1{,}78 \cdot 10^{-10}$; $1{,}6 \cdot 10^{-5}$; $1{,}3 \cdot 10^{-18}$.

Хлорид свинца 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.

Задачи: изучить на практике свойства катионов второй группы. Научиться проводить анализ смеси катионов этой группы в растворе.

Реактивы:

растворы солей ртути (I), серебра, свинца;

растворы хлорида калия, бромида калия, йодида калия;

2 М раствор HNO_3; 2 М раствор уксусной кислоты; конц. H_2SO_4;

раствор хромата калия K_2CrO_4; 30 %-й раствор ацетата аммония; раствор хлорида олова(II);

растворы NH_4OH, NaOH; дифенилкарбазид O = C(NH – NH – $C_6H_5)_2$;

0,1 %-й спиртовой раствор фенолфталеина.

Оборудование: спиртовки, полумикропробирки, колбы, стеклянные палочки, индикаторная бумага, центрифуга.

2. Реакции обнаружения катионов второй аналитической группы

2.1. Реакции катиона серебра Ag^+

Реакция с растворимыми хлоридами, бромидами, йодидами. Ионы Cl^-, Br^-, I^- образуют с ионами серебра осадки, нерастворимые в азотной кислоте:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow \text{ (белый)}$$
$$Ag^+ + Br^- = AgBr\downarrow \text{ (бледно-желтый)}$$
$$Ag^+ + I^- = AgI\downarrow \text{ (желтый)}$$

Осадок AgCl растворяется в NH_4OH с образованием аммиачного комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$. Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg_2Cl_2. В отличие от AgCl, AgBr незначительно растворим в растворе аммиака, а AgI не растворим в NH_4OH:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + H_2O$$

Выполнение реакции. Для обнаружения ионов серебра в ходе анализа раствор аммиачного комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$ разделяют на две части. К одной добавляют каплю фенолфталеина и по каплям 2 М раствор HNO_3 до кислой реакции (до исчезновения красной окраски), затем еще 1–2 капли избытка. Раствор становится мутным вследствие образования AgCl:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ = AgCl + 2NH_4^+$$

К другой части раствора аммиачного комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$ добавляют 2–3 капли разбавленного раствора KI. Образуется желтый осадок AgI:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- + 2H_2O = AgI\downarrow + 2\ NH_4OH$$

В большом избытке йодида калия осадок йодида серебра может частично раствориться с образованием комплекса $[AgI_2]^-$.

Реакция с хроматом калия. Хромат калия K_2CrO_4 образует с ионами серебра кирпично-красный осадок хромата серебра:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

Осадок растворяется в растворе HNO_3 и концентрированном растворе гидроксида аммония NH_4OH:

$$Ag_2CrO_4 + 4NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]_2CrO_4 + 4H_2O$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора нитрата серебра $AgNO_3$, прибавляют 1–2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4. Выпадает кирпично-красный осадок.

Реакция со щелочами. Растворы KOH и NaOH осаждают из растворов солей серебра бурый осадок Ag_2O, который образуется при разложении гидроксида серебра:

$$2Ag^+ + 2OH^- = 2AgOH\downarrow$$

$$2AgOH = Ag_2O + H_2O$$

Осадок Ag_2O образуется и при действии NH_4OH на ионы серебра, но быстро растворяется в избытке аммиака.

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

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

Реакция с хлорид-ионами. Катионы Hg_2^{2+} при взаимодействии с хлорид-ионами Cl^- в растворах образуют белый осадок каломели Hg_2Cl_2:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2$$

На свету осадок постепенно чернеет с выделением тонкодисперсной металлической ртути:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$$

Осадок не растворяется в разбавленной, но растворяется в концентрированной азотной кислоте:

$$3Hg_2Cl_2 + 8HNO_3 = 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

При прибавлении к осадку каломели раствора аммиака он темнеет вследствие выделения тонкодисперсной металлической ртути:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl$$

Реакции образования каломели и ее взаимодействие с аммиаком используются при дробном открытии ртути (I).

Выполнение реакции. В пробирку вносят 5 капель раствора нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$ и прибавляют такое же количество раствора

хлорида натрия. Выпадает белый осадок каломели. Осадок разделяют на две части. К одной части прибавляют концентрированную азотную кислоту – осадок растворяется. К другой части прибавляют несколько капель раствора аммиака – осадок чернеет.

Реакция с гидроксидом аммония. Гидроксид аммония NH_4OH взаимодействует с солями ртути (I) с образованием белого осадка комплексного амидного соединения ртути (I), которое разлагается с выделением мелкодисперсной металлической ртути черного цвета:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH = [Hg_2NH_2]Cl\downarrow + NH_4CI + 2H_2O$$

$$[Hg_2NH_2]Cl\downarrow = [HgNH_2]Cl + Hg$$

Реакция с хлоридом олова (II). Хлорид олова(II) $SnCl_2$ восстанавли-вает ионы одновалентной ртути в солянокислой среде:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2 капли раствора $Hg_2(NO_2)$ и добавляют 2 капли раствора $SnCl_2$. Выпадает белый осадок каломели, постепенно чернеющий за счет выделения металлической ртути.

Дифенилкарбазид образует с ионами ртути (I) синий осадок или окрашивает растворы солей ртути (I) в интенсивно-синий цвет.

2.3. Реакции катиона свинца Pb^{2+}

Реакция с хлорид-ионами. Катионы свинца образуют с хлорид-ионами (при pH < 7) белый осадок хлорида свинца $PbC1_2$:

$$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbC1_2\downarrow$$

Хлорид свинца заметно растворим в воде, особенно при нагревании, поэтому катионы Pb^{2+} осаждаются из растворов хлорид-ионами неполностью.

Осадок хлорида свинца растворяется в горячей воде; при охлаждении раствора из него снова выпадает хлорид свинца, но уже в форме игл.

Из разбавленных щелочных растворов выпадает осадок гидроксида свинца; из концентрированных щелочных растворов осадок хлорида свинца не выпадает.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора нитрата свинца, прибавляют 3–4 капли раствора хлорида натрия. Выпа-

дает белый осадок хлорида свинца. К полученной смеси приливают 1,5 мл дистиллированной воды и нагревают до растворения осадка.

Реакция со щелочами. Растворы NaOH, KOH и NH_4OH образуют с ионами свинца белый осадок гидроксида свинца:

$$Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2\downarrow$$

Осадок обладает амфотерными свойствами – растворяется в кислотах и в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса:

$$Pb(OH)_2 + 2H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$Pb(OH)_2 + 2OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$$

Реакция с йодидом калия. Йодид калия образует с ионами свинца желтый осадок йодида свинца, растворимый в горячей воде, уксусной кислоте и в избытке йодида калия:

$$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow$$

$$PbI_2 + 2I^- = [PbI_4]^{2-}$$

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, прибавляют 1–2 капли раствора йодида калия. Затем прибавляют 8–10 капель воды и столько же раствора 2 М уксусной кислоты (до pH = 3–5) и нагревают на водяной бане до растворения осадка. После этого быстро охлаждают пробирку с раствором под струей холодной воды и наблюдают выпадение осадка йодида свинца в виде блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»).

Реакция с хроматом калия. Хромат калия K_2CrO_4 (или дихромат калия $K_2Cr_2O_7$) с ионами свинца образуют желтый осадок хромата свинца:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4\downarrow$$

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O = PbCrO_4\downarrow + 2H^+$$

Среда должна быть нейтральной или слабокислой (CH_3COOH). Осадок $PbCrO_4$ нерастворим в CH_3COOH, но растворяется в щелочах:

$$PbCrO_4 + 4OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-}$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $Pb(NO_3)_2$, добавляют столько же капель ацетата натрия и 3 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 или дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Выпадает желтый кристаллический осадок хромата свинца.

Реакция с сульфат-ионами. Катионы Pb^{2+} при взаимодействии с сульфат-ионами SO_4^{2-} образуют белый осадок $PbSO_4$:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4\downarrow$$

Осадок растворяется при нагревании в щелочах (в отличие от $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$):

$$PbSO_4 + 4NaOH = Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4$$

Осадок $PbSO_4$ растворяется в концентрированной серной кислоте и в 30 %-м растворе ацетата аммония:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

$$2PbSO_4 + 2CH_3COONH_4 = [Pb(CH_3COO)]_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Выполнение реакции. К 5 каплям раствора $Pb(NO_3)_2$ добавляют столько же капель раствора Na_2SO_4. Выпадает белый осадок сульфата свинца. Осадок делят на две части. К одной части прибавляют раствор щелочи, к другой – 30 %-й раствор ацетата аммония. Осадок растворяется в обоих случаях.

3. Анализ смеси катионов второй аналитической группы

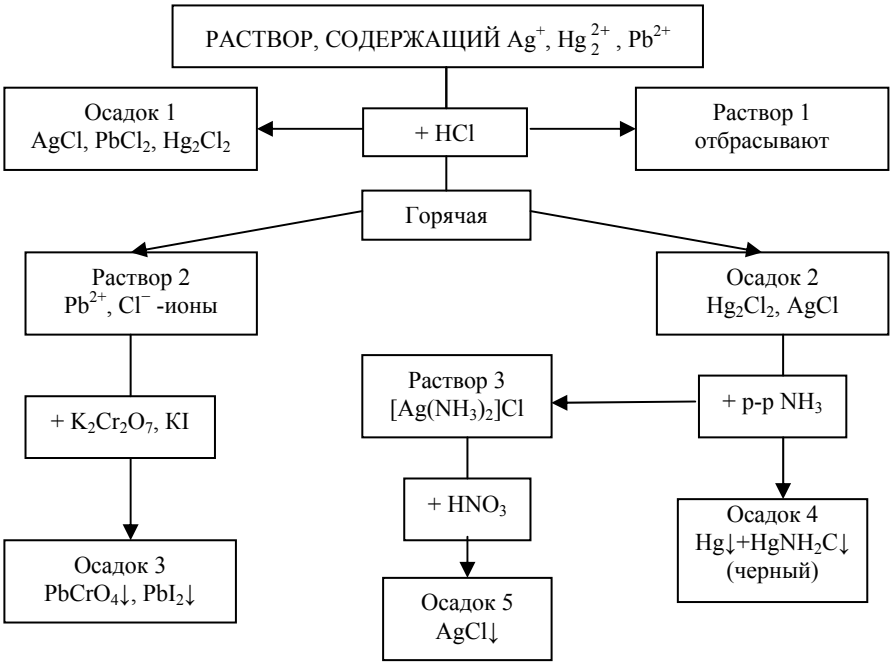
Осаждение катионов второй группы. К 2 мл анализируемого раствора прибавляют по каплям раствор HC1 (1:3) до прекращения выделения осадка. Осадок отделяют от раствора. Центрифугат отбрасывают. В осадке содержатся AgCl, $PbC1_2$, Hg_2Cl_2.

Исследование осадка. *Испытание на присутствие ионов свинца.* К осадку хлоридов прибавляют 1 мл кипящей воды, смесь растирают стеклянной палочкой и дают отстояться на кипящей бане. При этом хлорид свинца (II) переходит в раствор. Отбирают по нескольку капель раствора в чистые пробирки. В одну пробирку добавляют 2 капли раствора KI, в другую – 2 капли раствори K_2CrO_4. Выпадение осадка в обеих пробирках указывает на присутствие ионов свинца. Если Pb^{2+} обнаружен, то необходимо его удалить из осадка. Для этого к осадку добавляют 1,5–2 мл горячей воды, перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 мин. Горячий раствор отбирают пипеткой. Эту операцию повторяют до тех пор, пока горячий раствор не перестанет давать положительную реакцию на ионы свинца с раствором K_2CrO_4.

Испытание на присутствие ионов ртути (I). К осадку (после обработки горячей водой) добавляют примерно 1 мл концентрированного раствора аммиака и хорошо перемешивают. При этом AgCl в виде комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$ переходит в раствор. Почернение осадка при обработке его раствором аммиака указывает на присутствие ртути (I). Осадок отделяют центрифугированием и переносят прозрачный раствор в другую пробирку.

Испытание на присутствие ионов серебра. В пробирку помещают 3 капли центрифугата после отделения ртути, прибавляют 4–5 капель концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Выпадение белого творожистого осадка AgCl указывает на наличие ионов серебра.

Ниже дана схема анализа катионов второй аналитической группы.



Контрольные вопросы

1. Какая из солей AgCl, AgBr, AgI растворима в растворе аммиака?

2. Какой из катионов Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} образует с раствором аммиака черный осадок?

3. Какая реакция называется реакцией «золотого дождя»?

Лабораторная работа № 3

Третья аналитическая группа катионов

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 $Ba(OH)_2 \rightarrow Sr(OH)_2 \rightarrow Ca(OH)_2$.

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: ПР $CaSO_4 = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$, ПР $SrSO_4 = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$, ПР $BaSO_4 = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$. 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.

Задачи: изучить на практике свойства катионов третьей группы, научиться проводить анализ смеси катионов этой группы в растворе.

Реактивы:

растворы солей нитратов бария, стронция, кальция;

растворы оксалата аммония, дихромата калия, хромата калия, перманганата калия;

2 н. раствор H_2SO_4, 2 М раствор уксусной кислоты;

«гипсовая вода» (насыщенный раствор сульфата кальция);

этанол;

ацетатная буферная смесь; 3 %-й раствор H_2O_2;

сухие соли бария, стронция, кальция.

Оборудование: спиртовки, полумикропробирки, колбы, стеклянные палочки, центрифуга.

2. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы

2.1. Реакции катиона бария Ba^{2+}

Реакции с серной кислотой и растворимыми сульфатами. Ион SO_4^{2-} образует с ионом Ba^{2+} белый осадок $BaSO_4$:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора $BaCl_2$ добавляют по каплям раствор H_2SO_4. Выпадает белый мелкокристаллический осадок сульфата бария, который нерастворим в кислотах. $BaSO_4$ переводят в раствор, превратив его сначала в $BaCO_3$, который затем растворяют в кислоте:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$BaCO_3 + 2CH_3COOH = Ba(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

На практике указанное превращение осуществляют, например, нагревая $BaSO_4$ с насыщенным раствором карбоната натрия (мокрый способ).

Реакция с дихроматом калия. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образует с ионами бария желтый осадок $BaCrO_4$. В водном растворе дихромата имеется небольшое количество ионов CrO_4^{2-}, возникающих в результате равновесия:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2HCrO_4^- = 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$$

При pH = 4–5 концентрация ионов CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы произведение растворимости для $BaCrO_4$ оказалось превышенным, и реакция протекает по уравнению:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

Осадок $BaCrO_4$ растворим в сильных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте. Чтобы добиться полного осаждения хромата бария, к раствору следует добавить избыток ацетата натрия, который связывает выделяющиеся ионы водорода в слабую уксусную кислоту. При этом образуется ацетатная буферная смесь с pH = 4–5. В этих

условиях ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} не образуют осадков хроматов и обнаружению Ba^{2+} не мешают. Реакция также используется для отделения катионов стронция и кальция от ионов бария.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 3–4 капли раствора соли бария, добавляют 3 капли раствора CH_3COONa и 3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Наблюдают образование желтого осадка.

Реакция образования смешанных кристаллов.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли бария добавляют несколько капель раствора перманганата калия до образования устойчивой фиолетовой окраски. Затем приливают 10–12 капель 2 н. раствора H_2SO_4, несколько капель 3 %-го раствора H_2O_2 до обесцвечивания реакционной смеси, и образовавшийся осадок отделяют на центрифуге. Цвет осадка розовый за счет образования смешанных кристаллов:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} + K^+ + MnO_4^- = BaSO_4 \cdot KMnO_4\downarrow$$

В отличие от Ba^{2+} ионы стронция смешанных кристаллов не образуют, и в результате реакции выпадает белый осадок $SrSO_4$. Осадок $CaSO_4$ вследствие значительной растворимости (ПР = $2{,}5\cdot10^{-5}$) не выпадает.

2.2. Реакции катиона стронция Sr^{2+}

Реакции с серной кислотой и растворимыми сульфатами. Ион SO_4^{2-} образует с ионом стронция белый осадок $SrSO_4$, практически не растворимый в кислотах:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 1–2 капли раствора $SrCl_2$, прибавляют 2–3 капли раствора H_2SO_4. Выпадает белый кристаллический осадок сульфата стронция. $SrSO_4$ можно перевести в раствор так же, как и $BaSO_4$. Вследствие меньшей растворимости $SrCO_3$ по сравнению со $SrSO_4$ превращение сульфата в карбонат происходит легче, чем в случае с $BaSO_4$.

Реакция с гипсовой водой. Гипсовая вода (насыщенный раствор $CaSO_4$) образует с ионами стронция белый осадок $SrSO_4$.

Выполнение реакции. К 4–5 каплям раствора соли стронция добавляют столько же гипсовой воды и греют на водяной бане в тече-

ние 4–5 мин. Появление незначительной мути, а не обильного осадка, свидетельствует о присутствии в растворе ионов Sr^{2+}.

Ba^{2+} с гипсовой водой сразу образуют белый осадок, т.е. эта реакция может применяться для обнаружения ионов стронция только после отделения катионов бария.

2.3. Реакции катиона кальция Ca^{2+}

Реакции с серной кислотой и растворимыми сульфатами. Ион SO_4^{2-} образует с ионом кальция белый осадок $CaSO_4$ только в сравнительно концентрированных растворах солей кальция:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4\downarrow$$

Сульфат кальция растворим в $(NH_4)_2SO_4$ вследствие образования комплексной соли. Гипсовая вода с растворами солей кальция (в отличие от Ba^{2+} и Sr^{2+}) мутного раствора не образует.

Реакция с оксалатом аммония. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ образует с ионами кальция белый осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку помещают 3–4 капли раствора соли кальция (хлорид или нитрат) и добавляют столько же раствора оксалата аммония. Реакции мешает присутствие ионов бария и стронция, дающих аналогичные осадки.

Микрокристаллоскопическая реакция.

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли кальция, добавляют 1 каплю 2 н. раствора H_2SO_4 и осторожно нагревают на плитке до появления белой каемки на границе капли. Затем наблюдают под микроскопом образовавшиеся крупные кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ игольчатой формы. Реакции мешает присутствие ионов бария и стронция, поэтому их следует предварительно удалить из раствора.

3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ в уксусно-кислой среде дает осадок только с Ba^{2+}, поэтому его можно отделить от Sr^{2+} и Ca^{2+}.

Испытание на присутствие ионов Ba^{2+}.

Первое испытание проводится на присутствие ионов Ba^{2+}, так как эти ионы мешают открытию кальция и стронция. К 5 каплям анализируемого раствора прибавляют 5 капель раствора дихромата калия и столько же капель раствора ацетата натрия и нагревают на кипящей водяной бане. Выпадение желтого осадка указывает на присутствие ионов Ba^{2+}. В случае выпадения осадка добавляют по каплям раствор дихромата до полного осаждения хромата бария до тех пор, пока раствор над осадком не окрасится в ярко-желтый цвет. Затем осадок центрифугируют.

Отделение катионов кальция и стронция от дихромат-ионов.

Катионы кальция и стронция отделяют от дихромат-ионов, действуя на центрифугат раствором карбоната натрия. Выделившийся осадок карбонатов отделяют центрифугированием от раствора. Осадок промывают дистиллированной водой и растворяют в 2М растворе уксусной кислоты.

Испытание на присутствие ионов Sr^{2+}. 5 капель раствора помещают в пробирку и добавляют 2–3 капли гипсовой воды, нагревают на водяной бане и дают стоять 15–20 мин. Если образуется осадок, значит, присутствуют ионы Sr^{2+}.

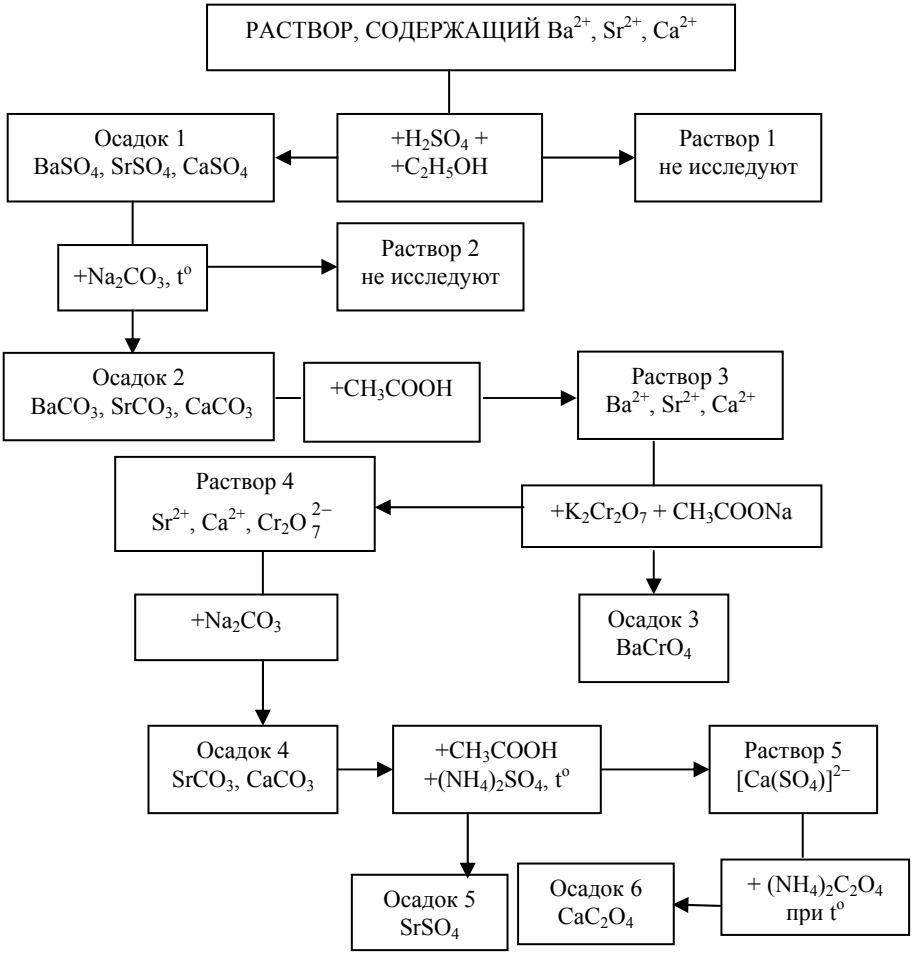
Испытание на присутствие ионов Ca^{2+}. Если катионы Sr^{2+} присутствуют в растворе, то катионы Ca^{2+} открывают реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии хлорида аммония. Если катионы Sr^{2+} отсутствуют, то катионы Ca^{2+} открывают реакцией с оксалатом аммония.

К 3 каплям раствора добавляют 2–3 капли $(NH_4)_2C_2O_4$. Если присутствуют ионы Ca^{2+}, то выпадает белый осадок оксалата кальция.

Данные процессы отражает схема анализа катионов третьей аналитической группы.

4. Анализ смеси катионов первой – третьей групп

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трех групп может быть с осадком и без него. Осадок может содержать AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$.



Раствор без осадка

Исследуемый раствор делят на две части. Первую половину используют для контрольных определений.

В пробирку наливают 1,5 мл исследуемого раствора, добавляют 3–4 капли концентрированной HCl, перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. Осадок (I), который может содержать

$AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, который промывают водой, подкисленной 2 н. раствором HCl (для понижения растворимости $PbCl_2$) и анализируют.

Центрифугат (I) содержит катионы первой и третьей групп и некоторое количество Pb^{2+}. К центрифугату (I) приливают 10–15 капель раствора H_2SO_4, нагревают 5 мин на кипящей водяной бане, затем дают отстояться и центрифугируют.

Центрифугат (II) может содержать катионы K^+, Na^+, NH_4^+ и Ca^{2+}, которые открывают частными реакциями.

Осадок (II), который может содержать $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ и $PbSO_4$, обрабатывают 30 %-м раствором CH_3COONH_4 при нагревании до полного удаления $PbSO_4$. После этого осадок промывают дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 3–4 мл K_2CO_3 и кипятят 5 мин, нагревая на асбестовой сетке. После охлаждения в фарфоровую чашку добавляют 2 мл воды, перемешивают, дают отстояться и прозрачный слой жидкости сливают. Затем добавляют еще 3 мл K_2CO_3, нагревают 5 мин и фильтруют. Осадок растворяют в 10–12 каплях 2 н. раствора CH_3COOH и нагревают при перемешивании.

Если осадок растворился неполностью, его отделяют, а уксуснокислый центрифугат сохраняют. Осадок снова 2–3 раза обрабатывают карбонатом калия, отбрасывая центрифугат после обработки. Осадок растворяют в 2 н. CH_3COOH и этот раствор присоединяют к первому уксусно-кислому раствору. В растворе будут находиться ионы Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+}, которые открывают частными реакциями.

Раствор с осадком

В отдельной пробе раствора открывают NH_4^+, нагревая его со щелочью.

Раствор с осадком взбалтывают и делят на две части. Первую оставляют для анализа, вторую – для проверочных исследований.

Вначале осаждают катионы второй группы и исследуют осадок. Для этого в пробирку берут 30 капель анализируемого раствора (вместе с осадком) и, помешивая, добавляют 3–4 капли концентрированной HCl. Осадок отделяют центрифугированием (фильтрованием) и промывают водой, подкисленной HCl.

Центрифугат (I) может содержать Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}, который исследуют как при анализе смеси катионов первой – третьей групп без осадка.

Осадок (I) на фильтре может содержать AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$. Его промывают на фильтре (в пробирке) горячей водой 3–4 раза, фильтрат собирают и определяют Pb^{2+} частными реакциями. После отделения $PbCl_2$ осадок (II) переносят в центрифужную пробирку.

К осадку (II) прибавляют 10 капель 25 %-го раствора NH_4OH и перемешивают. При этом AgCl растворяется, а Hg_2Cl_2 дает черный осадок мелкодисперсной металлической ртути.

Осадок (III) отделяют центрифугированием.

В центрифугате (II) открывают Ag^{+}.

Осадок (III) может содержать $[HgNH_2]Cl$ + Hg, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$. Его промывают водой, затем добавляют 15 капель 30%-го раствора CH_3COONH_4, нагревают на водяной бане 3–5 мин. При этом $[HgNH_2]Cl$ и $PbSO_4$ растворяются.

Осадок (III) промывают водой и исследуют, как указано при описании анализа смеси катионов первой – третьей групп без осадка.

Контрольные вопросы

1. Что такое произведение растворимости? Условие выпадения и растворения осадков.

2. Как влияет присутствие одноименного иона на растворимость сильного малорастворимого электролита?

3. Как влияет присутствие постороннего электролита на растворимость сильного малорастворимого электролита?

4. Что такое «солевой эффект»?

Лабораторная работа № 4

Четвертая аналитическая группа катионов

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 $Na[Al(OH)_4]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na_3[Cr(OH)_6]$, $Na_4[Sn(OH)_6]$. Соли катионов четвертой группы в водных растворах сильно гидролизованы. Для соединений хрома и мышьяка характерна склонность к окислительно-восстановительным реакциям, что используется при анализе.

Задачи: изучить экспериментально свойства катионов четвертой аналитической группы. Научиться анализировать смесь катионов четвертой группы в растворе.

Реактивы:

растворы солей: алюминия, хрома (III), цинка, хлорида олова (II), дихромата калия, хромата калия, йодида калия, сульфида натрия, молибдата аммония, гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$;

растворы NH_4OH, KOH или NaOH;

насыщенный раствор ализарина в 50 %-м этиловом спирте;

3 %-й раствор H_2O_2;

0,1 %-й раствор дитизона (дифенилтиокарбазона) в четыреххлористом углероде или хлороформе;

амиловый спирт, диэтиловый эфир или их смесь.

Оборудование: спиртовки, полумикропробирки, колбы, стеклянные палочки, фильтровальная бумага, центрифуга.

2. Реакции обнаружения катионов четвертой аналитической группы.

2.1. Реакции катиона алюминия Al^{3+}

Реакция со щелочами. Катионы Al^{3+} при реакциях со щелочами в растворах дают белый осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, который растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса $[Al(OH)_6]^{3-}$ (иногда гидроксокомплексам алюминия в растворе приписывают состав $[Al(OH)_4]^-$):

$$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 + 3OH^- = [Al(OH)_6]^{3-}$$

Наиболее полное осаждение гидроксида алюминия происходит при pH ≈ 5–6. Осадок $Al(OH)_3$ растворяется в кислотах, но не растворяется в аммиаке.

При добавлении солей аммония к щелочному раствору (особенно при нагревании), полученному после растворения гидроксида алюминия, гидроксокомплексы алюминия разрушаются и снова выпадает осадок гидроксида алюминия:

$$[Al(OH)_6]^{3-} + 3NH_4^+ = Al(OH)_3 + 3NH_3 + 3H_2O$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–5 капель раствора хлорида алюминия $AlC1_3$ и прибавляют по каплям раствор NaOH. Выпадает белый осадок гидроксида алюминия. Продолжают прибавление по каплям раствора NaOH. Осадок растворяется.

К раствору прибавляют несколько кристаллов хлорида аммония и нагревают смесь. Снова выпадает осадок гидроксида алюминия.

Реакция с аммиаком. Катионы Al^{3+} образуют с аммиаком, как и со щелочами, белый аморфный осадок гидроксида алюминия:

$$Al^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O = Al(OH)_3 + 3NH_4^+$$

В избытке раствора аммиака осадок не растворяется в отличие от действия щелочей.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 5 капель раствора $AlCl_3$ и прибавляют по каплям раствор NH_4OH. Выпадает белый осадок.

Реакция с ализарином.

Выполнение реакции. На полоску фильтровальной бумаги наносят 1 каплю соли алюминия, затем для вымывания на периферию ионов алюминия в центр пятна помещают 1–2 капли воды. На наружную границу полученного влажного пятна по окружности наносят несколько капель раствора ализарина, выдерживают над склянкой с концентрированным раствором аммиака и высушивают. При этом на фиолетовом фоне пятна по краям наблюдается красное окрашивание, связанное с образованием комплекса алюминия с ализарином.

Фиолетовая окраска фона связана с окраской свободного ализарина в присутствии аммиака.

При выполнении задачи до нанесения капли раствора, содержащего алюминий, на фильтровальную бумагу наносят 1–2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ для устранения мешающего действия Fe^{3+} и Cr^{3+}.

2.2. Реакции катиона цинка Zn^2

Реакция со щелочами. Катионы Zn^{2+} образуют с гидроксидами щелочных металлов белый осадок гидроксида цинка $Zn(OH)_2$, растворяющийся в избытке щелочи с образованием бесцветного гидроксокомплекса $[Zn(OH)_4]^{2-}$:

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 5–6 капель раствора хлорида цинка $ZnCl_2$, прибавляют 1–2 капли раствора NaOH. Выпадает белый осадок гидроксида цинка. Продолжают прибавлять по каплям раствор NaOH при перемешивании содержимого пробирки. Осадок растворяется.

Реакция с раствором аммиака. Как и щелочи, аммиак вначале образует с катионами Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка, который при дальнейшем прибавлении раствора аммиака растворяется с образованием бесцветного аммиачного комплекса цинка $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Zn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O = Zn(OH)_2 + 2NH_4^+$$

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора $ZnCl_2$, затем прибавляют 1–2 капли раствора аммиака. Выпадает белый осадок. При дальнейшем добавлении избытка раствора аммиака осадок растворяется.

Реакция с дитизоном. Дитизон в щелочной среде образует с ионами Zn^{2+} внутрикомплексное соединение, окрашенное в малиново-красный цвет.

Реакция может быть применена для дробного обнаружения ионов Zn^{2+} в присутствии других катионов четвертой аналитической группы.

Выполнение реакции. К 15–20 каплям раствора, содержащего ионы цинка, добавляют 1 мл 6 М раствора NaOH и 10 капель 3 %-го раствора пероксида водорода. Раствор перемешивают и нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. Пипеткой помещают 1–2 капли полученного раствора (в случае присутствия других катионов четвертой группы суспензии с осадком малорастворимых гидроксидов) на полоску фильтровальной бумаги и по периферии влажного пятна наносят раствор дитизона в хлороформе. В присутствии цинка наблюдается малиново-красное окрашивание. В отсутствии ионов цинка имеет место оранжевое окрашивание, свойственное свободному дитизону в щелочной среде. Для наглядности следует проделать «холостой опыт», для чего наносят на бумагу 2–3 капли 2 М раствора NaOH и раствор дитизона.

Реакция с сульфидом натрия. При действии на сильнощелочной раствор соли цинка раствора сульфида натрия образуется белый осадок ZnS:

$$[Zn(OH)_4]^{2+} + S^{2-} = ZnS\downarrow + 4OH^-$$

Реакцию можно проводить в присутствии катионов III группы.

Выполнение реакции. К 15–20 каплям раствора, содержащего ионы цинка, добавляют 1 мл 6 М раствора NaOH и 10 капель 3 %-го раствора пероксида водорода. Раствор перемешивают и нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. К получен-

ному раствору добавляют несколько капель раствора Na_2S и наблюдают образование белого осадка.

В случае присутствия других катионов четвертой аналитической группы осадок, образующийся при действии щелочи и пероксида, перед добавлением сульфида аммония центрифугируют и отбрасывают.

Реакция с гексацианоферратом (II) калия. Катионы Zn^{2+} образуют (быстрее при нагревании) с $K_4[Fe(CN)_6]$ в нейтральной или слабокислой среде белый осадок смешанного гексацианоферрата (II) калия и цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$:

$$2K^+ + 3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Осадок нерастворим в разбавленной HCl; растворяется в щелочах, поэтому реакцию нельзя проводить в щелочной среде. Мешают все катионы, образующие малорастворимые ферроцианиды. Катионы Al^{3+} и Cr^{3+} не мешают. Предельная концентрация при обнаружении катионов цинка составляет 10^{-6} г/мл.

Выполнение реакции. В пробирке к 5–10 каплям раствора $ZnCl_2$ прибавляют 5–6 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Смесь нагревают до кипения. Выпадает белый осадок гексацианоферрата (II) калия и цинка.

2.3. Реакции катиона хрома Cr^{3+}

Реакция со щелочами и аммиаком. Катионы Cr^{3+} с растворами щелочей или аммиака образуют осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_3$ серо-зеленого или сине-фиолетового цвета:

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$$

$$Cr^{3+} + 3NH_3\cdot H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

Осадок $Cr(OH)_3$, обладающий амфотерными свойствами, растворяется в щелочах и в кислотах:

$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$

$$Cr(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

В растворе аммиака $Cr(OH)_3$ растворяется частично с образованием фиолетового комплекса $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$:

$$Cr(OH)_3 + 6NH_3\cdot H_2O = [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3OH^- + 6H_2O$$

Выполнение реакции. В две пробирки вносят по 5 капель соли хрома (III). В первую пробирку прибавляют по каплям раствор NaOH, во вторую – раствор аммиака до выпадения осадка. При прибавлении в первую пробирку избытка раствора NaOH и перемешивании осадок растворяется с образованием раствора зеленого цвета. Добавление во вторую пробирку избытка раствора аммиака приводит лишь к частичному растворению осадка. Раствор над осадком становится фиолетовым.

Реакция образования хромат-иона.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли хрома (III) прибавляют 4–5 капель 2 М раствора NaOH, 5–6 капель 3 %-го раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до образования желтой окраски реакционной смеси, что свидетельствует о наличии в растворе иона CrO_4^{2-}.

Для доказательства образования хромат-иона к полученному раствору добавляют несколько капель 6 М раствора уксусной кислоты до pH = 4–5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), после чего осаждают раствором соли бария желтый осадок хромата бария:

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaCrO_4\downarrow$$

Эту реакцию применяют для удаления хромат-ионов из реакционной смеси в систематическом анализе катионов третьей аналитической группы.

Образование надхромовой кислоты. Реакция используется для дробного обнаружения ионов Cr^{3+} в присутствии всех остальных катионов четвертой группы.

Выполнение реакции. 2–3 капли раствора, содержащие ионы хрома (III), подкисляют несколькими каплями 6 М азотной кислоты, прибавляют избыток (5–6 капель) раствора $KMnO_4$ и нагревают на водяной бане в течение 1–2 мин. Фиолетовая окраска раствора указывает на то, что взятого количества перманганата хватило для окисления всех имеющихся в растворе восстановителей (в том числе и Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$). В противном случае следует добавить еще 1–2 капли раствора перманганата и повторить операцию. Добившись фиолетовой окраски, осадок образовавшегося диоксида марганца центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат охлаждают под водопроводной водой, прибавляют к нему 8–10 капель изоамилового спирта и не-

сколько капель раствора пероксида водорода. При этом избыток перманганата восстанавливается до бесцветного иона Mn^{2+}, а ионы $Cr_2O_7^{2-}$ образуют надхромовую кислоту (H_2CrO_6), которая экстрагируется в органическую фазу, окрашивая слой спирта в синий цвет. В водном растворе надхромовая кислота неустойчива и быстро разлагается. Образование H_2CrO_6 протекает по реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ = 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

2.4. Реакции катиона олова Sn^{2+}

Реакция со щелочами. Соединения олова (II) при взаимодействии с растворами щелочей образуют белый осадок гидроксида олова $Sn(OH)_2$, растворимый в кислотах и в избытке реагента с образованием гидроксокомплекса $[Sn(OH)_4]^{2-}$:

$$Sn^{2+} + 2OH^- = Sn(OH)_2\downarrow$$
$$Sn(OH)_2 + 2OH^- = [Sn(OH)_4]^{2-}$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора соли олова (II) и прибавляют по каплям раствор NaOH до выпадения осадка, а затем избыток реагента до растворения $Sn(OH)_2$.

Реакция с аммиаком. При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему олова (II), выпадает белый осадок гидроксида олова $Sn(OH)_2$, который не растворяется в избытке аммиака:

$$Sn^{2+} + 2NH_3\cdot H_2O = Sn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли олова(II) и прибавляют по каплям раствор аммиака до выпадения осадка $Sn(OH)_2$.

Реакция с сульфид-ионами. При взаимодействии олова (II) с сульфид-ионами (S^{2-}) из раствора выпадает темно-коричневый осадок сульфида олова SnS, не растворимый в щелочах и в избытке раствора сульфида натрия:

$$Sn^{2+} + S^{2-} = SnS\downarrow$$

Выполнение реакции. К 3–5 каплям раствора соли олова (II) прибавляют несколько капель раствора сульфида натрия или сульфида аммония. Выпадает темно-коричневый осадок.

Реакция с солями висмута (III). При взаимодействии олова с висмутом (III) в щелочной среде оно восстанавливает висмут (III) до металлического висмута, при этом окисляясь до олова (IV):

$$2Bi^{3+} + 3[Sn(OH)_4]^{2-} + 6OH^- = 2Bi + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

Металлический висмут, выделяясь в тонкодисперсном состоянии, образует осадок черного цвета.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–5 капель раствора соли олова(II) и прибавляют по каплям раствор NaOH. Выпадает белый осадок $Sn(OH)_2$, который при дальнейшем прибавлении NaOH растворяется. К полученному щелочному раствору прибавляют 1–2 капли раствора нитрата висмута (III). При перемешивании смеси выпадает черный осадок металлического висмута.

3. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы

Так как соединения мышьяка токсичны, программой предусмотрен анализ смеси катионов четвертой группы без соединений мышьяка.

Действие группового реактива. К 1 мл раствора, содержащего катионы четвертой группы, добавляют маленькими порциями 10 %-й раствор NaOH, добавляют 5–8 капель 3 %-го раствора пероксида водорода и нагревают на водяной бане до прекращения выделения газа. Образовавшиеся вначале гидроксиды $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ растворяются с образованием соответствующих солей $Na[Al(OH)_4]$, $Na_3[Cr(OH)_6]$ и $Na_2[Zn(OH)_4]$, а $Na_3[Cr(OH)_6]$ окисляется до Na_2CrO_4.

Определение алюминия. К полученному раствору добавляют при перемешивании сухой хлорид аммония до появления запаха аммиака и нагревают. Образующийся белый осадок $Al(OH)_3$ отделяют от желтого раствора центрифугированием. В растворе останутся CrO_4^{2-} и $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

Проверочная реакция на алюминий. Осадок промывают разбавленным раствором аммиака и растворяют в хлороводородной кислоте (1:3). К трем каплям раствора добавляют раствор аммиака до слабощелочной среды, нагревают и добавляют 5 капель раствора ализарина. В присутствии алюминия образуется ализариновый лак красного цвета.

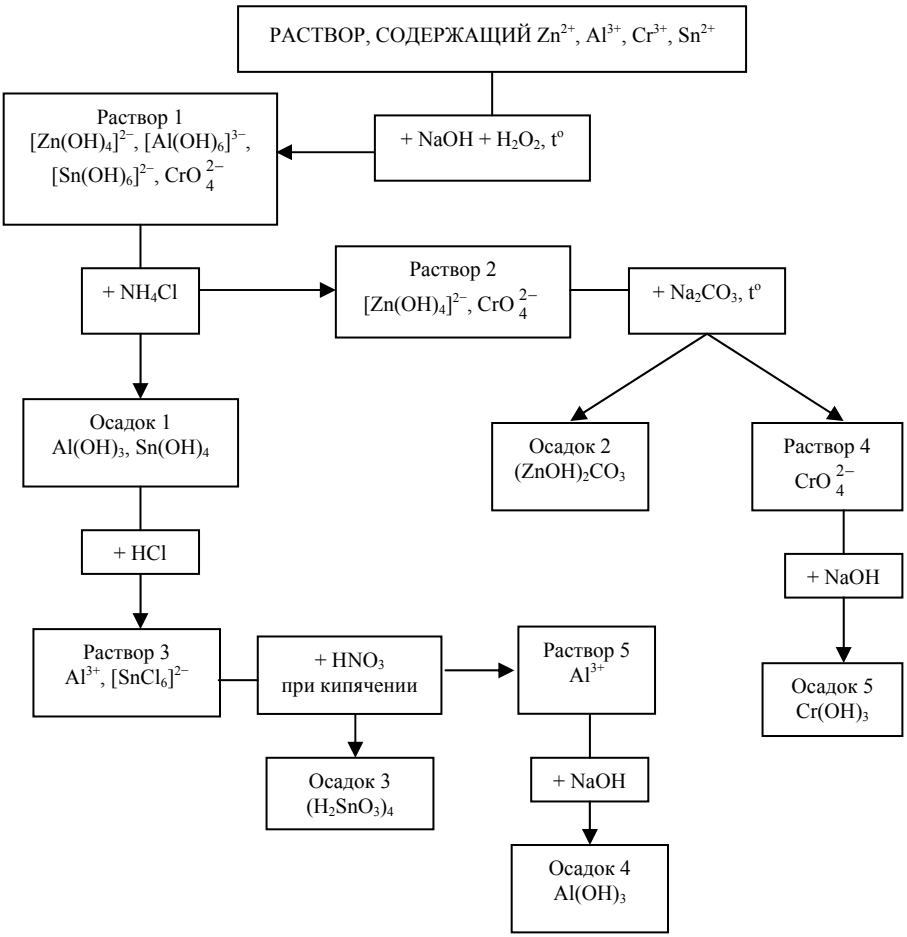
Обнаружение хрома. Желтый цвет раствора указывает на присутствие в растворе ионов CrO_4^{2-}. Можно провести проверочную реакцию.

К 5 каплям раствора после отделения алюминия прибавляют 5–8 капель 3 %-го раствора пероксида водорода, 0,5 мл смеси амилового спирта и эфира. Перемешивают и прибавляют 5 капель 1 М серной кислоты. Если органический слой окрашивается в синий цвет, то это указывает на присутствие надхромовой кислоты.

Обнаружение цинка. К 3–4 каплям раствора после удаления алюминия добавляют 5–6 капель раствора Na_2S. Выпадение белого осадка ZnS свидетельствует о присутствии ионов цинка.

Ниже приведена схема анализа катионов четвертой аналитической группы.

Контрольные вопросы



1. Какие из катионов четвертой группы окрашены?

2. Какие из гидроксидов катионов четвертой группы окисляются пероксидом водорода в щелочной среде?

3. Напишите химические формулы соединений, образующихся при взаимодействии катионов четвертой группы с избытком аммиака. Укажите цвет образующихся соединений.

4. Что произойдет, если соляно-кислые растворы солей олова (II) разбавить водой и нагреть?

5. Назовите органические реагенты, используемые для обнаружения катионов четвертой группы.

6. Какой из катионов четвертой группы образует гидроксид, растворимый в избытке аммиака?

Лабораторная работа № 5

Пятая аналитическая группа катионов

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 Mg^{2+} и сурьмы Sb^{3+} и Sb^{5+}. Растворы солей марганца – бледно-розового цвета, разбавленные растворы бесцветны. Растворы солей двухвалентного железа – бледно-зеленого цвета, трехвалентного – желтого или красно-бурого. Соли висмута, магния и сурьмы в растворах бесцветны. 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 %-й 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+}.

Задачи: изучить экспериментально свойства катионов пятой аналитической группы. Приобрести навыки качественного анализа смеси катионов пятой группы в растворе.

Реактивы:

растворы солей: железа (II), железа (III), магния, марганца, висмута (III), сурьмы (III), йодида калия, сульфида натрия, гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, гидрофосфата натрия, ацетата натрия, тиосуль-фата натрия, роданида аммония NH_4SCN или калия KSCN;

растворы NH_4OH, KOH или NaOH;

серная кислота 1:3, соляная кислота 1:1, уксусная кислота 1:1;

раствор тиомочевины $SC(NH_2)_2$;

порошок висмутата натрия $NaBiO_3$, порошок диоксида свинца PbO_2.

Оборудование: спиртовки, полумикропробирки, колбы, стеклянные палочки, фильтровальная бумага, центрифуга.

2. Реакции обнаружения катионов пятой аналитической группы

2.1. Реакции катиона магния Mg^{2+}

Реакция со щелочами и аммиаком. Катионы Mg^{2+} при действии щелочей и аммиака образуют белый аморфный осадок гидроксида магния $Mg(OH)_2$:

$$Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2$$

$$Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O = Mg(OH)_2 + 2NH_4^+$$

При реакции с аммиаком достигается неполное осаждение катионов Mg^{2+} в виде $Mg(OH)_2$, так как гидроксид магния частично растворяется в растворах солей аммония (особенно в концентрированных) вследствие смещения последнего равновесия влево при увеличении концентрации катионов аммония.

Осадок $Mg(OH)_2$ не растворяется в щелочах, но растворяется в кислотах:

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$$

Выполнение реакции. В две пробирки вносят по 5–6 капель раствора соли магния и прибавляют по каплям: в одну – раствор NaOH, в другую – раствор аммиака до выпадения белого аморфного осадка.

Реакция с гидрофосфатом натрия. Катионы Mg^{2+} образуют с гидрофосфатом натрия в присутствии катионов аммония и аммиака (аммиачный буфер) белый мелкокристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 = MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$$

Присутствие аммиачной буферной смеси (pH ≈ 9) необходимо для предотвращения образования осадка $Mg(OH)_2$.

Выполнение реакции. Смешайте в пробирке по 1–2 капли раствора соли магния, хлорида и гидроксида аммония, затем к полученной смеси добавьте 2–3 капли раствора гидрофосфата натрия и наблюдайте образование белого кристаллического осадка.

Реакции мешают катионы второй аналитической группы, образующие в этих условиях белые осадки фосфатов.

Микрокристаллоскопическая реакция.

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора с осадком $MgNH_4PO_4$ и рассматривают форму кристаллов под микроскопом. Реакцию можно проводить непосредственно на предметном стекле, прибавляя к капле раствора соли магния в аммиачном буфере 1 каплю раствора гидрофосфата натрия.

2.2. Реакции катиона сурьмы Sb^{3+}

Реакция со щелочами и раствором аммиака. При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору, содержащему сурьму (III), выпадает белый осадок гидроксида сурьмы (III) $Sb(OH)_3$ (который можно также представить как сурьмяную кислоту H_3SbO_3 или $HSbO_2 \cdot H_2O$):

$$[SbCl_4]^- + 3OH^- = Sb(OH)_3 + 4Cl^-$$

$$[SbCl_4]^- + 3NH_4OH = Sb(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ + 4Cl^-$$

Свежевыпавший осадок $Sb(OH)_3$ растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов $[Sb(OH)_4]^-$:

$$Sb(OH)_3 + OH^- = [Sb(OH)_4]^-$$

Осадок $Sb(OH)_3$ растворяется также и в кислотах с образованием ацидо-комплексов:

$$Sb(OH)_3 + 3H^+ + 4C1^- = [SbCl_4]^- + 3H_2O$$

При действии щелочи в присутствии пероксида водорода H_2O_2 сурьма (III) окисляется до сурьмы (V), давая белый осадок $SbO(OH)_3$:

$$Sb(OH)_3 + H_2O_2 = SbO(OH)_3\downarrow + H_2O$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли соляно-кислого раствора сурьмы (III), прибавляют 3–4 капли дистиллированной воды и затем по каплям – раствор NaOH до выпадения белого осадка $Sb(OH)_3$. Продолжают прибавление по каплям раствора NaOH при

перемешивании содержимого пробирки до растворения выпавшего осадка.

Реакция гидролиза. Для солей сурьмы (III) и (V) характерна реакция гидролиза. При разбавлении водой образуются белые осадки основных солей SbOCl или SbO_2Cl

$$[SbCl_4]^- + H_2O = SbOCl\downarrow + 3Cl^- + 2H^+$$

В отличие от BiOC1 осадок SbOCl растворяется в винной кислоте:

$$SbOCl + H_2C_4H_4O_6 = Sb(OH)C_4H_4O_6 + Cl^- + H^+$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли соляно-кислого раствора хлорида сурьмы (III), прибавляют по каплям воду до образования белого осадка.

Реакция с тиосульфатом натрия. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ в слабокислой среде образует с ионами сурьмы (III) красно-кирпичный осадок сероокиси сурьмы Sb_2OS_2:

$$2Sb^{3+} + 2S_2O_3^{2-} + 3H_2O = Sb_2OS_2\downarrow + 2SO_4^{2-} + 6H^+$$

Выполнение реакции. К 8–10 каплям раствора, содержащего сурьму, добавляют 2–3 капли 2 М раствора уксусной кислоты и 3–4 капли 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$. Смесь нагревают на водяной бане.

Реакция с фосфорномолибденовой кислотой. Фосфорномолибденовая кислота $H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot H_2O$ содержит молибден (IV), который в присутствии сурьмы (III) может восстанавливаться с образованием гетерополисини (смесь различных соединений молибдена).

Выполнение реакции. К 8–10 каплям раствора, содержащего сурьму, добавляют 2 капли 0,1 М раствора HC1, 0,5 мл 5 %-го раствора фосфорномолибденовой кислоты и несколько капель изоамилового спирта. Смесь встряхивают несколько раз. При наличии сурьмы слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет.

Выполнение реакции. Реакцию можно выполнять капельным способом. На кусочек фильтровальной бумаги наносят 1–2 капли раствора фосфорномолибденовой кислоты, высушивают и добавляют 1 каплю исследуемого раствора. Затем выдерживают бумагу в парах воды. В присутствии сурьмы(III) появляется синяя окраска.

2.3. Реакции катиона висмута Bi^{3+}

Реакция со щелочами и аммиаком. При прибавлении растворов щелочей или аммиака к раствору соли висмута (III) выпадает белый

осадок гидроксида $Bi(OH)_3$:

$$[BiCl_6]^{3+} + 3OH^- = Bi(OH)_3\downarrow + 6Cl^-$$

Осадок растворяется в минеральных кислотах. При нагревании белый осадок $Bi(OH)_3$ желтеет вследствие образования оксогидроксида висмута (III) BiO(OH) (гидроксида висмутила):

$$Bi(OH)_3 = BiO(OH) + H_2O$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора хлорида висмута(III) и прибавляют по каплям раствор NaOH до выпадения белого осадка $Bi(OH)_3$.

Реакция гидролиза. Гидролиз – одна из характерных реакций катионов Bi^{3+}. При сильном разбавлении водой растворов солей висмута, например $BiCl_3$, выпадает белый осадок основной соли BiOCl (формула отражает формальный состав осадка). Реакция идет ступенчато:

$$BiCl_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2Cl + 2HC1$$

$$Bi(OH)_2Cl = BiOCl\downarrow + H_2O$$

Полученный осадок растворяется в сильных кислотах:

$$BiOCl + 2H^+ = Bi^{3+} + Cl^- + H_2O$$

BiOCl нерастворим в винной кислоте, что отличает его от SbOCl. Этим пользуются при разделении катионов висмута и сурьмы при анализе.

Реакция восстановления. Гидроксокомплексы олова (II) $[Sn(OH)_4]^{2-}$ восстанавливают Bi^{3+} до металлического висмута.

Выполнение реакции. В отдельной пробирке приготавливают раствор гидроксокомплекса олова (II). Для этого к 2–3 каплям раствора $SnCl_2$ добавляют избыток 2 М раствора NaOH до растворения образующегося осадка $Sn(OH)_2$. К полученному щелочному раствору прибавляют 2 капли раствора, содержащего ионы Bi^{3+}. При этом выпадает черный осадок металлического висмута:

$$Bi^{3+} + 3OH^- = Bi(OH)_3\downarrow$$

$$2Bi(OH)_3 + 3[Sn(OH)_4]^{2-} = 2Bi\downarrow + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

Реакция с тиомочевиной. Тиомочевина $SC(NH_2)_2$ при действии на азотнокислые растворы солей висмута образует комплексные ионы $[Bi\{SC(NH_2)_2\}_3]^{3+}$ желтого цвета.

Выполнение реакции. К 8–10 каплям раствора, содержащего ионы Bi^{3+}, добавляют 2–3 капли 2 М раствора HNO_3 и 10 капель раствора тиомочевины. Раствор окрашивается в желтый цвет:

$$Bi^{3+} + 3SC(NH_2)_2 = [Bi\{SC(NH_2)_2\}_3]^{3+}$$

2.4. Реакции катиона Mn^{2+}

Реакции со щелочами и аммиаком. При прибавлении растворов щелочей или аммиака к растворам, содержащим катионы Mn^{2+}, выпадает белый осадок гидроксида марганца (II):

$$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$$

При стоянии осадок буреет за счет окисления кислородом воздуха до черно-коричневого оксогидроксида марганца (IV):

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO(OH)_2$$

При действии щелочей на растворы солей марганца (II) в присутствии пероксида водорода образующийся вначале гидроксид марганца $Mn(OH)_2$ окисляется пероксидом водорода до черно-коричневого:

$$Mn^{2+} + 2OH^- + H_2O_2 = MnO(OH)_2 + H_2O$$

Осадок $Mn(OH)_2$ растворяется в разбавленных растворах сильных кислот и в насыщенном растворе хлорида аммония:

$$Mn(OH)_2 + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl = Mn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O + 2Cl^-$$

Осадок $MnO(OH)_2$ не растворяется при действии этих реагентов.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют по каплям раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $Mn(OH)_2$. При стоянии осадок темнеет вследствие образования $MnO(OH)_2$.

К свежевыпавшему осадку $Mn(OH)_2$, полученному, как описано выше, прибавляют по 3–4 капли растворов NaOH и H_2O_2. Белый осадок $Mn(OH)_2$ переходит в черно-коричневый $MnO(OH)_2$.

Реакция с висмутатом натрия.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли марганца прибавляют 4 капли 6 М раствора азотной кислоты и 5–6 капель воды. Затем вносят в раствор с помощью стеклянной лопатки немного порошка $NaBiO_3$. После перемешивания центрифугируют избыток висмутата натрия и наблюдают малиновую окраску центрифугата, возникающую в результате образования перманганат-иона:

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$$

Реакция протекает без нагревания.

Реакция с диоксидом свинца. Реакцию окисления Mn^{2+} до MnO_4^- с помощью диоксида свинца проводят аналогично реакции с висмутатом натрия, но при нагревании на водяной бане в течение 1–2 мин:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

2.5. Реакции катиона Fe^{2+}

Реакции со щелочами и аммиаком. Катионы Fe^{2+} образуют с щелочами и аммиаком белый осадок гидроксида железа(II) $Fe(OH)_2$:

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$$

Гидроксид $Fe(OH)_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах. При стоянии на воздухе гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ постепенно темнеет вследствие окисления железа (II) до железа (III) кислородом воздуха и образования красно-бурого гидроксида железа (III) $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

При действии щелочей на растворы солей железа (II) в присутствии пероксида водорода сразу образуется красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$ гидроксида железа (III):

$$2Fe^{2+} + 4OH^- + H_2O_2 = 2Fe(OH)_3$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 5–6 капель раствора соли железа (II) и по каплям прибавляют раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $Fe(OH)_2$. На воздухе осадок постепенно темнеет.

К свежеприготовленному, как описано выше, белому осадку $Fe(OH)_2$ прибавляют по 2–3 капли растворов NaOH и H_2O_2. Окраска осадка изменяется до красно-бурой.

Реакция с $K_3[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферрат(III) калия образует с ионами Fe^{2+} синий осадок «турнбулевой сини»:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли железа (II), прибавляют 1–2 капли раствора HC1 и 2–3 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок «турнбулевой сини».

Реакция специфична и позволяет дробно определять ион Fe^{2+} в присутствии других катионов. Растворы солей железа (II) легко окисляются на воздухе, поэтому раствор для испытаний готовят непосредственно перед опытом.

2.6. Реакции катиона Fe^{3+}

Реакции со щелочами и аммиаком. Катионы Fe^{3+} при взаимодействии со щелочами и аммиаком в водных растворах образуют красно-бурый осадок гидроксида железа (III):

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$$

Осадок растворим в разбавленных кислотах; не растворяется в насыщенном растворе хлорида аммония (в отличие от осадка $Fe(OH)_2$), а также в растворах щелочей.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли железа (III), прибавляют 3–4 капли раствора NaOH. Выпадает красно-бурый осадок гидроксида железа (III) $Fe(OH)_3$.

Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферрат (II) калия образует с ионами Fe^{3+} темно-синий осадок «берлинской лазури»:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

Реакция проводится в слабо-кислых или нейтральных растворах (pH = 3–7), позволяет дробно обнаруживать ион Fe^{3+} в присутствии других катионов.

Выполнение реакции. Смешайте несколько капель исследуемого раствора с 1 каплей 2М HCl и 1–2 каплями раствора $K_4[Fe(CN)_6]$.

Реакция с SCN^- – ионами. Роданид аммония или калия дают с ионами Fe^{3+} комплексные соединения, окрашивающие раствор в кроваво-красный цвет. При избытке реагента образуется координационно насыщенный комплекс:

$$Fe^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли железа (III) прибавляют 1–2 капли раствора роданида аммония и наблюдают красное окрашивание. Если на полученный раствор подействовать фторидом аммония или натрия, то окраска исчезает вследствие образования более прочного бесцветного комплекса железа (III) с фторид-ионами:

$$[Fe(SCN)_6]^{3-} + 6F^- \leftrightarrow [FeF_6]^{3-} + 6SCN^-$$

3. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы

Предварительные испытания. Так как открытию катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} не мешает ни один из катионов пятой группы, испытание на присутствие этих ионов проводят из всей смеси до проведения разделения.

Испытание на присутствие железа (II). В пробирку помещают 2–3 капли испытуемого раствора и добавляют 1 каплю раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Выпадение осадка темно-синего цвета указывает на присутствие ионов железа (II).

Испытание на присутствие железа (III). В пробирку помещают 2 капли испытуемого раствора и добавляют 1 каплю раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадение темно-синего осадка указывает на присутствие ионов Fe^{3+} .

Проверочное испытание. К 2 каплям испытуемого раствора добавляют 2 капли роданида калия KSCN. Появление красного окрашивания подтверждает присутствие солей железа (III).

Осаждение катионов пятой группы. 20 капель испытуемого раствора помещают в пробирку, добавляют 10 %-й раствор NaOH до щелочной реакции и еще 5 капель избытка, 5–6 капель пероксида водорода, перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения газа. Центрифугируют и отделяют осадок от раствора. Центрифугат отбрасывают. Осадок, содержащий железо, марганец, магний и висмут в виде $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Mg(OH)_2$,

$Bi(OH)_3$, промывают горячей водой, в которую добавляют несколько капель раствора нитрата аммония.

Отделение и определение магния. К осадку добавляют 5–6 капель 6 н. раствора хлорида аммония и тщательно размешивают стеклянной палочкой. При этом гидроксид магния переходит в раствор. Центрифугируют и отбирают прозрачный центрифугат.

Испытание на присутствие ионов Mg^{2+}.

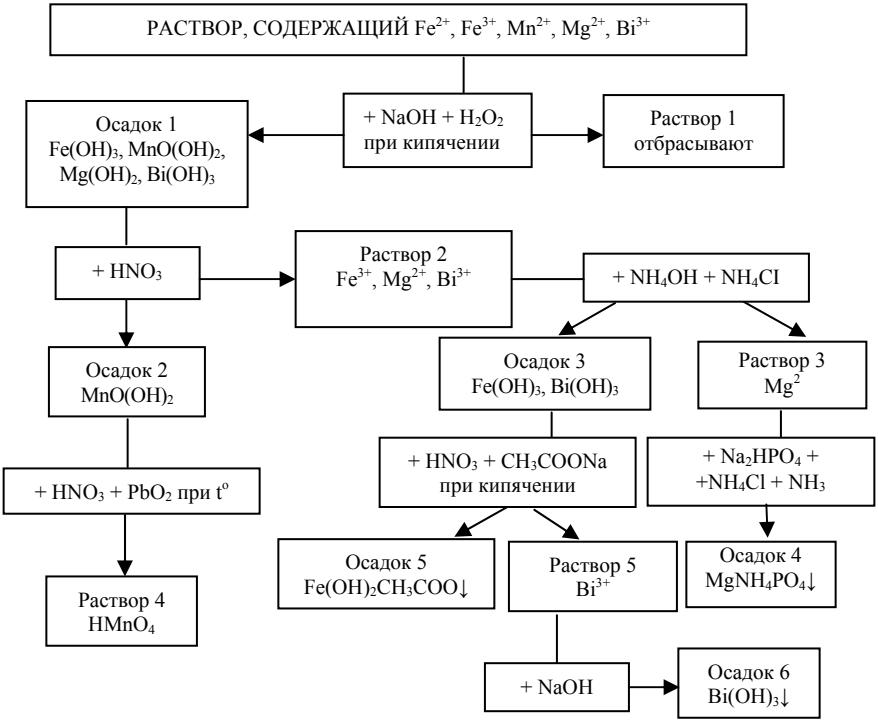
В пробирку помещают 4–5 капель полученного центрифугата, добавляют 3 капли раствора гидрофосфата натрия и 2 капли концентрированного раствора аммиака до появления запаха. Полученный раствор взбалтывают и слегка потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадение белого кристаллического осадка указывает на присутствие ионов Mg^{2+}.

Исследование осадка. К осадку, оставшемуся после отделения магния, добавляют 10 капель 2 н. HNO_3 и тщательно перемешивают. При этом гидроксиды железа и висмута растворяются, а в осадке остается $MnO(OH)_2$. Центрифугируют и отделяют раствор от осадка. Темно-коричневый цвет осадка подтверждает присутствие марганца. Можно провести проверочное испытание на марганец.

Испытание на присутствие марганца. В чистую пробирку помещают немного PbO_2 и 3–4 капли 6 М HNO_3, нагревают смесь на водяной бане и вносят в нее на стеклянной палочке небольшое количество осадка. Вновь нагревают смесь около 10 мин на водяной бане и наблюдают окраску раствора после того, как осадок отстоится. Малиновый цвет раствора, обусловленный образованием $HMnO_4$, подтверждает присутствие марганца.

Отделение и определение висмута. В азотно-кислом центрифугате, оставшемся после отделения марганца, определяют железо (III) реакцией с тиоцианат-ионами, и висмут (III) со свежеприготовленным раствором гидроксокомплекса олова $Na_2[Sn(OH)_4]$. Мгновенное почернение осадка подтверждает присутствие Bi (III).

Ниже дана схема анализа катионов пятой аналитической группы.



Контрольные вопросы

1. Какие из катионов пятой группы окрашены?

2. Какие из гидроксидов катионов пятой группы окисляются пероксидом водорода в щелочной среде?

3. Какие комплексные соединения катионов пятой группы используются в качественном анализе?

4. Напишите формулы соединений, образующихся при взаимодействии катионов пятой группы с избытком аммиака. Укажите цвет образующихся соединений.

5. Назовите органические реагенты, используемые для обнаружения катионов пятой группы.

6. Что можно сказать о составе осадка гидроксидов катионов пятой группы, если он: а) белого цвета; б) бурого цвета?

7. Как можно разделить магний и марганец в их смеси?

Лабораторная работа № 6

Шестая аналитическая группа катионов

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+}. Растворы солей меди (II) окрашены в голубой (реже зеленый) цвет, кобальта (II) – в розовый, никеля (II) – в зеленый. Растворы солей кадмия и ртути (II) бесцветны. 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: $Cu(OH)_2$ – при нагревании, а $Hg(OH)_2$ – при обычной температуре. Соли катионов шестой группы в растворах гидролизованы. Для всех катионов этой группы характерны реакции комплексообразования.

Групповым реагентом является 25 %-й 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). Осадки соединений кобальта и ртути растворяются в избытке раствора аммиака только в присутствии солей аммония.

Задачи: научиться проводить аналитические реакции катионов шестой аналитической группы, а также анализ смеси катионов шестой группы в растворе.

Реактивы:

растворы солей: меди, ртути (II), кадмия, кобальта (II), никеля, йодида калия, сульфида натрия, гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, гидрофосфата натрия, ацетата натрия, тиосульфата натрия;

растворы NH_4OH, KOH или NaOH;

серная кислота 1:3, соляная кислота 1:1, уксусная кислота 1:1;

изоамиловый спирт;

дифенилкарбазид ($O = C(NH–NH–C_6H_5)_2$).

Оборудование: спиртовки, полумикропробирки, стеклянные палочки, фильтровальная бумага, центрифуга.

2. Реакции обнаружения катионов шестой аналитической группы

2.1. Реакции катиона Cu^{2+}

Реакция со щелочами. При прибавлении раствора щелочи к раствору соли меди (II) выпадает осадок гидроксида меди $Cu(OH)_2$, имеющий окраску от сине-зеленой до голубой:

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2$$

При кипячении смеси раствора с осадком $Cu(OH)_2$ разлагается, теряя воду, до черного оксида меди (II) CuO:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Осадок $Cu(OH)_2$ растворяется в кислотах, в растворах аммиака (с образованием комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ синего цвета), комплексообразующих органических кислот (лимонная, винная), частично растворим в концентрированных щелочах с образованием гидроксокомплексов меди (II).

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

Смесь *осторожно* нагревают до кипения и кипятят до потемнения осадка вследствие образования черного оксида меди (II).

Реакция с аммиаком. При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему соль меди (II), вначале выпадает осадок основной соли меди (сине-зеленого цвета), который растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного катиона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ярко-синего цвета. Так, из раствора хлорида меди $CuC1_2$ аммиак осаждает голубой оксихлорид меди (II) Cu(OH)C1:

$$CuCl_2 + NH_3 \cdot H_2O = Cu(OH)Cl + NH_4C1$$

В избытке аммиака осадок растворяется:

$$Cu(OH)Cl + 4NH_3 \cdot H_2O = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + OH^- + Cl^- + 4H_2O$$

Раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN_6)]$ образует с ионами меди (II) красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди:

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN_6)]^{4-} = Cu_2[Fe(CN_6)]\downarrow$$

Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке с образованием комплексного соединения $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Реакция с тиосульфатом натрия. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, прибавленный к подкисленному раствору соли меди, образует бесцветное комплексное соединение. Если полученный раствор нагреть, образуется темно-бурый осадок смеси Cu_2S с серой:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O = Cu_2S\downarrow + S\downarrow + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

Эта реакция может быть использована для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} при действии тиосульфата натрия в кислой среде.

2.2. Реакции катиона кадмия Cd^{2+}

Реакция со щелочами и аммиаком. При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору соли кадмия выпадает белый осадок гидроксида кадмия:

$$Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2$$

Осадок нерастворим в избытке щелочи, но растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Осадок гидроксида кадмия растворяется в кислотах:

$$Cd(OH)_2 + 2H^+ = Cd^{2+} + 2H_2O$$

Выполнение реакции. В две пробирки вносят по 3–4 капли раствора соли кадмия. В одну пробирку прибавляют 1–2 капли раствора NaOH или KOH. Выпадает белый осадок гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$.

В другую пробирку прибавляют по каплям раствор аммиака. Образующийся вначале белый осадок гидроксида кадмия растворяется в избытке аммиака.

Реакция с сульфид-ионами. Катионы Cd^{2+} образуют с сульфид-ионами S^{2-} в слабо-кислых или щелочных растворах желтый осадок сульфида кадмия CdS:

$$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$$

Осадок нерастворим в щелочах и в растворе сульфида натрия, частично растворяется в насыщенном растворе хлорида натрия с образованием хлоридного комплекса кадмия $[CdCl_4]^{2-}$:

$$CdS + 4Cl^- = [CdCl_4]^{2-} + S^{2-}$$

Сульфид кадмия нерастворим в кислотах, за исключением HCl, в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора нитрата кадмия, прибавляют 2 капли раствора сульфида натрия. К выпавшему желто-коричневому осадку сульфида кадмия прибавляют по каплям насыщенный раствор хлорида натрия при перемешивании смеси до растворения осадка.

Реакция с глицерином. Отделение Cd^{2+} от Cu^{2+}, Pb^{2+} и Bi^{3+} осуществляется с помощью глицерина $CH_2OH–CHOH–CH_2OH$, так как глицерин препятствует осаждению Cu^{2+}, Pb^{2+} и Bi^{3+} едкими щелочами вследствие образования соответствующих глицериновых комплексов – глицератов. Если к раствору соли меди (II) прибавить глицерин и подействовать NaOH, то осадок $Cu(OH)_2$ не выпадает, а образуется темно-синий раствор глицерата меди. Такие же соединения, но бесцветные, образуют Pb^{2+} и Bi^{3+}. Ионы Cd^{2+} глицерата не образуют.

2.3. Реакции катиона ртути Hg^{2+}

Все соединения ртути (II) сильно ядовиты, поэтому при работе с ними следует принимать меры предосторожности!

Реакция со щелочами и аммиаком. При добавлении водного раствора щелочи к водному раствору, содержащему катион Hg^{2+}, выпадает желтый осадок оксида ртути (II) HgO:

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO + H_2O$$

Осадок HgO растворяется в азотной кислоте, в растворах хлоридов и йодидов щелочных металлов с образованием соответственно $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$ и комплекса $[HgI_4]^{2-}$:

$$HgO + 2HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + H_2O$$
$$HgO+2Cl^- + H_2O = HgCl_2 + 2OH^-$$
$$HgO+4I^- + H_2O = [HgI_4]^{2-} + 2OH^-$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли водного раствора соли ртути (II) и прибавляют по каплям водный раствор NaOH или KOH. Выпадает желтый осадок оксида ртути (II) состава HgO.

При реакции с водным раствором аммиака катионы Hg^{2+} образуют белые осадки. Из водных растворов хлорида ртути (II) $HgCl_2$ выпадает белый осадок состава $HgNH_2Cl$, из водных растворов нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2$ – белый осадок состава $[OHg_2NH_2]NO_3$:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = HgNH_2Cl + NH_4C1$$

$$2Hg(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = [OHg_2NH_2]NO_3 + 3NH_4NO_3$$

Осадки растворяются (лучше при нагревании) в избытке аммиака, но только в присутствии солей аммония с образованием бесцветного комплексного катиона тетраминртути (II) $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$:

$$HgNH_2Cl + 2NH_3 + NH_4^+ = [Hg(NH_3)_4]^{2+} + Cl^-$$

$$[OHg_2NH_2]NO_3 + 4NH_3 + 3NH_4^+ = 2[Hg(NH_3)_4]^{2+} + NO_3^- + H_2O$$

Выполнение реакции. В одну пробирку вносят 3–4 капли водного раствора хлорида ртути (II) $HgCl_2$, а в другую – столько же водного раствора нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2$. В каждую пробирку прибавляют по каплям водный раствор аммиака до выпадения белых осадков. Затем в пробирки добавляют по 3–4 капли водного раствора соли аммония (NH_4Cl или NH_4NO_3) и по каплям – водный раствор аммиака при перемешивании до полного растворения осадков.

Реакция с йодидом калия. Йодид калия KI образует с Hg^{2+} оранжево-красный осадок HgI_2:

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2\downarrow$$

Выполнение реакции. Каплю 0,1 М раствора KI наносят на фильтровальную бумагу. Затем в центр капли помещают 1–2 капли раствора, содержащего соль ртути (II). На бумаге образуется оранжево-красное пятно HgI_2. Осадок HgI_2 растворяется в избытке KI с образованием комплексного иона $[HgJ_4]^{2-}$ светло-желтого цвета:

$$HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^{2-}$$

Реакцию можно проводить в пробирке. Для этого к 2–3 каплям раствора соли ртути (II) добавляют по каплям раствор KI до образования оранжевого осадка HgI_2 и его последующего растворения.

Если к полученному раствору комплекса прибавить одну каплю NH_4Cl и несколько капель концентрированного раствора NaOH, то образуется красно-бурый осадок (реакция Несслера):

$$2[HgI_4]^{2-} + NH_4^+ + 4OH^- = [OHg_2NH_2]I\downarrow + 7I^- + 3H_2O$$

Реакция с медью. Металлическая медь вытесняет ионы ртути из растворов ее солей. При этом выделяется металлическая ртуть:

$$Hg^{2+} + Cu^0 = Hg^0 + Cu^{2+}$$

Выполнение реакции. Медную проволоку (пластинку) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2–3 капли 6 М HNO_3 и 1–2 капли раствора соли ртути (II). Образуется «серебряная» амальгама ($Hg^0 – Cu^0$).

Реакция с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид образует с растворами солей ртути осадок фиолетового или синего цвета. Чувствительность этой реакции понижается в сильнокислых растворах. В нейтральных или уксуснокислых растворах окрашенные соединения с дифенилкарбазидом образуют Cu^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} и др.

Выполнение реакции. К 8–10 каплям раствора, содержащего соль ртути (II), добавить 0,2 М раствор HNO_3 до pH ~ 3 и 3–4 капли раствора дифенилкарбазида. Образуется сине-фиолетовый осадок внутрикомплексного соединения ртути и дифенилкарбазида. Реакции мешают ионы ртути (I) и хлориды.

2.4. Реакции катиона кобальта Co^{2+}

Реакция со щелочами. Катионы Co^{2+} при реакции с щелочами вначале образуют синий осадок гидроксосоли (CoOHCl), который затем переходит в розовый осадок гидроксида кобальта:

$$CoCl_2 + NaOH = CoOHCl + NaCl$$

$$CoOHCl + NaOH = Co(OH)_2 + NaCl$$

$Co(OH)_2$ медленно окисляется кислородом воздуха до черно-бурого $Co(OH)_3$:

$$2Co(OH)_2 + 0{,}5O_2 + H_2O = 2Co(OH)_3$$

Если к $Co(OH)_2$ прибавить пероксид водорода, то реакция окисления до $Co(OH)_3$ протекает практически мгновенно:

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 = 2Co(OH)_3$$

Действие смеси пероксида водорода со щелочью на раствор соли кобальта (II) сразу приводит к образованию черно-бурого $Co(OH)_3$:

$$2CoCl_2 + 4OH^- + H_2O_2 = 2Co(OH)_3 + 4Cl^-$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта (II) и медленно, по каплям при перемешивании смеси прибавляют раствор NaOH до образования синего осадка CoOHCl, переходящего при дальнейшем прибавлении щелочи в розовый осадок

$Co(OH)_2$, который через некоторое время темнеет за счет окисления до $Co(OH)_3$.

Реакция с аммиаком. При реакции Co^{2+} с аммиаком вначале образуется синий осадок основной соли. Дальнейшее прибавление раствора аммиака приводит к растворению осадка с образованием гексаминкобальт (II) – катионов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ грязно-желтого цвета:

$$CoCl_2 + NH_3 \cdot H_2O = CoOHCl + NH_4C1$$

$$CoOHCl + 5NH_3 + NH_4Cl = [Co(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O$$

На воздухе раствор постепенно принимает вишнево-красный цвет, вследствие окисления кобальта (II) до кобальта (III) с образованием хлоропентаминкобальт (III) – анионов $[Co(NH_3)_5Cl]^{2-}$ вишнево-красного цвета:

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 2H_2O = 2[Co(NH_3)_5Cl](OH)_2 + 2NH_3$$

В присутствии пероксида водорода и солей аммония реакция окисления $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ до $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ протекает практически мгновенно:

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O_2 + 2NH_4C1 =$$

$$= 2[Co(NH_3)_5C1]C1_2 + 4NH_3 + 2H_2O$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта (II) медленно, по каплям прибавляют раствор аммиака до выпадения синего осадка CoOHCl. Добавляют несколько кристаллов хлорида аммония и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора. При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на вишнево-красную.

В другую пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта (II), прибавляют 2 капли раствора пероксида водорода и затем по каплям – раствор аммиака до выпадения черно-бурого осадка гидроксида кобальта (III). Добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения осадка и образования вишнево-красного раствора, содержащего комплексы $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.

Реакция с SCN^--ионами. Роданид аммония (NH_4SCN), взятый в избытке, образует с ионом Co^{2+} окрашенное в синий цвет комплексное соединение по реакции:

$$Co^{2+} + 4SCN^- = [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли кобальта (II) добавляют 8–10 капель насыщенного раствора NH_4SCN, 5–6 капель изоамилового спирта и взбалтывают. Образующийся в результате реакции неустойчивый в воде роданидный комплекс кобальта экстрагируется в спиртовой слой, окрашивая его в синий цвет.

Реакции мешает присутствие иона Fe^{3+}, дающего с роданидом аммония кроваво-красную окраску, на фоне которой невозможно наблюдать синюю окраску комплекса кобальта. С целью устранения мешающего действия ионов Fe^{3+} их связывают (маскируют) в прочный бесцветный фторидный комплекс $[FeF_6]^{3-}$, добавляя в реакционную смесь несколько капель раствора фторида аммония.

Реакция с тетрароданомеркуратом аммония. Ион Co^{2+} при взаимодействии с $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ образует синий осадок:

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Co[Hg(SCN)_4]\downarrow$$

Для ускорения реакции добавляют небольшое количество соли цинка, который быстро образует белый осадок $Zn[Hg(SCN)_4]$ и тем самым индуцирует выпадение синего комплекса кобальта. В результате наблюдают образование осадка голубого цвета.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли кобальта (II) прибавляют равный объем раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$, охлаждают под водопроводной водой и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Если при этом не образуется синий осадок, то в пробирку добавляют 1 каплю раствора соли цинка и вновь потирают стенки пробирки стеклянной палочкой, при этом выпадает голубой осадок, содержащий тетрароданомеркуриаты кобальта и цинка.

2.5. Реакции катиона никеля Ni^{2+}

Реакция с щелочами. Катионы никеля Ni^{2+} осаждаются щелочами из водных растворов в виде малорастворимого гидроксида никеля (II) $Ni(OH)_2$ зеленого цвета:

$$Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2$$

Осадок растворяется в растворах кислот и аммиака:

$$Ni(OH)_2 + 2H^+ = Ni^{2+} + 2H_2O$$

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли никеля (II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи. Выпадает светло-зеленый осадок.

Реакция с аммиаком. Аммиак осаждает из растворов солей никеля (II) светло-зеленые осадки оксисолей никеля (II), например:

$$Ni(NO_3)_2 + NH_3 \cdot H_2O = NiOHNO_3 + NH_4NO_3$$

$$NiCl_2 + NH_3 \cdot H_2O = NiOHCl + NH_4C1$$

$$2NiSO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O = (NiOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 \text{ и т.д.}$$

В избытке аммиака осадки оксисолей никеля (II) растворяются с образованием комплексных гексаминникель (II) – катионов синего цвета:

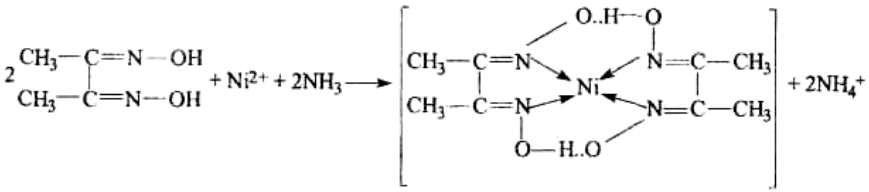
$$NiOHCl + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + OH^- + Cl^-$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора хлорида никеля $NiCl_2$, (или нитрата $Ni(NO_3)_2$, или сульфата $NiSO_4$) и прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака до выпадения зеленого осадка NiOHCl. Добавляют по каплям при перемешивании концентрированный (25 %) раствор аммиака до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета.

Осторожно нагревают смесь и прибавляют к ней по каплям концентрированный раствор бромида калия KBr до выпадения фиолетового осадка $[Ni(NH_3)_6]Br_2$.

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева).

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли никеля добавляют 4–6 капель 2 М раствора NH_4OH и 2–3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется ярко-красный осадок внутрикомплексной соли – диметилглиоксимата никеля:



Обнаружению ионов никеля по этой реакции мешает ион Fe^{2+}, который с диметилглиоксимом образует растворимый комплекс красного цвета. Для устранения мешающего действия ионов железа (II)

их окисляют пероксидом водорода до Fe^{3+} и связывают во фторидный комплекс действием фторида аммония.

3. Анализ смеси катионов шестой аналитической группы

Водный раствор аммиака осаждает из растворов, содержащих катионы шестой аналитической группы, осадки гидроксидов $Cu(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Co(OH)_2$ $Ni(OH)_2$ и соль ртути $HgNH_2Cl$, растворимые в избытке раствора аммиака.

Предварительные испытания. Перед проведением систематического анализа в отдельных пробах анализируемого раствора открывают катионы Hg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} реакциями, характерными для этих катионов.

Систематический ход анализа. *Отделение катионов ртути (II) и меди (II).* К небольшому объему (10–15 капель) анализируемого раствора прибавляют раствор 1 моль/л серной кислоты до кислой реакции, 2–3 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ (или небольшое количество кристаллического тиосульфата натрия). Смесь кипятят 2–3 мин. Из раствора выпадает осадок сульфидов ртути (II) HgS, меди (I) Cu_2S и свободной серы, а в растворе остаются катионы кадмия, кобальта (II) и никеля (II) вместе с образовавшимися сульфид-ионами (S^{2-}). Осадок, содержащий HgS, Cu_2S и свободную серу отделяют от раствора центрифугированием. Обе фазы анализируют раздельно.

Если образуется осадок чисто желтого цвета, делают вывод об отсутствии в исходном растворе катионов ртути (II) и меди (II).

Осадок обрабатывают при нагревании раствором 3 моль/л азотной кислоты. Сульфид ртути не растворяется, а сульфид меди (I) Cu_2S переходит в раствор с одновременным окислением меди (I) до меди (II). Катионы меди (II) Cu^{2+} остаются в растворе.

В азотно-кислом растворе, полученном после отделения осадка сульфида ртути (II), открывают катионы меди (II) Cu^{2+}. К 2–3 каплям раствора прибавляют несколько капель водного (2 моль/л) аммиака до щелочной реакции. В присутствии катионов Cu^{2+} образуется синий аммиачный комплекс меди (II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

Для контроля катионы меди (II) открывают также реакцией с гексацианоферратом (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. К нескольким каплям рас-

твора прибавляют 1–2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Выпадает красно-коричневый осадок гексацианоферрата (II) меди (II) $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Эту же реакцию можно провести, нанося каплю испытуемого раствора на лист фильтровальной бумаги, пропитанный раствором гексацианоферрата(II) калия, – на бумаге наблюдается образование красно-коричневого пятна.

Осадок, содержащий сульфид ртути (II) HgS, отделяют от раствора. Обрабатывают при нагревании смесью 6 моль/л раствора хлороводородной кислоты и 3 %-го раствора пероксида водорода. Сульфид ртути растворяется. В образовавшемся растворе открывают катионы ртути (II) реакцией с хлоридом олова (II) (образуется черный осадок металлической ртути), а также реакцией с йодидом калия KI (выпадает оранжево-красный осадок HgI_2, растворимый в избытке йодида калия с образованием бесцветных комплексных анионов $[HgI_4]^{2-}$).

Раствор, полученный после отделения сульфидов ртути и меди, нагревают до кипения и кипятят до полного удаления сероводорода H_2S. Полноту удаления сероводорода проверяют с помощью фильтровальной бумаги, пропитанной раствором соли свинца (II). При внесении бумаги в пары, образующиеся при кипении раствора, она темнеет, если пары содержат сероводород вследствие образования на бумаге черного сульфида свинца PbS. После удаления всего сероводорода свежий лист такой бумаги, вносимый в пары, уже не темнеет.

После полного удаления сероводорода из раствора к нему прибавляют 5–6 капель 6 моль/л раствора гидроксида натрия NaOH и раствор нагревают. При этом выпадают осадки $Cd(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$.

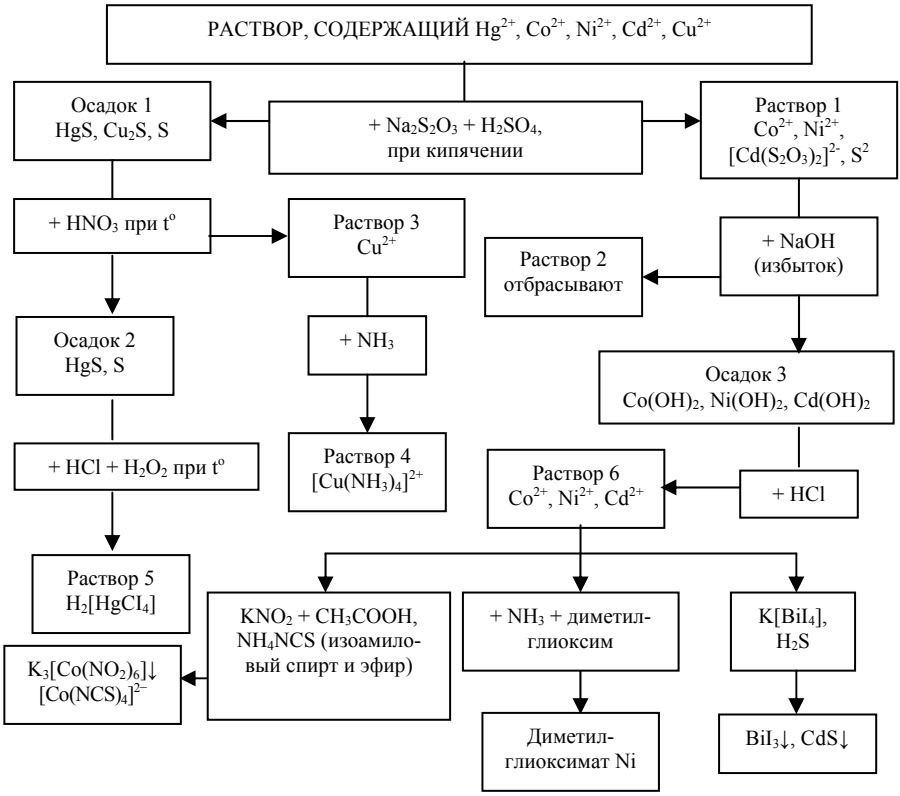
Открытие катионов кадмия Cd^{2+}, *кобальта (II)* Co^{2+} *и никеля (II)* Ni^{2+}. Осадок, содержащий гидроксиды кадмия, кобальта (II) и никеля (II), растворяют в разбавленной уксусной кислоте (или в 2 моль/л хлороводородной кислоте). В отдельных порциях образовавшегося раствора открывают катионы Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} .

Катионы кадмия Cd^{2+} открывают реакциями с раствором тетрайодовисмутата (III) калия $K[BiI_4]$ (выпадает черный осадок йодида висмута (III) BiI_3) или с сероводородной водой (образуется желтый осадок сульфида кадмия CdS). В последнем случае предпочтительнее использовать уксусно-кислый, а не соляно-кислый испытуемый раствор, так как в присутствии хлорид-ионов Cl^- образующийся сульфид кадмия частично растворяется с образованием комплексных анионов $[CdCl_4]^{2-}$.

Катионы кобальта (II) Co^{2+} открывают реакциями с раствором нитрита калия KNO_2 в уксусно-кислой среде (образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$) и с раствором тиоцианата аммония NH_4NCS (или тиоцианата калия KNCS) в присутствии органической фазы – смеси изоамилового спирта и эфира. Верхний органический слой принимает синюю окраску комплексного аниона $[Co(NCS)_4]^{2-}$, экстрагирующегося из водной фазы в органическую.

Катионы никеля (II) Ni^{2+} открывают реакцией с диметилглиоксимом в аммиачной среде (образуется красный осадок комплекса никеля с диметилглиоксимом, а раствор окрашивается в розово-красный цвет).

Ниже приведена схема анализа катионов шестой аналитической группы.



Контрольные вопросы

1. Какие из катионов шестой группы окрашены?

2. Напишите формулы соединений, образующихся при взаимодействии катионов шестой группы с избытком аммиака. Укажите цвет образующихся соединений.

3. Как действует пероксид водорода в щелочной среде на кобальт?

4. На какой реакции основано отделение меди (II) и ртути (II) от других катионов шестой группы?

5. При обнаружении какого катиона шестой группы используется экстракция?

Анализ смеси катионов всех шести групп

Предварительные испытания. В отдельных порциях дробным методом определяют Fe (II), Fe (III) и NH_4^+.

Целесообразно определять дробным методом Ca^{2+} и Mg^{2+}, так как в ходе анализа их можно потерять. Дробным методом можно определить также Mn (II) и Na^+.

Обнаружение Fe (II). К 2–3 каплям первоначального раствора добавляют 2 капли HC1(1:3) и 1 каплю $K_3[Fe(CN)_6]$. Образование темно-синего осадка указывает на присутствие Fe (II).

Обнаружение Fe (III). К 2–3 каплям первоначального раствора добавляют 2 капли HC1 (1:3) и 1 каплю $K_4[Fe(CN)_6]$. Образование синего осадка указывает на присутствие Fe (III).

Обнаружение NH_4^+. К 3 каплям первоначального раствора добавляют 2 н. NaOH до щелочной реакции и 2 капли избытка, тщательно перемешивают и центрифугируют. Труднорастворимые гидроксиды различных катионов будут в осадке. К 2 каплям центрифугата добавляют 4–5 капель реактива Несслера. Образование красно-бурого осадка указывает на присутствие ионов NH_4^+.

Обнаружение Mn (II). К 1–2 каплям первоначального раствора добавляют 1–2 капли концентрированной HNO_3, 2 капли воды и несколько крупинок $NaBiO_3$. Взбалтывают и центрифугируют. Если в растворе находились ионы Mn^{2+}, центрифугат будет окрашен в малиновый цвет (ионы MnO_4^-). Если в растворе находятся соли железа, желтый цвет раствора маскирует цвет MnO_4^-. Рекомендуется добавить в этом случае 1–2 капли H_3PO_4 для связывания Fe (III) в бесцветный комплекс.

Обнаружение Ca^{2+}. К 2 каплям анализируемого раствора добавляют 2 капли 4 н. H_2SO_4, отделяют осадок от раствора. Помещают каплю центрифугата на предметное стекло, выпаривают до образования каемки и рассматривают под микроскопом. В присутствии иона Ca^{2+} образуются характерные игольчатые кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Обнаружение Mg^{2+}. К 3 каплям анализируемого раствора добавляют 2 н. NaOH до щелочной реакции и 2–3 капли избытка. Тщательно перемешивают и центрифугируют. Осадок промывают 2 раза

горячей водой. К промытому осадку добавляют 3 капли концентрированного аммиака, 1 каплю 6 н. NH_4C1, тщательно перемешивают и центрифугируют. На предметное стекло помещают 2 капли центрифугата и рядом каплю раствора Na_2HPO_4. Соединяют растворы стеклянной палочкой, потирая по стеклу, слегка подсушивают над огнем и охлаждают. В присутствии Mg^{2+} образуются характерные кристаллы $MgNH_4PO_4$.

Обнаружение Na^+. К 5 каплям раствора добавляют по каплям раствор K_2CO_3 до щелочной реакции. Центрифугируют. В центрифугате открывают катион Na^+ с гексагидроксостибатом (V) калия.

Отделение и анализ катионов второй группы. К 2 мл раствора добавляют 6 н. HC1 до прекращения выделения осадка. Осадок отделяют центрифугированием, промывают один раз разбавленной хлороводородной кислотой и анализируют по методике, описанной в анализе смеси катионов второй аналитической группы.

Отделение и анализ катионов третьей группы проводят из центрифугата после отделения второй группы так, как указано в анализе смеси катионов третьей группы.

Отделение и анализ катионов первой и четвертой групп. К центрифугату после отделения катионов третьей группы добавляют 10 %-й раствор NaOH сначала до щелочной реакции, а затем 10 капель избытка. Добавляют по каплям 10–12 капель H_2O_2, перемешивают и нагревают на водяной бане. Раствор с осадком центрифугируют. В осадке будут гидроксиды катионов пятой и шестой групп.

Центрифугат делят на две части. Одну часть анализируют на присутствие катионов четвертой группы, как указано в анализе смеси катионов четвертой группы. Другую часть помещают в фарфоровую чашку, выпаривают досуха, прокаливают до полного удаления аммонийных солей и анализируют, как указано в анализе смеси катионов первой группы.

Анализ смеси катионов пятой и шестой групп. Осадок после обработки щелочью и пероксидом водорода промывают 2–3 раза горячей водой с несколькими каплями нитрата аммония. Затем к осадку добавляют 10 капель 2 н. HNO_3, 4–5 капель пероксида водорода и перемешивают до полного растворения осадка. Если осадок растворился не полностью, добавляют еще несколько капель HNO_3 и H_2O_2 и слегка подогревают.

К полученному раствору добавляют концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции и еще 6–8 капель избытка, 4–5 капель 6 н. NH_4Cl и 2–3 капли H_2O_2. Тщательно перемешивают и нагревают. Охлаждают полученную смесь, центрифугируют и отделяют раствор от осадка.

Осадок, содержащий катионы пятой группы, промывают 2–3 раза разбавленным раствором аммиака и анализируют, как указано в анализе смеси катионов пятой группы.

Центрифугат, содержащий аммиачные комплексные соединения катионов шестой группы и магний, анализируют по методике, описанной в анализе смеси катионов шестой группы.

После отделения CuS и HgS с помощью тиосульфата натрия в растворе остаются ионы магния, которые можно открыть реакцией с Na_2HPO_4 и NH_4OH.

Классификация анионов

Аналитические реакции на анионы применяют для определения подлинности большой группы лекарственных препаратов. В качестве примера можно назвать такие препараты, как морфин гидрохлорид, тетрациклин гидрохлорид, тиофен, оксилидин (реакция на Cl^--ион); нитроглицерин (реакция на NO_3^--ион): тереоидин (реакция на I^--ион) и многие другие. Почти все препараты при анализе их на чистоту и допустимые пределы примесей проходят испытания на хлориды и сульфаты.

Изучение аналитических свойств анионов базируется на знании студентами теоретических основ гетерогенных процессов, процессов комплексообразования, окисления-восстановления и их использовании для реакций обнаружения и разделения.

Общепринятой аналитической классификации анионов не существует.

Наиболее широко применяется классификация анионов, основанная на их способности образовывать малорастворимые соли бария и серебра. Групповыми реагентами в этом случае являются растворы $BaCl_2$ и $AgNO_3$. Все анионы на основании этого признака могут быть разделены на три группы. Такая классификация анионов значительно облегчает изучение их свойств и аналитическое обнаружение (табл. 3).

Таблица 3

Номер группы	Характеристика группы	Анионы	Групповой реагент
I	Соли бария малорастворимы в воде, соли серебра растворимы в кислотах	SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, BO_2^-, $B_4O_7^{2-}$, SiO_3^{2-}, F^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$	$BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде
II	Соли серебра малорастворимы в воде и 2 М азотной кислоте	Cl^-, I^-, Br^-, BrO_3^-, IO_3^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}	$AgNO_3$ в присутствии 2 М HNO_3
III	Соли бария и серебра растворимы в воде	NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-.	Отсутствует

Разделение ионов и их обнаружение, основанное на последовательном применении групповых реактивов, получило название *систематического хода анализа.* При анализе анионов применяют также дробный метод. В этом случае анионы обнаруживаются в отдельных порциях испытуемого раствора с помощью их характерных реакций, устраняя там, где это необходимо, влияние мешающих ионов.

Для выполнения реакций необходимо использовать растворимые соли соответствующих анионов.

Лабораторная работа № 7

Первая группа анионов

Групповым реагентом является хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе. Анионы этой группы образуют малорастворимые в воде соли бария, но легко растворимые (за исключением сульфата бария) в минеральных кислотах. Соли серебра, за исключением сульфата серебра, малорастворимы в воде, но растворимы в азотной кислоте.

Задачи: ознакомиться на практике со свойствами анионов первой аналитической группы.

Реактивы:

растворы хлорида бария, сульфата натрия, сульфита натрия, перманганата калия, нитрата кобальта, нитрата свинца, нитрата серебра, хлорида стронция, нитрата стронция, карбоната натрия, тетрабората натрия, тиосульфата натрия, ацетата свинца, оксалата аммония;

известковая или баритовая вода;

магнезиальная смесь (раствор, содержащий $MgCl_2$, NH_4Cl и NH_4OH);

молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$ в HNO_3);

кристаллический $K_2Cr_2O_7$;

раствор йода (йодная вода);

разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиака, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;

концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;

глицерин, этиловый спирт, куркумовая бумага;

красная и синяя лакмусовая бумага, универсальный индикатор.

Оборудование:

спиртовки, пробирки для полумикроанализа, центрифужные п**робирки**, п**робирки** для микроанализа, стеклянные палочки, водяная баня, пипетки, центрифуга, предметное **стекло**, фильтровальная бумага; прибор для обнаружения газов.

1. Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

Сульфат-ион является анионом серной кислоты. Серная кислота – сильная минеральная двухосновная кислота, образующая два ряда солей – средние и кислые.

Из солей серной кислоты малорастворимы в воде соли бария, стронция, свинца и кальция, а также основные соли некоторых тяжелых металлов (меди, висмута), которые легко растворимы в разбавленных кислотах.

В водных растворах сульфат-ион открывают следующими реакциями.

Хлорид бария $BaCl_2$ при взаимодействии с растворами, содержащими SO_4^{2-}, образует белый осадок $BaSO_4$, практически нерастворимый в воде и в минеральных кислотах. Это – наиболее характерная реакция для открытия сульфат-иона.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора Na_2SO_4 (или другого растворимого сульфата), прибавляют каплю разбавленного HCl и 2–3 капли раствора $BaCl_2$. Выпадает белый осадок.

Некоторые осложнения вносит присутствие в растворе иона $S_2O_3^{2-}$, так как при подкислении выделяется белый осадок серы, нерастворимый в кислотах:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S\downarrow + SO_2 + H_2O$$

Отличить $BaSO_4$ от серы можно, используя способность сульфата бария к образованию с $KMnO_4$ смешанных кристаллов розового цвета за счет соосаждения.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям исследуемого раствора, подкисленного HCl, прибавляют 5 капель 0,01 н. раствора $KMnO_4$ и раствор $BaCl_2$. Затем избыток $KMnO_4$ восстанавливают раствором перекиси водорода, при этом раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый цвет, что служит доказательством образования осадка $BaSO_4$.

Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ образует белый кристаллический осадок сульфата свинца, малорастворимый в воде и минеральных кислотах, но растворимый при действии концентрированной H_2SO_4 за счет образования кислой соли $Pb(HSO_4)_2$. Сульфат свинца растворим в щелочах с образованием комплексного соединения:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4\downarrow$$

$$PbSO_4 + 4NaOH = Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора Na_2SO_4, прибавляют 2–3 капли раствора $Pb(NO_3)_2$. Выпадает белый осадок.

Нитрат стронция $Sr(NO_3)_2$ образует осадок белого цвета сульфата стронция, нерастворимый в разбавленных, но заметно растворимый в концентрированных минеральных кислотах. Растворимость осадка понижается в присутствии спирта:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора Na_2SO_4, прибавляют 2–3 капли раствора $Sr(NO_3)_2$. Выпадает белый осадок.

Открытие сульфат-иона в нерастворимых сульфатах

Нерастворимый сульфат нагревают с насыщенным раствором карбоната натрия:

$$BaSO_4 + CO_3^{2-} = BaCO_3 + SO_4^{2-}$$

Для полноты протекания реакции обработку раствором карбоната натрия повторяют 2–3 раза, сливая с осадка раствор, содержащий сульфат-ион. Полученный раствор подкисляют и делают в нем испытания на присутствие сульфат-иона.

2. Реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

Сульфит-ион является анионом сернистой кислоты H_2SO_3. Сернистая двухосновная кислота средней силы ($K_1 = 1{,}7\cdot10^{-2}$, $K_2 = 5\cdot10^{-6}$) образует кислые и средние соли.

Из солей сернистой кислоты в воде растворимы лишь соли щелочных металлов. Остальные сульфиты плохо растворимы в воде, но

растворяются в HC1. При вытеснении из солей сернистая кислота разлагается на оксид серы (IV) и воду.

В большинстве реакций SO_3^{2-}-ион является восстановителем и в водных растворах постепенно окисляется до SO_4^{2-}. Для открытия сульфит-иона применяются следующие реакции.

Минеральные кислоты (серная и соляная) разлагают соли сернистой кислоты с выделением оксида серы(IV):

$$SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + H_2O$$

Для обнаружения SO_2 используют его способность обесцвечивать раствор йода или $KMnO_4$. Реакция между SO_2 и йодом протекает по уравнению

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = 4H^+ + SO_4^{2-} + 2I^-$$

Выполнение реакции. Исследуемый на присутствие иона SO_3^{2-} раствор, например Na_2SO_3, поместите в пробирку с газоотводной трубкой, туда же добавьте HCl или H_2SO_4, и погрузив пробирку в стакан с кипящей водой, пропускайте выделяющийся газ через разбавленный раствор йода. К йоду рекомендуется предварительно добавить раствор крахмала, который окрашивает его в синий цвет. При пропускании SO_2 йод восстанавливается до HI и синяя окраска исчезает.

Раствор йода можно заменить очень разбавленным раствором $KMnO_4$. Кроме сульфитов SO_2, при подкислении выделяют и тиосульфаты. Таким образом, в присутствии $S_2O_3^{2-}$ обнаружение SO_3^{2-} этой реакцией невозможно.

Хлорид бария $BaCl_2$ образует с SO_3^{2-} белый осадок $BaSO_3$, растворимый в HCl:

$$Ba^{2+} + SO_3^{2-} = BaSO_3$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора Na_2SO_3, прибавляют 2–3 капли раствора $BaC1_2$. Выпадает белый осадок.

Нитрат серебра $AgNO_3$ из нейтральных растворов сульфитов выделяет кристаллический осадок белого цвета, растворимый в избытке Na_2SO_3 и NH_3, с образованием соответствующих комплексных соединений:

$$2Ag^+ + SO_3^{2-} = Ag_2SO_3$$

$$Ag_2SO_3 + SO_3^{2-} = 2[AgSO_3]^-$$

$$Ag_2SO_3 + 4NH_3 = 2[Ag(NH_3)_2]^+ + SO_3^{2-}$$

Комплексное соединение сульфита серебра разлагается при нагревании с образованием металлического серебра:

$$2[AgSO_3]^- = 2Ag + SO_2\uparrow + SO_4^{2-}$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора Na_2SO_3 и по каплям прибавляют раствор $AgNO_3$ до выпадения белого осадка сульфита серебра. К образовавшейся смеси по каплям при перемешивании прибавляют раствор Na_2SO_3 до растворения осадка.

В другой пробирке аналогично получают осадок сульфита серебра и кипятят смесь осадка с раствором. Осадок постепенно становится бурым.

Соли стронция образуют с растворами сульфитов белый кристаллический осадок (отличие от $S_2O_3^{2-}$), растворимый в соляной и азотной кислотах и не растворимый в уксусной кислоте:

$$Sr^{2+} + SO_3^{2-} = SrSO_3\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора Na_2SO_3, прибавляют 2–3 капли раствора $Sr(NO_3)_2$. Выпадает белый осадок.

Восстановительные свойства иона SO_3^{2-}. Раствор йода (йодная вода) обесцвечивается не только газообразным SO_2, но и растворами сульфитов:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = 2H^+ + SO_4^{2-} + 2I^-$$

При этом раствор приобретает кислую реакцию, что является дополнительным признаком наличия SO_3^{2-}. Ион $S_2O_3^{2-}$ при восстановлении йода кислоты не образует.

Перманганат калия также восстанавливается сульфитами. Реакцию можно проводить как в кислой, так и в щелочной среде.

Например: если к подкисленному серной кислотой раствору Na_2SO_3 прибавлять по каплям раствор $KMnO_4$, то последний обесцвечивается:

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

При восстановлении в щелочной среде малиновая окраска MnO_4^- переходит сначала в зеленую (образование MnO_4^{2-}). Если зеленый раствор нагреть, он буреет вследствие образования марганцовистой кислоты $MnO(OH)_2$:

$$3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 3H_2O = 2MnO(OH)_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Подобным же образом перманганат-ион в щелочной среде восстанавливается до $MnO(OH)_2$ ионами $S_2O_3^{2-}$ и I^-.

Выполнение реакции. В две пробирки вносят по 2–3 капли раствора Na_2SO_3. В одну пробирку прибавляют 2–3 капли раствора H_2SO_4 и по каплям разбавленный раствор $KMnO_4$. Раствор обесцвечивается.

В другую пробирку добавляют по каплям такой же раствор $KMnO_4$. Выпадает темный осадок $MnO(OH)_2$.

3. Реакции тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$

Тиосульфат-ион является анионом тиосерной (серноватистой) кислоты. Тиосерная кислота неустойчивая, сильная и в свободном состоянии не выделена:

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S$$

Из тиосульфатов хорошо растворимы в воде соли щелочных металлов, а также стронция, цинка, кадмия, никеля, кобальта, железа(II), марганца, остальные элементы тиосульфата малорастворимы. Ион $S_2O_3^{2-}$ обладает сильными восстановительными свойствами.

Для обнаружения тиосульфат-иона применяют следующие реакции.

Хлорид бария $BaCl_2$ образует белый кристаллический осадок тиосульфата бария, малорастворимый в воде при комнатной температуре. При нагревании растворимость этого осадка повышается.

Из концентрированного раствора осадок выпадает быстро, в разбавленных же растворах легко образуется перенасыщенный раствор. Выделению осадка способствует трение стеклянной палочки о стенки пробирки:

$$Ba^{2+} + S_2O_3^{2-} = BaS_2O_3\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $Na_2S_2O_3$, прибавляют 2–3 капли раствора $BaC1_2$. Выпадает белый осадок.

Хлорид стронция $SrCl_2$ выделяет белый осадок тиосульфата стронция только из концентрированных растворов. Для разбавленных растворов необходимо длительное стояние (10–12 часов).

Восстановительные свойства иона $S_2O_3^{2-}$. Раствор йода обесцвечивается раствором тиосульфата натрия с образованием тетратионата натрия:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Реакция раствора остается нейтральной в отличие от аналогичной реакции йода с сульфит-ионом.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли разбавленного раствора йода, прибавляют по каплям раствор $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания раствора йода.

Кислоты выделяют из растворов тиосульфатов свободную $H_2S_2O_3$, которая разлагается на SO_2, H_2O и S:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = SO_2\uparrow + S + H_2O$$

Раствор мутнеет вследствие образования серы. Помутнение наступает скорее при нагревании раствора.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $Na_2S_2O_3$, прибавляют 2–3 капли раствора H_2SO_4. Раствор мутнеет.

В аналогичной реакции SO_3^{2-}-иона наряду с выделением SO_2 не наблюдается образование серы. Данная реакция позволяет обнаруживать $S_2O_3^{2-}$ в присутствии SO_3^{2-}-ионов.

Нитрат серебра $AgNO_3$, добавленный в избытке, выделяет белый осадок $Ag_2S_2O_3$, который довольно быстро желтеет, буреет и становится черным за счет образования сульфида серебра:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+$$

При избытке $S_2O_3^{2-}$-ионов происходит растворение осадка, с образованием комплексного соединения $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $Na_2S_2O_3$, прибавляют 2–3 капли раствора $AgNO_3$. Выпадает белый осадок, постепенно изменяющий окраску на черную.

4. Реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

Карбонат-ион является анионом слабой двухосновной угольной кислоты H_2CO_3 ($K_1 = 3{,}5\cdot10^{-7}$, $K_2 = 5{,}73\cdot10^{-11}$).

При получении из солей она почти полностью распадается на оксид углерода (IV) и воду. Из средних солей в воде растворимы только соли калия, натрия и аммония. Катионы остальных групп осаждаются CO_3^{2-} в виде средних и основных карбонатов, а некоторые (Al^{3+}, Cr^{3+}) – в виде гидроксидов.

Для качественных реакций используют растворы карбонатов натрия и калия.

Разбавленные минеральные кислоты, а также уксусная кислота разлагают карбонаты с выделением CO_2 (шипение, вскипание).

Выполнение реакции. Поместите раствор Na_2CO_3 в пробирку с газоотводной трубкой и, подкислив его соляной кислотой, пропустите выделяющийся CO_2 через известковую воду $Ca(OH)_2$. Наблюдайте помутнение известковой воды:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$$

$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Для ускорения реакции пробирку с исследуемым раствором можно слегка нагреть, что удобнее производить не на спиртовке, а погружая пробирку в стакан с горячей водой, так как иначе жидкость может перебросится из одной пробирки в другую. Отверстие пробирки с $Ca(OH)_2$ следует во время опыта закрывать комочком ваты.

Присутствие в исследуемом растворе ионов SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ мешает обнаружению CO_3^{2-} из-за выделения SO_2, который также вызывает помутнение известковой воды:

$$SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3\downarrow + H_2O$$

Предварительно эти ионы следует окислять до добавления кислоты растворами H_2O_2, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-.

Хлорид бария $BaCl_2$ выделяет из растворов карбонатов белый осадок карбоната бария, растворимый в кислотах:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора Na_2CO_3, прибавляют 2–3 капли раствора $BaC1_2$. Выпадает белый осадок.

Нитрат серебра $AgNO_3$ выделяет белый осадок карбоната серебра, растворимый в кислотах:

$$2Ag^+ + CO_3^{2-} = Ag_2CO_3\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора Na_2SO_3, прибавляют 2–3 капли раствора $AgNO_3$. Выпадает белый осадок.

При длительном кипячении Ag_2CO_3 гидролизуется, и осадок становится коричневым вследствие образования Ag_2O:

$$Ag_2CO_3 + 2H_2O = 2AgOH + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2AgOH = Ag_2O + H_2O$$

Открытие CO_3^{2-}-ионов может быть проведено с использованием кристаллов $K_2Cr_2O_7$.

Выполнение реакции. 1,5 – 2 мл исследуемого раствора упаривают, затем вносят в раствор несколько кристалликов $K_2Cr_2O_7$ и наблюдают за выделением пузырьков газа с поверхности кристаллов:

$$K_2Cr_2O_7 + CO_3^{2-} = CO_2\uparrow + 2CrO_4^{2-} + 2K^+$$

Этой реакцией ион NO_2^- может оказать мешающее действие открытию CO_3^{2-}.

5. Реакции тетраборат иона $B_4O_7^{2-}$

Известны три кислоты, которые образует бор: ортоборная – H_3BO_3, метаборная – HBO_2, и тетраборная – $H_2B_4O_7$.

H_3BO_3 представляет собой белое кристаллическое вещество, сравнительно хорошо растворимое в воде. Соли, соответствующие ортоборной кислоте, неизвестны, они сходны по составу с метаборной или тетраборной кислотами.

Для качественных реакций применяют раствор тетрабората натрия (буры) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. В водном растворе эта соль сильно гидролизована и имеет щелочную реакцию среды.

Хлорид бария $BaCl_2$ образует белый осадок метабората бария:

$$B_4O_7^{2-} + 3H_2O = 2BO_2^- + 2H_3BO_3$$

$$Ba^{2+} + 2BO_2^- = Ba(BO_2)_2$$

$$B_4O_7^{2-} + Ba^{2+} + 3H_2O = Ba(BO_2)_2 + 2H_3BO_3$$

Образующийся осадок растворим в избытке хлорида бария, хлорида аммония, уксусной и минеральных кислотах.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора буры, прибавляют по каплям раствор $BaC1_2$ до прекращения выпадения белого осадка метабората бария.

Нитрат серебра $AgNO_3$ образует белый осадок метабората серебра:

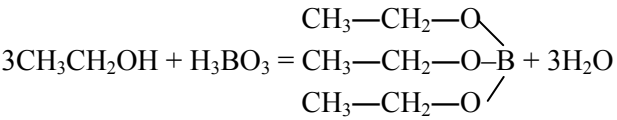
$$B_4O_7^{2-} + 2Ag^+ + 3H_2O = AgBO_2\downarrow + 2H_3BO_3$$

Этот осадок растворим в аммиаке, азотной и уксусной кислотах. При нагревании $AgBO_2$ становится бурым, так как образуется оксид серебра:

$$2AgBO_2 + 2OH^- = Ag_2O + 2BO_2^- + H_2O$$

Этиловый спирт C_2H_5OH при действии на борную кислоту и бораты в присутствии концентрированной серной кислоты образует летучие эфиры борной кислоты. Пламя горящего спирта окрашивается образовавшимся эфиром в зеленый цвет:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O = 4H_3BO_3$$



Выполнение реакции. В тигле или фарфоровой чашке выпаривают 4–5 капель исследуемого раствора ($Na_2B_4O_7$). К сухому остатку после охлаждения добавляют 3–4 капли концентрированной H_2SO_4, 5–6 капель этилового спирта, хорошо перемешивают и зажигают. Пламя горящего спирта по краям окрашивается в зеленый цвет.

Многоатомные спирты образуют с борной кислотой прочные комплексы, которые проявляют свойства более сильных кислот, чем борная. При добавлении к раствору борной кислоты глицерина pH понижается за счет образования более сильной борно-глицериновой кислоты.

Выполнение реакции. Для проведения реакции к 10–20 каплям исследуемого раствора добавляют 2 н. раствор H_2SO_4 или HCl и нагревают для разрушения слабых кислот. Раствор охлаждают, добавляют 1 каплю фенолфталеина и нейтрализуют щелочью до слаборозовой окраски по фенолфталеину. К полученному раствору добавляют несколько капель глицерина (глицерин необходимо проверить на отсутствие в нем примесей кислот или нейтрализовать щелочью по фенолфталеину). Исчезновение окраски раствора при добавлении глицерина – признак присутствия борат-иона в растворе.

Реакция с куркумином. Борная кислота и бораты при взаимодействии с красителем куркумином в кислой среде образуют куркуминовый комплекс розового или темно-красного цвета (в зависимости от концентрации борной кислоты), который в щелочной или аммиачной среде изменяет окраску на зеленовато-черную или синевато-черную.

Реакцию проводят с помощью куркумовой бумаги. Ее готовят, пропитывая белую фильтровальную бумагу спиртовым раствором куркумина и затем высушивая ее.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4–6 капель раствора буры, 2–3 капли раствора HCl. В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около минуты и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно-красную или корич-

невую – цвет комплекса. Бумагу смачивают раствором аммиака. Цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

6. Реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

Фосфат-ион является анионом ортофосфорной кислоты H_3PO_4, которая относится к кислотам средней силы. Как трехосновная кислота она дает три типа солей: фосфаты – Na_3PO_4, гидрофосфаты – Na_2HPO_4 и дигидрофосфаты – NaH_2PO_4. В воде растворимы только фосфаты щелочных металлов и аммония. Остальные фосфаты в воде не растворимы. Фосфаты двухвалентных металлов растворимы в уксусной кислоте и минеральных кислотах.

Для изучения реакций следует использовать растворы гидрофосфата натрия.

Хлорид бария $BaCl_2$ образует из раствора осадок белого цвета, растворимый в кислотах:

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} = BaHPO_4\downarrow$$

В присутствии щелочей или аммиака образуется средняя соль:

$$3Ba^{2+} + 3\ HPO_4^{2-} + OH^- = Ba_3(PO_4)_2 + 2H_2O$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4–6 капель раствора Na_2HPO_4, 2–3 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор $BaCl_2$ до выпадения белого осадка.

Нитрат серебра $AgNO_3$ образует в нейтральных растворах желтый осадок фосфата серебра, растворимый в HNO_3 и CH_3COOH:

$$3Ag^+ + 2HPO_4^{2-} = Ag_3PO_4\downarrow + H_3PO_4.$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4–5 капель раствора Na_2HPO_4 и прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$ до выпадения желтого осадка.

Магнезиальная смесь выделяет из разбавленных растворов фосфатов кристаллический осадок белого цвета состава $MgNH_4PO_4$:

$$Mg^{2+} + NH_4OH + HPO_4^{2-} = MgNH_4PO_4 + H_2O$$

Осадок растворим в уксусной и минеральной кислотах.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора Na_2HPO_4, прибавляют столько же капель раствора магнезиальной смеси и перемешивают. Образуется белый осадок магнийаммонийфосфата.

Молибденовая жидкость с PO_4^{3-} образует осадок желтого цвета:

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ = (NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]\downarrow + 12H_2O$$

Осадок 12-молибдофосфата аммония растворяется в избытке фосфата, поэтому реагент следует добавлять в большом избытке.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора фосфата добавляют 8–10 капель молибденовой жидкости и слегка нагревают (до 40–50 °С), выдерживают некоторое время. Чувствительность реакции повышается при добавлении NH_4NO_3.

Проведению этой реакции мешают восстановители (SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$), которые необходимо удалить до прибавления молибденовой жидкости. Эго легко осуществляется окислением их азотной кислотой при нагревании. В присутствии восстановителей происходит восстановление гетерополианионов $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ до гетерополисини, в которой молибден находится в низшей степени окисления, при этом раствор окрашивается в синий цвет.

Ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$ выделяет осадок белого цвета, не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в азотной кислоте и щелочах:

$$3Pb^{2+} + 2HPO_4^{2-} = Pb_3(PO_4)_2\downarrow + 2H^+$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4–5 капель раствора Na_2HPO_4 и 3–4 капли раствора $Pb(CH_3COO)_2$. Выпадает осадок белого цвета.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте принципы аналитической классификации анионов.

2. Назовите групповые реагенты в классификации анионов по способности образовывать малорастворимые соединения и по способности проявлять окислительно-восстановительные свойства.

3. Назовите анионы-окислители и восстановители, входящие в состав первой группы.

4. Какие анионы являются восстановителями:

а) обесцвечивающие раствор йода;

б) сернокислый раствор перманганата калия?

5. Какой анион из первой группы выделяет I_2 из KI в кислой среде?

6. Какие анионы индифферентны по отношению к окислителям и восстановителям?

7. Какие реакции применяются для обнаружения ионов SO_4^{2-}, CO_3^{2-}?

Лабораторная работа № 8

Вторая группа анионов

Групповым реагентом является нитрат серебра в азотно-кислой среде.

Задачи: изучить экспериментально свойства анионов второй аналитической группы.

Реактивы:

растворы хлорида натрия или калия, бромида калия, йодида калия, бромата калия, тиоцианата аммония или калия;

хлорная вода, 0,5 %-й раствор крахмала;

разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиака, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;

концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака.

Оборудование: спиртовки, пробирки для полумикроанализа, центрифужные п**робирки**, п**робирки** для микроанализа, стеклянные палочки, пипетки, центрифуга, предметные **стекла**.

1. Реакции хлорид-иона Cl^-

Хлорид-ион является анионом сильной хлороводородной кислоты HC1. Большинство хлоридов хорошо растворимы в воде; исключение составляют хлориды серебра (AgCl), свинца ($PbC1_2$), одновалентной ртути (Hg_2Cl_2), а также основные хлориды висмута, сурьмы и олова.

Концентрированная серная кислота при нагревании разлагает сухие хлориды, выделяющийся хлороводород может быть открыт по запаху и по образованию дыма (NH_4Cl) около палочки, смоченной раствором аммиака.

Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с Cl^--ионами белый творожистый осадок хлорида серебра. На свету осадок становится серо-фиолетовым, а затем чернеет вследствие разложения:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

AgCl легко растворяется при действии веществ, которые связывают Ag^+ в комплекс:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$$

$$AgCl + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$$

Хлорид серебра растворим также в 12 %-м растворе карбоната аммония:

$$AgCl + 2NH_4^+ + CO_3^{2-} = [Ag(NH_4)_2]^+ + Cl^- + CO_2 + H_2O$$

При действии на раствор аммиачного комплекса серебра азотной кислоты выделяется осадок AgCl вследствие разрушения комплекса:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ = AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

При действии бромида и йодида калия на аммиачный комплекс серебра выделяются соответственно AgBr и AgI:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + 2H_2O = AgBr\downarrow + 2NH_4OH.$$

В отличие от AgCl йодид серебра практически не растворим в растворе аммиака, AgBr растворяется в незначительной степени и практически не растворяется в карбонате аммония. При энергичном взбалтывании осадка, содержащего AgCl, AgBr, AgI с 12 %-м раствором карбоната аммония, происходит растворение хлорида серебра, а бромид и йодид серебра не растворяются. Если нерастворившийся осадок отцентрифугировать, а к полученному фильтрату прибавить раствор бромида калия, то при наличии в растворе Cl^--ионов появляется обильная желтоватая муть AgBr.

Кроме указанных выше реагентов, хлорид серебра растворим в смеси аммиака, нитрата серебра и нитрата калия. Указанный раствор смеси должен содержать в 1 литре 0,25 моля аммиака, 0,01 моля нитрата серебра и 0,25 моля нитрата калия. При действии этой смесью на осадок, содержащий AgCl, AgBr и AgI, в раствор перейдет только AgCl. При подкислении центрифугата HNO_3 осадок хлорида серебра выпадает вновь.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора NaCl, прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$ до образования белого осадка.

2. Реакции бромид-иона Br^-

Бромид-ионы являются анионами сильной бромоводородной кислоты HBr. Из бромидов не растворимы в воде AgBr, Hg_2Br_2 и $PbBr_2$. Соли бромоводородной кислоты близки по своим свойствам к солям хлороводородной кислоты, отличаясь от них только меньшей устойчивостью к действию окислителей. Бромид-ион можно открыть следующими реакциями.

Концентрированная серная кислота H_2SO_4 при действии на твердые бромиды выделяет газообразный бромистый водород:

$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr\uparrow$$

Бромоводород частично окисляется серной кислотой до свободного Br_2, поэтому окраска выделяющегося газа имеет буроватый цвет:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Нитрат серебра $AgNO_3$ выделяет желтовато-белый осадок бромида серебра. Осадок хорошо растворяется в тиосульфате натрия, цианистом калии, плохо растворим в NH_4OH и практически не растворим в $(NH_4)_2CO_3$:

$$Ag^+ + Br^- = AgBr\downarrow$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора KBr, прибавляют 4–5 капель раствора $AgNO_3$. Выпадает светло-желтый осадок.

Хлорная вода, прибавленная к раствору бромидов, выделяет свободный бром (в нейтральной или слабокислой среде), легко извлекаемый органическими растворителями (хлороформом, сероуглеродом и др.) и окрашивающий их в желто-оранжевый цвет. При избытке хлорной воды окраска раствора исчезает вследствие образования хлористого брома:

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$$

$$Br_2 + Cl_2 = 2BrCl$$

На практике хлорную воду обычно получают добавлением к воде или к исследуемому раствору концентрированной HCl и последующем добавлении $KMnO_4$. Выделяющийся хлор частично растворяется в воде:

$$KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

Выполнение реакции. Для проведения реакции бромидов с хлорной водой в пробирку поместить 1–2 капли раствора NaBr, несколько капель концентрированной соляной кислоты и 3–5 капель хлороформа, а затем постепенно, по одной капле добавлять раствор $KMnO_4$. Содержимое пробирки встряхнуть. Органический слой при этом окрашивается в желто-оранжевый цвет.

Аналогичный эффект наблюдается, если в пробирку поместить 1–2 капли раствора NaBr и подкислить раствор несколькими каплями 2 н. раствора H_2SO_4. Затем добавить несколько капель хлороформа и 1–2 капли хлорной воды или раствора NaClO. Пробирку встряхнуть, органический слой окрашивается в желто-оранжевый цвет.

3. Реакции йодид-иона I^-

Иодид-ион является анионом сильной иодоводородной кислоты. Эта кислота малоустойчивая и окрашивается выделяющимся йодом в бурый цвет. Йодиды по растворимости близки к соответствующим солям бромоводородной кислоты.

Йодоводородная кислота и ее соли окисляются до I_2 легче, чем бромоводородная кислота и ее соли, так как стандартный потенциал пары $I_2/2I^-$ (+ 0,54 В) меньше, чем пары $Br_2/2Br^-$ (+ 1,09 В).

Свойства йодид-иона характеризуются следующими реакциями.

Нитрат серебра $AgNO_3$ выделяет желтый творожистый осадок йодида серебра, практически нерастворимый в растворе аммиака (в отличие от Cl^--иона) и минеральных кислотах.

AgI слабо растворим в $Na_2S_2O_3$ и хорошо растворим в KCN:

$$Ag^+ + I^- = AgI\downarrow$$

AgI также, как и AgBr, разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2 н. раствора H_2SO_4:

$$2AgI + Zn = Zn^{2+} + 2I^- + 2Ag$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли раствора KI, прибавляют 4–5 капель раствора $AgNO_3$. Образуется желтый осадок.

Соли свинца дают с йодид-ионом желтый осадок PbI_2:

$$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow$$

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, прибавляют 1–2 капли раствора йодида калия. Выпадает желтый осадок.

Восстановительные свойства йодид-иона I^-.

Концентрированная H_2SO_4, действуя на иодиды, выделяет I_2:

$$8I^- + SO_4^{2-} + 10H^+ = 4I_2 + 4H_2O + H_2S\uparrow$$

На холоде йод выделяется в виде темно-серого осадка, при нагревании – выделяются фиолетовые пары йода.

Хлорная вода, окисляя йодид-ион, выделяет свободный йод, который растворяется в органическом растворителе (хлороформе, сероуглероде), окрашивая его в красно-фиолетовый цвет. При дальнейшем добавлении хлорной воды слой органического растворителя обесцвечивается вследствие окисления йода до йодат-иона:

$$2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$$

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$$

Аналогичный эффект наблюдается при действии концентрированной HC1 и $KMnO_4$ в присутствии хлороформа.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора KI, прибавляют по каплям хлорную воду до выделения свободного йода. Затем добавляют 3–5 капель хлороформа и встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет. Снова прибавляют по каплям хлорную воду, встряхивая пробирку, до обесцвечивания раствора вследствие окисления йода до йодноватой кислоты.

Нитриты (KNO_2, $NaNO_2$) выделяют из растворов йодидов йод при подкислении разбавленной H_2SO_4, HC1 или CH_3COOH:

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора KI, прибавляют по каплям разбавленную H_2SO_4. Затем добавляют 3–5 капель раствора KNO_2. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Контрольные вопросы

1. Какой реагент можно применить для обнаружения хлорид- и йодид-ионов?

2. При открытии каких анионов можно использовать экстракцию?

3. Какие анионы при действии минеральных кислот дают летучие соединения?

Лабораторная работа № 9

Третья группа анионов

Характерным общим свойством анионов этой группы является растворимость солей бария и серебра в воде. Группового реагента анионы третьей группы не имеют.

Задачи: изучить на практике свойства анионов третьей аналитической группы.

Реактивы:

растворы нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, хлорида железа (III);

разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиака, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;

концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;

Дифениламин $(C_6H_4)_2NH$ (раствор в концентрированной серной кислоте);

5 %-й раствор антипирина;

1 %-й раствор сульфаниловой кислоты и 0,3 %-й раствор α-нафтиламина в 30 %-й уксусной кислоте;

гранулированные алюминий, цинк, медь;

универсальная индикаторная бумага.

Оборудование: спиртовки, пробирки для полумикроанализа, центрифужные п**робирки**, п**робирки** для микроанализа, стеклянные палочки, пипетки, центрифуга, предметное **стекло**.

1. Реакции нитрат-иона NO_3^-

Нитрат-ион является анионом сильной азотной кислоты HNO_3. HNO_3 является сильным окислителем. Все соли азотной кислоты растворимы в воде за исключением основных солей висмута, ртути и солей некоторых органических оснований.

В водных растворах нитрат-ион открывается следующими реакциями.

Цинк в слабо-кислой среде (в присутствии уксусной кислоты) восстанавливает нитраты до азотистой кислоты, которую обнаруживают реакцией с йодидом калия.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора нитрата добавляют йодид калия, уксусную кислоту и цинк. Если в растворе присутствует нитрат-ион, выделяется свободный йод, который можно обнаружить по окрашиванию слоя органического растворителя (хлороформа, бензола, четыреххлористого углерода):

$$Zn + 2H^+ + NO_3^- = NO_2^- + Zn^{2+} + H_2O$$

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Медь и серная кислота, реагируя с нитрат-ионами, выделяют бурый газ (NO_2), который легко можно заметить, если поместить пробирку над листом белой бумаги и смотреть на нее сверху.

Выполнение реакции. Для проведения реакции к 2–3 каплям раствора нитрата прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и кусочек металлической меди. Содержимое пробирки нагревают:

$$2NO_3^- + 8H^+ + 3Cu = 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ дает с нитратами синее окрашивание. Эту же реакцию дают NO_2^-, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, Fe^{3+} и другие окислители, имеющие высокие стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

Выполнение реакции. Для проведения реакции 4–5 капель раствора дифениламина помещают на тщательно вымытое сухое часовое или предметное стекло. Туда же вносят на кончике стеклянной палочки исследуемый раствор нитрата и перемешивают. В присутствии нитрат-иона появляется интенсивное синее окрашивание.

Алюминий в щелочной среде восстанавливает ион NO_3^- до аммиака:

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O = 3NH_3\uparrow + 8AlO_2^-$$

Выполнение реакции. К 3–4 каплям исследуемого раствора, содержащего ион NO_3^-, прибавляют 2–3 капли 2 н. раствора NaOH и вносят 1–2 кусочка металлического алюминия. Пробирку закрывают ватным тампоном, сверху тампона помещают влажную индикаторную бумажку и оставляют на несколько минут. Изменение цвета индикаторной бумаги указывает на выделение NH_3 и, следовательно, на присутствие в растворе иона NO_3^-.

Обнаружению иона NO_3^- этой реакцией мешает ион NH_4^+, NO_2^-, а также все другие анионы, содержащие азот.

Реакция с антипирином. Нитрат-ион образует с антипирином в кислой среде нитроантипирин ярко-красного цвета.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $NaNO_3$ 2–3 капли раствора антипирина и осторожно, по каплям прибавляют 12–15 капель концентрированной серной кислоты при встряхивании пробирки до появления ярко-красной окраски нитроантипирина.

2. Реакции нитрит-иона NO_2^-

Нитрит-ион является анионом азотистой кислоты, которая очень неустойчива и существует только в холодных разбавленных водных растворах. Азотистая кислота в одних реакциях проявляет себя как окислитель, в других – как восстановитель. Азотистая кислота является кислотой средней силы. $K = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$. Нитриты все хорошо растворимы в воде; трудно растворим в холодной воде $AgNO_2$ и некоторые комплексные соединения, содержащие NO_2^- во внутренней сфере.

В водных растворах нитрит-ион открывают следующими реакциями.

Кислоты разлагают все нитриты с образованием бурого газа NO_2:

$$2NO_2^- + 2H^+ = HNO_2$$

$$2HNO_2 = NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$$

Йодид калия в присутствии разбавленной минеральной или уксусной кислот окисляется нитритами до свободного I_2:

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора KI, прибавляют по каплям разбавленную H_2SO_4. Затем добавляют 3–5 капель раствора KNO_2. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Перманганат калия $KMnO_4$ в кислом растворе обесцвечивается нитритами:

$$5\,NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Следует помнить, что $KMnO_4$ обесцвечивается и многими другими восстановителями, такими, как

$$S^{2-},\ SO_3^{2-},\ S_2O_3^{2-},\ C_2O_4^{2-},\ I^-,\ Br^-$$

Сульфаниловая кислота $H_2NC_6H_4SO_3H$ и α-нафтиламин $C_{10}H_7NH_2$ образуют с NO_2^--ионами соединение азокрасителя красного цвета. Эта реакция является очень чувствительной на нитриты.

Выполнение реакции. На часовое или предметное стекло помещают 1 каплю нейтрального или слабо-кислого раствора нитрит-иона и прибавляют по 1 капле раствора сульфаниловой кислоты и α-нафти-ламина. Сразу или спустя некоторое время (в зависимости от количества NO_2^-), появляется красная окраска.

Удаление NO_2^- можно достигнуть осторожным нагреванием раствора с твердыми NH_4C1 или $(NH_4)_2SO_4$. При этом происходит реакция:

$$NH_4^+ + NO_3^- = N_2\uparrow + 2H_2O$$

Следует иметь в виду, что нитриты легко окисляются, и если в растворе присутствуют их большие количества, то всегда будут присутствовать и ионы NO_3^-.

Реакция с антипирином. Нитрит-ион образует с антипирином в слабокислой среде нитрозоантипирин, окрашивающий раствор в зеленый цвет.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4 капли раствора $NaNO_2$, 4 капли раствора антипирина и осторожно добавляют каплю раствора серной или соляной кислоты. При встряхивании пробирки раствор окрашивается в зеленый цвет.

3. Реакции ацетат-иона CH_3COO^-

Ацетат-ион CH_3COO^- – анион слабой (pK = 4,76) одноосновной уксусной кислоты CH_3COOH; в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, не обладает окислительно-восстановительными

свойствами. При реакциях со спиртами в кислой среде дает сложные эфиры.

Ацетат-ион образует устойчивые комплексы с катионами многих металлов.

Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Ацетаты серебра CH_3COOAg и ртути (I) менее растворимы в воде.

Реакция с хлоридом железа (III). Ацетат-ион с катионами железа (III) при pH = 5–8 дает растворимый темно-красный (цвета крепкого чая) ацетат или оксиацетат железа (III).

В водном растворе он частично гидролизуется; подкисление раствора минеральными кислотами подавляет гидролиз и приводит к исчезновению красной окраски раствора.

При кипячении первоначально полученного раствора из него выпадает хлопьевидный осадок основного ацетата железа (III) $Fe(OH)_2CH_3COO$, образующегося за счет глубокого протекания гидролиза:

$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

Осадок выделяется только при избытке ацетат-ионов в растворе.

В зависимости от соотношения концентраций железа (III) и ацетат-ионов состав осадка может изменяться: $FeOH(CH_3COO)_2$, $Fe_3(OH)_2O_3(CH_3COO)$, $Fe_3O(OH)(CH_3COO)_6$ или $Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_7$.

Мешают анионы CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, образующие осадки с железом (III), а также анионы SCN^- (дающие красные комплексы с катионами Fe^{3+}), йодид-ион I^-, окисляющийся до йода I_2, придающего раствору желтую окраску.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 6–7 капель раствора ацетата натрия CH_3COONa и прибавляют 2–3 капли раствора хлорида железа (III) $FeCl_3$. Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа.

Реакция образования уксусно-этилового эфира. Ацетат-ион в серно-кислой среде (концентрированная H_2SO_4) реагирует со спиртами с

образованием сложных эфиров уксусной кислоты. Так, при взаимодействии с этанолом образуется уксусно-этиловый эфир (этилацетат) $CH_3COOC_2H_5$:

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Выделяющийся этилацетат обнаруживают по характерному приятному запаху.

Соли серебра катализируют эту реакцию, поэтому при ее проведении рекомендуется добавлять небольшое количество $AgNO_3$.

Выполнение реакции. В пробирку вносят небольшое количество сухого ацетата натрия CH_3COONa и прибавляют 4–5 капель концентрированной H_2SO_4, 4–5 капель этилового спирта, 1–2 капли раствора $AgNO_3$ и смесь осторожно нагревают. Появляется запах уксусно-этилового эфира.

Контрольные вопросы

1. Какие ионы мешают обнаружению нитрит-ионов реакцией с йодид-ионами?

2. Как обнаружить нитрат-ион в присутствии нитрит-ионов?

3. Напишите уравнения реакций обнаружения ацетат-ионов.

Анализ смеси анионов

В предлагаемом ходе анализа предусматривается присутствие следующих ионов:

– первая группа: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, BO_2^-, PO_4^{3-}

– вторая группа: Cl^-, I^-, Br^-

– третья группа: NO_3^- или NO_2^-.

Следует также иметь в виду, что в растворе присутствуют только соли щелочных металлов.

Наиболее целесообразно начинать анализ с предварительных испытаний для того, чтобы установить в растворе отсутствие некоторых анионов и, таким образом, упростить дальнейший анализ смеси.

1. Определение pH исследуемого раствора

(проводится с помощью универсальной индикаторной бумаги)

Реакция среды кислая (pH < 2). В растворе не могут присутствовать следующие анионы: CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, также не могут присутствовать одновременно I^- и NO_2^- -ионы.

Реакция среды щелочная (pH > 7). В растворе могут присутствовать все анионы.

Реакциям среды нейтральная (pH = 7). Можно предполагать наличие только анионов сильных кислот: SO_4^{2-},Cl^-, I^- и NO_3^- -ионы.

2. Отношение исследуемого раствора к окислителям и восстановителям

К 3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1–2 капли 2 н. раствора H_2SO_4, 6–8 капель крахмала и 1–2 капли раствора йода. Если раствор йода обесцвечивается, то возможно присутствие восстановителей SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$.

К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли 2 н. раствора CH_3COOH и несколько капель раствора хлороформа. Если хлороформный слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет выделения йода, то возможно совместное присутствие ионов I^- и NO_2^-.

3. Проба на анионы первой группы

К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора $BaC1_2$. Образование осадка указывает на присутствие анионов 1 группы.

4. Проба на анионы второй группы

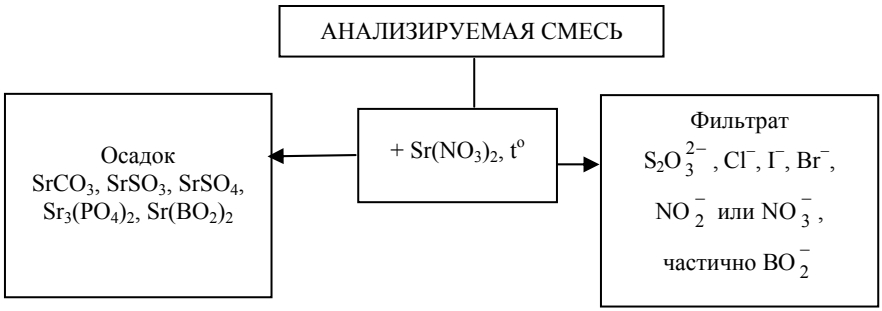
К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора $AgNO_3$ и несколько капель 2 н. раствора HNO_3. Образование осадка указывает на присутствие в растворе анионов второй группы.

5. Обнаружение ионов SO_4^{2-}, SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$

Если проба, проведенная по п. 5.3 дала положительный результат, то обнаружение серосодержащих анионов следует проводить систематическим ходом анализа. При отрицательном результате по п. 5.3 необходимо дополнительно провести реакцию на обнаружение ионов $S_2O_3^{2-}$.

6. Обнаружение иона $S_2O_3^{2-}$ проводят двумя реакциями: действи-ем сильной кислоты (см. п. 2.3) или действием нитрата серебра (см. п. 2.3). Помутнение раствора вследствие образования серы в первом случае и образование черного осадка Ag_2S во втором случае указывают на присутствие в растворе ионов $S_2O_3^{2-}$.

7. Обнаружение ионов SO_4^{2-} и SO_3^{2-} в присутствии $S_2O_3^{2-}$ иона проводят по следующей схеме:



К части исследуемого раствора (~ 2 мл), нагретого до 60–70° С и имеющего нейтральную или слабощелочную реакцию, добавляют ~ 0,5 мл раствора $Sr(NO_3)_2$. Раствор с осадком оставляют постоять 30 мин. В осадке могут быть следующие соли: $SrSO_4$, $SrSO_3$, $SrCO_3$ и $Sr_3(PO_4)_2$. Осадок центрифугируют, промывают холодной водой и делят его на две части.

К одной части осадка прибавляют йодную воду (в присутствии крахмала) и 2–3 капли 2 н. раствора HC1 (см. п. 2.2). Обесцвечивание раствора указывает на присутствие SO_3^{2-} -ионов.

К другой части осадка прибавляют избыток 2 н. раствора HC1, если осадок полностью не растворяется, то следует сделать вывод о присутствии в анализируемом растворе SO_4^{2-} -ионов.

При отсутствии тиосульфат-иона осаждение сульфат- и сульфит -ионов можно проводить действием хлорида бария.

8. Обнаружение ионов NO_2^-

Обнаружение ионов NO_2^- проводят в ходе предварительных испытаний по п. 5.2.2 (реакция положительна, если в растворе присутствуют одновременно ионы NO_2^- и I^-) или реакцией с йодидом калия (см. п. 4.2.2).

Следует иметь в виду, что NO_2^--ион может быть «недооткрыт», если в исследуемом растворе присутствуют значительные количества ионов $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}, которые являются более сильными восстановителями, чем ионы I^-. В этом случае при подкислении исследуемого раствора ионы NO_2^- будут взаимодействовать с более сильными восстановителями, и их не останется на окисление ионов I^-.

Для проведения предварительного окисления ионов SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ необходимо часть (I) исследуемою раствора (6–10 капель) поместить в пробирку и добавить сухой $NaHCO_3$ до pH = 8–9. К другой части (II) исследуемого раствора (6–10 капель) прибавляют 4–5 капель хлороформа и вносят стеклянной палочкой йодную воду до появления розового окрашивания слоя хлороформа. При этом протекают реакции:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Затем к этому раствору добавляют малыми порциями раствор (I) до исчезновения розовой окраски слоя хлороформа и подкисляют CH_3COOH. Если в исследуемом растворе присутствуют ионы NO_2^-, то хлороформный слой снова окрашивается в розовый цвет:

$$NO_2^- + I^- + 2H^+ = I_2 + NO + H_2O$$

Добавление раствора (I) необходимо для связывания избытка I_2 в растворе (II) и ионов водорода, которые образовались по реакции 1.

9. В случае отсутствия в исследуемом растворе ионов NO_2^- проводят обнаружение ионов NO_3^- реакцией с дифениламином (см. п. 4.1) или реакцией с алюминием (см. п. 4.1).

10. Обнаружение ионов CO_3^{2-}

При отрицательной пробе на ионы $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} ион CO_3^{2-} открывают действием разбавленных минеральных кислот (см. п. 2.4) или реакцией с кристаллами $K_2Cr_2O_7$, (см. п. 2.4). Если ионы $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} присутствуют в исследуемом растворе, то их следует предварительно окислить 3 %-м раствором H_2O_2 или раствором $KMnO_4$, а затем провести обнаружение иона CO_3^{2-}.

11. Обнаружение ионов Cl^-, I^- и Br^-

Если проба, проведенная по п. 5.4, дала положительный результат, то сначала проводят обнаружение ионов I^- и Br^-.

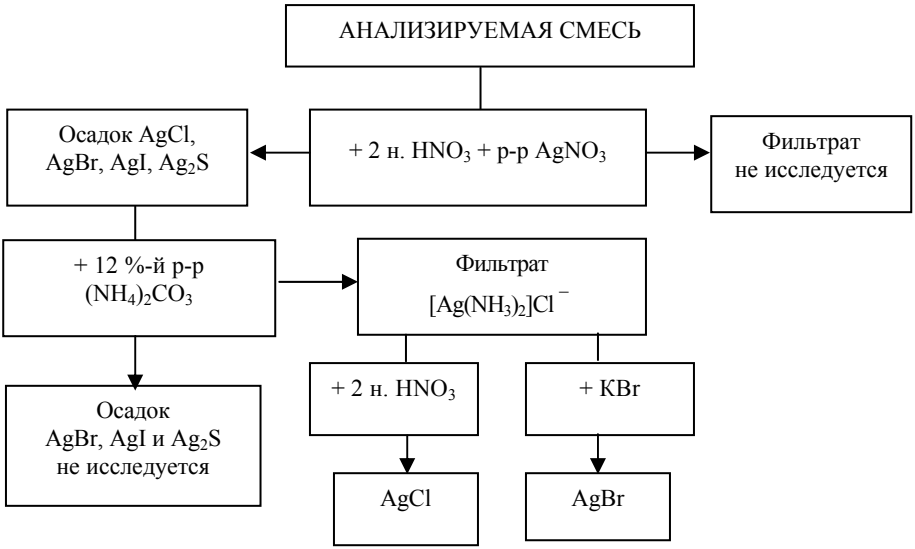
12. Обнаружение ионов I^- и Br^- проводят действием хлорной воды или концентрированной HCl и $KMnO_4$ в присутствии хлороформа. Описание проведения реакции см. п. 3.2. Если в исследуемом растворе присутствуют ионы I^- и Br^-, то органический слой сначала окрашивается в фиолетовый цвет, а при дальнейшем добавлении $KMnO_4$ – в оранжевый.

13. Обнаружение ионов Cl^-. При отсутствии в исследуемом растворе ионов I^-, Br^- и $S_2O_3^{2-}$ обнаружение ионов Cl^- проводят дей-

ствием раствора $AgNO_3$ в присутствии HNO_3 непосредственно из исследуемого раствора (см. п. 3.1). Образование белого творожистого осадка, растворимого в аммиаке указывает на присутствие в растворе ионов Cl^-.

Если в исследуемом растворе присутствуют ионы I^-, Br^- или $S_2O_3^{2-}$, то обнаружение ионов Cl^- проводят следующим образом.

К части исследуемого раствора (1–2 мл) прибавляют несколько капель 2 н. раствора HNO_3 и по каплям – раствор $AgNO_3$ до полного осаждения AgCl, AgBr, AgI и $Ag_2S_2O_3$ (Ag_2S). Осадок центрифугируют, промывают водой и прибавляют 10 капель 12 %-го раствора $(NH_4)_2CO_3$. Содержимое пробирки энергично встряхивают. Оставшийся осадок (AgI, AgBr, Ag_2S) отделяют центрифугированием. В фильтрате проводят обнаружение ионов Cl^- добавлением KBr или подкислением 2 н. раствором HNO_3 (см. п. 3.1). Образование обильной желтоватой мути AgBr в первом случае или белой мути во втором случае указывает на присутствие в растворе ионов Cl^-. В отсутствие ионов Cl^- может появиться очень слабая опалесценция.



П р и м е ч а н и е. Если в исследуемом растворе отсутствуют ионы Br^-, то для растворения AgCl можно использовать 12 %-й раствор $(NH_4)_2CO_3$ и 6 н. раствор NH_4OH.

Удаление мешающих открытию ионов Cl^- бромид- и йодид-ионов может быть проведено также действием HNO_3.

0,5 мл исследуемого раствора помещают в фарфоровый тигель, прибавляют 4 мл 4 н. раствора HNO_3 и кипятят несколько минут до обесцвечивания раствора. В процессе выпаривания в раствор добавляют воду, чтобы общий объем оставался прежним. Азотной кислотой ионы I^- и Br^- окисляются до свободных I_2 и Br_2, которые при нагревании удаляются из раствора. После обесцвечивания раствор переносят в пробирку, отделяют осадок серы (если он появился) и добавляют к фильтрату раствор $AgNO_3$. Появление белого творожистого осадка, растворимого в аммиаке, указывает на присутствие в исследуемом растворе ионов Cl^-.

14. Обнаружение ионов PO_4^{3-}

Проводят реакцией с молибденовой жидкостью (см. п. 2.6). Образование желтого осадка указывает на присутствие иона PO_4^{3-}. При наличии в растворе ионов-восстановителей их необходимо предварительно окислить.

Для обнаружения ионов PO_4^{3-} можно использовать и реакцию с магнезиальной смесью (см. п. 2.6).

15. Обнаружение ионов BO_2^- (или $B_4O_7^{2-}$)

Проводят реакцией образования летучих эфиров борной кислоты (см. п. 2.5).

Анализ твердого вещества

Твердое вещество массой 0,1–0,3 г необходимо измельчить в ступке. Измельченный материал делят на три части: первая – для анализа катионов, вторая – для анализа анионов, третья – для повторения анализа.

Исследования начинают с испытания на растворимость вещества в различных растворителях при комнатной температуре, а если нужно – и при нагревании. Для этого несколько крупинок вещества растворяют в дистиллированной воде. Если вещество не растворяется в горячей воде, его пробуют растворять в 2 н. растворе CH_3COOH, затем в 2 н. HCl. При отрицательном результате растворение проводят в концентрированных кислотах, в царской водке, в растворе NH_4OH.

1. Анализ вещества, растворимого в воде

Берут 0,1 г исследуемого вещества и растворяют в 4–5 мл дистиллированной воды. По окраске полученного раствора судят о наличии или отсутствии ионов: Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$.

Кислая реакция указывает на присутствие в растворе кислот, кислых солей или солей сильных кислот и слабых оснований ($ZnCl_2$, $AlBr_3$ и т.д.).

Нейтральная реакция указывает на то, что в растворе могут быть соли либо сильных кислот и сильных оснований (KCl, $NaNO_3$ и т.д.), либо соли слабых кислот и слабых оснований (CH_3COONH_4 и т.д.).

Щелочная реакция свидетельствует о присутствии в растворе гидроксидов или солей сильных оснований и слабых кислот (Na_2S, K_2CO_3).

Обнаружение катионов

Испытание на присутствие катионов первой группы: к 5 каплям исследуемого раствора добавляют 2–3 капли раствора Na_2CO_3. Если осадок не выпадает, то в растворе присутствуют только катионы первой группы. В отдельной пробе открывают катионы первой группы.

Испытание на присутствие катионов второй группы: если при действии Na_2CO_3 на исследуемый раствор выпадает осадок, то берут 10 капель раствора и добавляют 2–3 капли 2 н. раствора HCl. Если

осадок выпадает, то прибавляют HCl до полного осаждения. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и обнаруживают в нем катионы второй группы.

Испытание на присутствие катионов третьей группы: к 5 каплям анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов третьей группы, которые открывают характерными реакциями.

Испытание на присутствие катионов четвертой группы: если при действии HCl и H_2SO_4 осадков не образуется, то к 5 каплям анализируемого раствора прибавляют избыток раствора NaOH. Растворение первоначально выпавшего осадка свидетельствует о присутствии катионов четвертой группы.

Испытание на присутствие катионов пятой группы: если при действии избытка раствора NaOH осадок не растворяется, это говорит о наличии катионов пятой группы.

Испытание на присутствие катионов шестой группы: если при действии на испытуемый раствор избытком раствора NH_4OH выпавший вначале осадок растворяется, следовательно, присутствуют катионы шестой группы.

Затем приступают к обнаружению анионов.

Обнаружение анионов

Пользуясь таблицей растворимости, можно предсказать наличие в исследуемом растворе отдельных анионов. Например, если соль растворяется в воде и в нейтральном растворе обнаружены ионы Ba^{2+}, то этот раствор не может содержать SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}.

Испытание на присутствие анионов первой группы: к 2–3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора прибавляют 3 капли раствора $BaCl_2$. Если выпадает осадок, то присутствуют анионы первой группы.

Испытание на присутствие анионов второй группы: 5 капель раствора подкисляют 4 каплями 2 н. раствора HNO_3 и прибавляют 2 капли раствора $AgNO_3$. Выпадение осадка указывает на наличие анионов второй группы.

Испытание на присутствие анионов третьей группы: если при испытании на анионы первой и второй групп осадки не выпали, то, возможно, присутствуют анионы третьей группы.

2. Анализ вещества, нерастворимого в воде

К веществу прибавляют 2 н. раствора HCl и нагревают. Если вещество не растворилось в ней, то пробуют растворить его в 2 н. растворе HNO_3 или H_2SO_4. Новые порции вещества обрабатывают концентрированными HNO_3, HCl или царской водкой при нагревании в вытяжном шкафу. Если вещество при этом растворяется, то полученный раствор выпаривают до удаления избытка кислот. Остаток растворяют при нагревании в небольшом количестве воды, подкисленной HCl.

При растворении вещества в кислотах обращают внимание на возможное выделение газов, по которым можно судить о присутствии CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}.

Подобрав подходящий растворитель, приступают к анализу по схеме, как при определении вещества, растворимого в воде.

Полученные кислые растворы предварительно необходимо нейтрализовать. Если вещество растворяется в HCl, то в растворе отсутствуют Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+. Если вещество растворяется в H_2SO_4 – отсутствуют катионы третьей группы. Если вещество не растворилось в кислотах и царской водке, то оно может быть галогенидом: AgCl, AgBr, AgI или сульфатом – $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$.

Растворение AgCl и AgBr: к пробе вещества прибавляют избыток раствора NH_3. В полученном растворе определяют Ag^+.

Растворение AgI: пробу вещества обрабатывают раствором $Na_2S_2O_3$ и в полученном растворе определяют I^-.

Растворение $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$: сульфаты переводят в карбонаты, растворяют в CH_3COOH и в полученном растворе обнаруживают катионы.

Растворение $PbSO_4$: к пробе вещества прибавляют избыток раствора NaOH. В полученном растворе обнаруживают Pb^{2+} характерными реакциями.

Контрольные вопросы для самостоятельной работы студентов

1. Нейтральный исследуемый раствор не дает осадка с $BaCl_2$, но добавленный к нему раствор йода обесцвечивается. На присутствие какого аниона указывает этот факт? Напишите уравнение реакции.

2. При подкислении исследуемого раствора наблюдается образование серы. Присутствием каких анионов в растворе может быть обусловлено это явление?

3. Имеется неизвестная соль калия. При добавлении к ее подкисленному раствору перманганата калия последний обесцвечивается, а при добавлении йодистого калия образуется I_2. Какая это соль? Напишите уравнения реакций.

4. Об отсутствии каких анионов можно сделать заключение, если при добавлении разбавленного раствора H_2SO_4 к исследуемому раствору не наблюдается никакого внешнего эффекта?

5. Имеется неизвестная соль калия. При действии на раствор этой соли $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$ и H_2SO_4 никаких внешних эффектов не наблюдается. При добавлении к этому раствору NaOH и Al выделяется аммиак. Какая это соль? Напишите уравнение реакций.

6. Присутствием каких анионов может быть обусловлено образование газа при подкислении раствора? Напишите уравнение реакции.

7. Наличие каких анионов можно предполагать в исследуемом растворе, если при добавлении его к взятому в избытке раствору $AgNO_3$ образуется черный осадок? Напишите уравнения реакций.

8. При добавлении к исследуемому раствору раствора I_2 последний обесцвечивается. При добавлении $BaCl_2$ получается белый осадок. С $AgNO_3$ в подкисленном растворе осадка не образуется. О наличии какого аниона в растворе можно судить по этим данным? Напишите уравнения реакций.

9. Какой из перечисленных анионов (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Cl^-, $B_4O_7^{2-}$, PO_4^{3-}) взаимодействует с каждым из следующих реактивов: хлоридом бария, нитратом серебра, молибденовой жидкостью, магнезиальной смесью?

10. Какой реагент пригоден для того, чтобы обнаружить в растворе нитрат-ион, если в исследуемом растворе присутствуют также ионы I^-, Br^-?

11. В исследуемом растворе возможно присутствие ионов Cl^-, Br^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $S_2O_3^{2-}$ и NO_2^-. Наличие каких анионов в растворе можно предположить, если перманганат калия, добавленный к раствору, меняет свою окраску?

12. В какой последовательности будет происходить окисление ионов Br^-, I^-, $S_2O_3^{2-}$, если к слабощелочному раствору этих ионов постепенно добавлять хлорную воду?

13. Могут ли в растворе одновременно находиться следующие пары ионов: $C_2O_4^{2-}$ и PO_4^{3-}; $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}; SO_3^{2-} и CO_3^{2-}; MnO_4^- и I^-; BO_2^- и CO_3^{2-}?

Список литературы

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия / Ю. Я. Харитонов. – М. : Высш. шк., 2001.

2. Алексеева, Г. М. Анализ анионов : метод. указания к выполнению лабораторных работ / Г. М. Алексеева. – СПб. : СПХФА, 2002.

3. Алексеев, В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. – М. : Химия, 1973.

4. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : в 3 т. / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1976. – Т. 1.

5. Пономарев, В. Д. Аналитическая химия / В. Д. Пономарев. – М. : Высш. шк., 1982.

6. Крешков, А. П. Курс аналитической химии. Качественный анализ / А. П. Крешков, А. А. Ярославцева. – М. : Химия, 1981.

7. Жаркова, Г. М. Аналитическая химия. Качественный анализ / Г. М. Жаркова, Э. Е. Петухова. – СПб. : Химия, 1993.

8. Гольбрайх, З. Е. Практикум по неорганической химии / З. Е. Гольбрайх. – М. : Высш. шк., 1986.

9. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3
Общие положения и понятия 5
1. Задачи и методы качественного химического полумикроанализа 5
2. Разделение катионов на аналитические группы 7
Лабораторная работа № 1. Первая аналитическая группа катионов 10
1. Общая характеристика катионов первой группы 10
2. Реакции обнаружения катионов первой аналитической группы 11
3. Анализ смеси катионов первой аналитической группы 16
Лабораторная работа № 2. Вторая аналитическая группа катионов 19
1. Общая характеристика катионов второй группы 19
2. Реакции обнаружения катионов второй аналитической группы 20
3. Анализ смеси катионов второй аналитической группы 24
Лабораторная работа № 3. Третья аналитическая группа катионов 27
1. Общая характеристика катионов третьей группы 27
2. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы 28
3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы 31
4. Анализ смеси катионов первой – третьей групп 31
Лабораторная работа № 4. Четвертая аналитическая группа катионов 35
1. Общая характеристика катионов четвертой группы 35
2. Реакции обнаружения катионов четвертой аналитической группы 36
3. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы 42
Лабораторная работа № 5. Пятая аналитическая группа катионов 45
1. Общая характеристика катионов пятой группы 45
2. Реакции обнаружения катионов пятой аналитической группы 46
3. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы 53
Лабораторная работа № 6. Шестая аналитическая группа катионов 56
1. Общая характеристика катионов шестой группы 56
2. Реакции обнаружения катионов шестой аналитической группы 57
3. Анализ смеси катионов шестой аналитической группы 65
Анализ смеси катионов всех шести групп 69
Классификация анионов 72

Лабораторная работа № 7. Первая группа анионов 74
Лабораторная работа № 8. Вторая группа анионов 88
Лабораторная работа № 9. Третья группа анионов 93
Анализ смеси анионов 99
Анализ твердого вещества 105
Контрольные вопросы для самостоятельной работы студентов 108
Список литературы 110

Учебное издание

Качественный анализ

Составители:
Кабанов Станислав Викторович,
Семченко Татьяна Константиновна,
Кольчугина Ирина Геннадьевна

Под редакцией Ю. П. Перелыгина

Редактор *В. В. Чувашова*
Компьютерная верстка *М. Б. Жучковой*

Подписано в печать 01.08.2016.
Формат $60\times84^{1}/_{16}$. Усл. печ. л. 6,51.
Тираж 10. Заказ № 414.

Издательство ПГУ
440026 Пенза, Красная, 40
Тел./факс: (8412) 56-47-33; e-mail: iic@pnzgu.ru

ПензГУ