МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ

ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

НОВГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ЯРОСЛАВА МУДРОГО

ИНСТИТУТ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

ОТДЕЛЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

КАФЕДРА ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

**КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

***Лабораторный практикум***

ВЕЛИКИЙ НОВГОРОД

2012

УДК Печатается по решению

К РИС НовГУ

Рецензент

**Зыкова И.В.**

К Качественный анализ: лабораторный практикум / НовГУ им. Ярослава Мудрого. – Великий Новгород, 2012. – 81 с.

ББК

© Новгородский государственный университет, 2012

© И.В. Зыкова, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

|  |  |
| --- | --- |
| Глава 1. АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОМУ МЕТОДУ  Лабораторная работа №1: Реакции и ход анализа смеси катионов группы щелочных металлов и аммония (первая аналитическая группа катионов)  Лабораторная работа №2: Реакции и ход анализа катионов группы соляной кислоты (вторая аналитическая группа катионов)  Лабораторная работа №3: Реакции и ход анализа смеси катионов группы серной кислоты (третья аналитическая группа катионов)  Лабораторная работа №4: Анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп  Лабораторная работа №5: Реакции и ход анализа смеси катионов группы гидроксидов, растворимых в растворах гидроксидов щелочных металлов (четвертая группа катионов)  Лабораторная работа №6: Реакции и ход анализа смеси катионов группы гидроксидов, нерастворимых в растворах гидроксидов NaOH и KOH (пятая аналитическая группа катионов)  Лабораторная работа №7: Реакции и ход анализа смеси катионов группы гидроксидов, растворимых в избытке раствора аммиака (шестая аналитическая группа катионов)  Лабораторная работа №8: Анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой групп  Лабораторная работа №9: Анализ смеси катионов всех шести групп  Глава 2. АНАЛИЗ АНИОНОВ И СУХОГО ВЕЩЕСТВА  Лабораторная работа №1: Реакции и ход анализа смеси анионов первой группы  Лабораторная работа №2: Реакции и ход анализа смеси анионов второй и третьей групп  Лабораторная работа №3: Анализ смеси анионов всех аналитических групп  Лабораторная работа №4: Анализ твердого вещества | 4  5  10  15  20  23  32  43  52  56  59  59  66  75  78 |

**Глава 1. АНАЛИЗ КАТИОНОВ**

**ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОМУ МЕТОДУ**

В качественном химическом анализе преимущественно имеют дело с водными растворами электролитов, поэтому аналитическими реакциями открывают образующиеся при диссоциации катионы и анионы. В форме катионов существуют элементы различных групп периодической системы (IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IVA, VIII), поэтому и аналитические свойства катионов различны. Однако с помощью групповых реактивов из общей смеси катионов можно выделить отдельные группы катионов со сходными аналитическими свойствами – аналитические группы. Групповые реактивы могут быть осадителями, избирательно осаждающими катионы определенной группы в виде различных соединений (карбонатов, сульфидов, хлоридов, сульфатов, фосфатов, гидроксидов и др.), или реагентами, селективно выделяющими из смеси труднорастворимых веществ группу растворимых соединений (растворимых комплексов и амфотерных гидроксидов и т. д.). Применение разнообразных групповых реактивов позволило разработать различные аналитические классификации катионов (и анионов). Наибольшее распространение получили сульфидная, кислотно-основная и аммиачно-фосфатная классификации.

***Кислотно-основная классификация*** основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов, сульфатов. Групповыми реактивами этого метода являются растворы кислот и оснований. По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп (табл. 1).

*Таблица 1*

**Кислотно-основная классификация катионов**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Группы | Катионы | Групповой реактив | Растворимость соединений |
| I | Na+, K+, NH4+ | нет | Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде |
| II | Ag+, Pb2+, Hg22+ | HCl | Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах |
| III | Ba2+, Sr2+,Ca2+ | H2SO4 | Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах |
| IV | Cr3+, Al3+, Zn2+, Sn2+, Sn4+, As3+, As5+ | NaOH (избыток) | Гидроксиды растворимы в избытке щелочи (амфотерны) |
| V | Fe2+, Fe3+, Mn2+, Mg2+, Bi3+, Sb3+, Sb5+ | NaOH (NH4OH) | Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиаке |
| VI | Cu2+, Co2+, Ni2+, Hg2+, Cd2+ | NH4OH (избыток) | Гидроксиды растворимы в избытке аммиака |

**Лабораторная работа 1**

*Реакции и ход анализа смеси катионов группы щелочных металлов*

*и аммония (первая аналитическая группа катионов)*

К первой аналитической группе относятся катионы К+, Na+, NH4+. Калий и натрий входят в первую группу периодической системы химических элементов Д. И .Менделеева и обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Их ионы имеют законченные восьмиэлектронные оболочки. Большинство солей калия, натрия и аммония характеризуются хорошей растворимостью в воде и других полярных растворителях. Именно поэтому группа не имеет группового реактива. Гидроксиды калия и натрия – сильные щелочи, которые в водных растворах полностью ионизированы. Соли калия и натрия, образованные слабыми кислотами, подвергаются гидролизу, и растворы их имеют рН >7. Соли же их, образованные сильными кислотами, не подвергаются гидролизу, и растворы их имеют нейтральную реакцию.

Гидроксид аммония NH4OH – слабое основание. Соли, образованные им и сильными кислотами, подвергаются гидролизу, и растворы их имеют рН<7. В отличие от солей калия и натрия соли аммония разлагаются при нагревании, а поэтому могут быть удалены прокаливанием. Это свойство солей аммония используется для удаления катионов NH4+.

*Частные реакции катиона К+*

**1.** Гидротартрат натрия NaHC4H4O6 дает с растворами солей калия белый кристаллический осадок:

KCl + NaHC4H4O6 = KHC4H4O6 ↓ + NaCl

K+ + HC4H4O6- = KHC4H4O6↓

*ОПЫТ***.** В коническую пробирку налейте 4-5 капель раствора соли калия (KCl или KNO3) и прибавьте столько же капель раствора гидротартрата натрия. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой – выпадает белый кристаллический осадок. Убедитесь, что осадок кристаллический.

Испытайте действие кислот и щелочей на осадок. Для этого, взмутив раствор, разделите его на три пробы. К первой добавьте 1–2 капли сильной щелочи, ко второй – сильной кислоты. В том и другом случае осадок растворяется. К содержимому третьей пробирки прибавьте 2 капли дистиллированной воды и, перемешивая стеклянной палочкой, нагрейте ее на водяной бане, осадок растворится. Он же растворяется при добавлении холодной воды. Реакция эта является сравнительно малочувствительной (предельное разбавление 1:1000).

На основе проделанных опытов определите условия обнаружения катиона К+ с помощью гидротартрата натрия.

**2.** Гексанитрокобальтат (III) натрия Na3[Co(NO2)6] дает с катионами К+ желтый осадок комплексной соли гексанитрокобальтата (III) калия-натрия:

2KCl + Na3[Co(NO2)6] = 2NaCl + K2Na[Co(NO2)6]↓

2K+ + Na+ + [Co(NO2)6]3- = K2Na[Co(NO2)6]↓

*ОПЫТ***.** К капле раствора соли калия прибавьте 1–2 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия. Образуется осадок ярко-желтого цвета, растворимый в сильных кислотах. Присутствие щелочей мешает реакции, так как щелочи, взаимодействуя с реактивом, образуют темно-бурый осадок гидроксида кобальта (III) Co(OH)3. Реакция более чувствительна, чем первая (предельное разбавление 1:13000). Следует иметь в виду, что гексанитрокобальтат (III) натрия Na3[Co(NO2)6] сравнительно быстро разлагается, и бурая окраска переходит в розовую. Катион NH4+ образует такой же осадок.

Сделайте вывод об условиях открытия катиона К+ этим раствором.

**3.** Микрокристаллоскопическая реакция.

Гексанитрокупрат (II) натрия-свинца Na2PbCu(NO2)6 c катионами К+ образует кубические кристаллы черного или коричневого цвета состава К2PbCu(NO2)6:

Na2PbCu(NO2)6 + 2KCl = К2PbCu(NO2)6↓ + 2NaCl

2K+ + Pb+2 + Cu(NO2)64- = К2PbCu(NO2)6↓

*ОПЫТ*. Каплю раствора соли калия поместите на предметное стекло и досуха выпарьте его на горелке. После того как соль остынет, обработайте ее реактивом гексанитрокупратом (II) натрия-свинца. Образуются характерные кубические кристаллы. Предельное разбавление 1: 6600.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при рН = 6-7.
2. Этой реакции мешают ионы NH4+, так как они образуют с реактивом черные кристаллы, как и катионы К+.

**4.** Окрашивание пламени.

*ОПЫТ***.** Платиновую или нихромовую проволоку тщательно очистите от следов солей прокаливанием. Для этого смочите ее в соляной кислоте и прокалите в пламени горелки (до полного исчезновения окраски пламени). Прикоснитесь раскаленной проволокой к кристаллам соли калия. Приставшие к проволоке крупинки соли внесите в пламя горелки. Бледно-фиолетовое окрашивание пламени горелки свойственно солям калия.

*Частные реакции катиона Na+*

**1**. Дигидроантимонат калия KH2SbO4 образует с катионами Na+ белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:

NaCl + KH2SbO4 = NaH2SbO4↓ + KСl

Na+ + H2SbO4- = NaH2SbO4↓

*ОПЫТ.* Возьмите 5-6 капель раствора соли натрия, прибавьте такой же объем раствора дигидроантимоната калия KH2SbO4 и потрите стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия. Убедитесь, что осадок кристаллический.

Условия проведения опыта:

1. Концентрация раствора натрия должна быть достаточной, поэтому разбавленные растворы упаривают.
2. Среда раствора должна быть нейтральной или слабощелочной. Кислоты взаимодействуют с дигидроантимонатом калия с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты HSbO3:

KH2SbO4 + HCl = H3SbO4 + KCl

H3SbO4 = HSbO3↓+ H2O

Поэтому появление аморфного осадка еще не говорит о присутствии катионов Na+ в растворе.

1. Реакцию надо вести на холоде.
2. Открываемый минимум 0,3 мг.

**2.** Микрокристаллоскопическая реакция.

*ОПЫТ*. Поместите на предметное стекло каплю раствора соли натрия. Осторожно выпарьте ее досуха. Охлажденный осадок обработайте каплей раствора уранилацетата UO2(CH3COO)2. Рассмотрите под микроскопом образовавшиеся правильной тетраэдрической или октаэдрической формы кристаллы натрий уранилацетата NaCH3COO ⋅ UO2(CH3COO)2.

**3**. Окрашивание пламени.

*ОПЫТ*. Очистите платиновую или нихромовую проволоку, смочите ее исследуемым раствором и внесите в бесцветное пламя горелки. Пламя горелки окрашивается в желтый цвет. Реакция очень чувствительна, поэтому о присутствии натрия можно судить лишь в том случае, если интенсивно-желтая окраска не исчезнет через 10-15 секунд.

*Частные реакции катиона NH4*+

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

NH4Cl + NaOH = NH3↑ + NaCl + H2O

NH4+ + OH- = NH3↑ + H2O

*ОПЫТ*. На часовое стекло поместите 2-3 капли раствора соли аммония и 3-4 капли раствора щелочи, и слегка нагрейте. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Обнаружить аммиак можно влажной красной лакмусовой бумажкой.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию следует проводить при рН> 9.
2. Раствор необходимо нагреть.
3. Влажную индикаторную бумажку надо держать так, чтобы она не касалась стенок пробирки и жидкости.
4. В качестве индикатора применяют фенолфталеиновую бумажку, которая краснеет в присутствии катиона NН4+.

**2**. Реактив Несслера (смесь комплексной соли К2[HgI4] и КОН) образует с катионом NН4+ красно-бурый осадок:

NН4СI + 2K2[HgI4] + 4KOH = [OHg2 NH2] I↓ + KCl + 7KI + 3H2O

NН4+ + 2[HgI4]2- + 4OH- = [OHg2 NH2] I↓ + 7I- + 3H2O

*ОПЫТ***.** К капле разбавленного раствора соли аммония на предметном стекле добавьте 1-2 капли реактива Несслера, при этом выпадает осадок. Реакция очень чувствительна.

Условия проведения опыта:

1. При выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония.
2. Открытию катиона NН4+ мешают катионы Fe3+, Cr3+, Co3+, Ni2+ и др.
3. В присутствии этих катионов реакцию ведут, добавляя 50%-ный раствор тартрата калия К2С4Н4О6, который с большинством указанных катионов дает комплексные соединения.

*К о н т р о л ь н а я з а д а ч а*

*Анализ смеси катионов первой группы*

*Ход анализа*

**1.** Катион NН4+ можно открыть в присутствии катионов К+ и Na+ реактивом Несслера или реакцией с гидроксидом натрия.

Открытию катионов К+ и Na+ мешает катион NН4+. Поэтому, если в исследуемом растворе обнаружен катион NН4+, перед открытием катионов К+ и Na+ его следует удалить из раствора. Для этого возьмите 15-20 капель исследуемого раствора, поместите в тигель или в фарфоровую чашку и выпарьте досуха. Остаток в тигле прокалите до полного прекращения выделения белого “дыма”. Охладите содержимое тигля и обработайте 8-10 каплями дистиллированной воды, тщательно перемешайте, после этого проверьте на полноту удаления солей аммония. Только после отрицательной реакции на реактив Несслера можно приступить к открытию катионов.

**2.** Обнаружение катиона К+. На 2–3 капли исследуемого раствора подействуйте 3–4 каплями раствора гексанитрокобальтата (III) натрия Na3[Co(NO2)6], дайте постоять. Желтый осадок гексанитрокобальтата (III) калия-натрия К2Na[Co(NO2)6] укажет на присутствие катиона К+. Проверьте реакцию на катион калия гексанитрокупрата (II) натрия-свинца Na2Pb[Cu(NO2)6] и рассмотрите осадок под микроскопом.

**3.** Катион Na+ обнаруживается дигидроантимонатом калия КН2SbO4 в присутствии катионов К+. Возьмите 3-4 капли сконцентрированного путем выпаривания исследуемого раствора, прибавьте в пробирку такой же объем раствора дигидроантимоната калия КН2SbO4 и потрите о стенки пробирки стеклянной палочкой. Убедитесь, что осадок кристаллический. Не забудьте соблюсти все условия открытия катиона Na+.

Две капли исследуемого раствора выпарьте досуха на предметном стекле, дайте им остыть и обработайте каплей раствора уранилацетата UO2(CH3COO)2. Рассмотрите под микроскопом выпавшие кристаллы. Следовательно, катионы NH4+ и Na+ можно открыть в отдельных пробах анализируемого раствора в присутствии катиона К+.

Необходимо иметь в виду, что катион К+ при больших концентрациях также может образовывать кристаллы уранилацетата, имеющие вид игл. Рекомендуется в таких случаях выполнять реакцию открытия катионов Na+ уранилацетатом в разбавленных растворах.

После проведения работы сделайте вывод о присутствии катионов первой группы в исследуемом растворе.

*Вопросы*

1. Почему открытие катиона калия гидротартратом натрия NaHC4H4O6 должно проводиться в нейтральной среде? Написать уравнения реакций.
2. Почему осаждение катиона Na+ в виде дигидроантимоната натрия должно проводиться в нейтральной, а не в кислой или щелочной среде?
3. Почему для полноты осаждения катиона К+ следует использовать не свободную винную кислоту, а ее натриевую соль? Написать уравнения реакций.
4. Почему перед открытием катиона К+ необходимо удалить катион NH4+?

**Лабораторная работа №2**

*Реакции и ход анализа катионов группы соляной кислоты*

*(вторая аналитическая группа катионов)*

Ко второй группе катионов относятся катионы Ag+, Pb2+, Hg22+. Эти элементы находятся в разных группах периодической системы Д. И. Менделеева. Они имеют либо законченные 18-электронные внешние слои, либо оболочки, содержащие 2 и 18 электронов в двух наружных слоях, что обуславливает одинаковое отношение их к галогенид-ионам. Групповой реагент – соляная кислота.

Катионы Ag+, Pb2+, Hg22+ при взаимодействии с ней образуют труднорастворимые в воде и в разбавленных кислотах осадки:

AgNO3 + HCl → AgCl↓ + HNO3

Ag+ + Cl- → AgCl↓

Pb(NO3)2 + 2 HCl → PbCl2↓ + 2 HNO3

Pb2+ + 2Cl- → PbCl2↓

Hg2(NO3)2 + 2HCl → Hg2Cl2↓ + 2HNO3

Hg22+ + 2Cl- → Hg2Cl2↓

Следует избегать избытка и использования концентрированной соляной кислоты, так как могут образоваться растворимые комплексные соединения:

AgCl + 2HCl → H2[AgCl3] , PbCl2 + HCl → H[PbCl3]

Растворимость хлоридов различна (табл. 2).

*Таблица 2*

**Растворимость хлоридов при 20°С**

|  |  |
| --- | --- |
| Хлориды | Растворимость (г/л) |
| Хлорид свинца (II) | 11,0 |
| Хлорид серебра | 1,8 ⋅ 10-3 |
| Хлорид ртути (I) | 2,0 ⋅ 10-4 |

При температуре воды 100°С растворимость хлорида свинца увеличивается в три раза, в то время как растворимость хлорида серебра и хлорида ртути практически остается прежней. Это свойство используется для отделения катиона Pb2+ от катионов Hg22+ и Ag+.

Хлорид ртути при взаимодействии с раствором аммиака образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, придающую осадку черный цвет:

Hg2Cl2 + 2NH4OH → [Hg2NH2]Cl↓ + NH4Cl + 2H2O

Hg2Cl2 + 2NH4OH → [Hg2NH2]Cl↓ + NH4+ + Cl- + 2H2O

[Hg2NH2]Cl → [NH2Hg]Cl↓ + Hg↓

Это позволяет отделить катион Hg22+ от Ag+.

Хлорид серебра хорошо растворим под действием аммиака с образованием комплексной соли:

AgCl + 2NH4OH → [Ag(NH3)2]Cl + 2H2O

AgCl + 2NH4OH → [Ag(NH3)2]+ + Cl- + 2H2O

*Частные реакции катиона Аg+*

**1**. Гидроксиды калия и натрия КОН и NaOH образуют с катионом Ag+ бурый осадок оксида серебра Ag2O:

AgNO3 + KOH → AgOH↓ + KNO3

Ag+ + OH- → AgOH↓

2AgOH → Ag2O↓ + H2O

Оксид серебра (I) растворяется в растворе аммиака:

Ag2O + 4NH4OH → 2[Ag(NH3)2]OH + H2O

**2.** Хромат калия К2CrO4 дает с катионом Ag+ осадок хромата серебра Ag2CrO4 кирпично-красного цвета:

К2CrO4 + 2AgNO3 → Ag2CrO4 ↓ + 2KNO3

CrO42- + 2Ag+ → Ag2CrO4↓

*ОПЫТ*.Возьмите в пробирку 2-3 капли раствора нитрата серебра и добавьте 3-4 капли дистиллированной воды и 1-2 капли хромата калия. Обратите внимание на цвет осадка и проверьте его растворимость.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию следует проводить при рН = 6,5-7,5.
2. В аммиачной и сильнокислой среде осадок не образуется.
3. Ионы Pb2+, Ra2+ и др., образующие с CrO42- осадки, мешают проведению реакции.

**3.** Бромид калия КBr и иодид калия KI образуют с катионом Ag+ бледно-желтый осадок бромида серебра AgBr и желтый осадок иодида серебра AgI:

KBr + AgNO3 → AgBr↓ + KNO3

Ag+ + Br- → AgBr↓

KI + AgNO3 → AgI↓ + KNO3

Ag+ + I- → AgI↓

*Частные реакции катиона Pb2+*

**1.** Гидроксиды KOH и NaOH образуют с катионом Pb2+ белый осадок Pb(OH)2, растворимый как в кислотах, так и в концентрированных растворах щелочей:

Pb(NO3)2 + 2NaOH → Pb(OH)2↓ + 2NaNO3

Pb2+ + 2OH- → Pb(OH)2↓

При действии избытка щелочи образуется гексагидроксоплюмбат (II) натрия:

Pb(OH)2 + 4NaOH → Na4[Pb(OH)6]

**2.** Серная кислота и сульфаты осаждают катионы Pb2+, выпадает белый осадок PbSO4. При нагревании сульфатов свинца с растворами гидроксидов образуются плюмбиты:

PbSO4 + 4KOH → K2PbO2 + K2SO4 + 2H2O

PbSO4 + 4OH- → PbO22- + SO42- + 2H2O

Сульфат свинца растворяется также в 30%-ном растворе ацетата аммония:

2PbSO4 + 2CH3COONH4 → [Pb(CH3COO)2PbSO4] + (NH4)2SO4

2PbSO4 + 2CH3COO- → [Pb(CH3COO)2 PbSO4] + SO42-

Кислоты азотная и соляная повышают растворимость сульфата свинца, так как ионы Н+ связываются ионами SO42- с образованием аниона НSO4- :

PbSO4 → Pb2+ + SO42-

HNO3 = H+ + NO3- , H+ + SO42- → HSO4-

**3.** Хромат калия K2CrO4 и дихромат калия K2Cr2O7 образуют с катионами Pb2+ малорастворимый хромат свинца желтого цвета:

Pb2+ + CrO42- → PbCrO4↓

Хромат свинца растворим в щелочах, но не растворим в уксусной кислоте.

**4.** Ион I- образует с катионом Pb2+ желтый осадок:

Pb2+ + 2I- → PbI2↓

*ОПЫТ*. Получите осадок иодида свинца PbI2, возьмите часть его и прибавьте несколько капель воды и 2 н. раствора уксусной кислоты и нагрейте. Осадок растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде блестящих золотистых кристалликов.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при рН = 3-5.
2. В избытке KI осадок PbI2 растворяется, образуя комплексное соединение K2[PbI4].
3. Эта реакция катионов Pb2+ позволяет открыть их в присутствии катионов всех аналитических групп.

**5.** Дифенилтиокарбазон (дитизон) / NH − NH − C6H5

S = C

\ N = N − C6H5

образует с солями свинца внутрикомплексное соединение, окрашенное в кирпично-красный цвет. Реакция чувствительная. Предельное разбавление 1:1250000.

*Частные реакции катиона Hg22+*

**1.** Гидроксиды образуют с катионом Hg22+ черный осадок оксида ртути (I):

Hg2(NO3)2 + NaOH → Hg2O↓ + NaNO3 + H2O

Hg22+ + OH- → Hg2O + H2O

Раствор аммиака с катионом Hg22+ образует хлорид димеркураммония [Hg2NH2]Cl.

**2.** Хромат калия K2CrO4 дает с катионами Hg22+ красный осадок Hg2CrO4, нерастворимый в щелочах и в разбавленной азотной кислоте.

**3.** Восстановление Hg22+ до металлической ртути.

При действии на каплю раствора соли ртути (I) 2-3 каплями свежеприготовленного раствора хлорида олова (II) SnCl2 образуется белый осадок, который при стоянии темнеет вследствие восстановления ионов Hg22+ до металлической ртути:

Hg22+ + 2Cl- → Hg2Cl2↓

Hg2Cl2 + Sn2+ → 2Hg↓ + Sn4+ + 2Cl-

*ОПЫТ.* На медную пластинку поместите каплю раствора соли ртути (I) и дайте постоять. Через некоторое время на пластинке образуется серое пятно – металлическая ртуть. Обмойте пластинку водой и протрите пятно тряпочкой или фильтровальной бумагой, оно станет блестящим:

Hg2(NO3)2 + Cu → Cu(NO3)2 + 2Hg↓

Условия проведения опыта:

1. Медная пластинка должна быть предварительно очищена наждачной бумагой.
2. Через 2-3 минуты после нанесения раствора соли ртути (I) на пластинку полученное серое пятно надо протереть фильтровальной бумагой.
3. Сильные окислители мешают проведению реакции.
4. Ионы Hg22+, восстанавливающиеся этой реакцией, должны быть удалены. **(Работа проводится в вытяжном шкафу!)**

**4.** Дифенилкарбазон / NH − NH − C6H5

O = C

\ N = N − C6H5

с катионами ртути Hg22+ дает соединение фиолетового или синего цвета.

*ОПЫТ.*Поместите на предметное стекло каплю исследуемого раствора и прибавьте туда каплю 2%-ного раствора азотной кислоты и каплю дифенилкарбазона. Если в растворе имеются катионы Hg22+, то капля окрашивается в синий или фиолетовый цвет. Такую же окраску дают катионы ртути (II) и ионы CrO42-.

Условия проведения опыта:

1. Катионы Hg2+ и анионы CrO42- должны быть удалены.
2. В нейтральных и уксуснокислых растворах катионы Cu2+, Fe2+, Fe3+, Cr3+, Co2+ также дают окрашенные соединения.

*К о н т р о л ь н а я з а д а ч а*

*Анализ смеси катионов второй группы*

*Ход анализа*

В коническую колбу поместите 20-30 капель исследуемого раствора и, помешивая, добавьте 2 н. раствор соляной кислоты. Через 1-2 мин. осадок отцентрифугируйте и промойте холодной водой, содержащей несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты. Центрифугат и промывные воды не используются. Осадок обработайте 2-3 раза горячей водой и отцентрифугируйте. При этом хлорид свинца PbCl2 переходит в раствор, а хлорид серебра AgCl и хлорид ртути Hg2Cl2 остаются в осадке.

В центрифугате открывают катион Pb2+, а в осадке – катионы Ag+ и Hg22+.

**1**. Открытие катиона Pb2+. К 3-5 каплям центрифугата добавьте такое же количество раствора иодида калия – образуется желтый осадок иодида свинца PbI2, который при нагревании растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов.

**2.** Открытие катиона Hg22+. К оставшемуся осадку в пробирке (или на фильтре) прилейте 5-7 капель раствора аммиака и перемешайте. Если присутствует катион Hg22+, то осадок чернеет. Хлорид серебра под действием раствора аммиака переходит в раствор в виде комплексной соли, а соль HgNH2Cl и ртуть остаются. Отделите осадок.

**3.** Открытие катиона Ag+. Центрифугат разделите на две части, к одной из них прилейте раствор иодида калия KI, а к другой – азотной кислоты. При наличии катиона Ag+ в первой пробирке выпадает желтый осадок иодида серебра AgI, во второй – белый осадок хлорида серебра AgCl. В том и другом случае происходит разрушение комплекса:

Ag(NH3)2Cl → Ag(NH3)2+ + Cl-

Ag(NH3)2+ ⇔ 2NH3 + Ag+

Ag(NH3)2Cl + KI → AgI↓ + KCI + 2NH3

Ag(NH3)2+ + I- → AgI↓ + 2NH3

Ag(NH3)2Cl + 2HNO3 → AgCl↓ + 2NH4NO3

Ag(NH3)2+ + 2H+ + Cl- → AgCl↓ + 2NH4+

*Таблица 3*

**Схема систематического хода анализа катионов соляной кислоты**

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Анализируемый раствор обрабатывают на холоде 2 н. раствором HСl, центрифугируют. | |
| 2. Центрифугат (I) отбрасывают: | 3. Осадок (I) AgCl, Hg2Cl2, PbCl2 промывают горячей водой. |
| 4. Центрифугат (II) Pb2+. Открывают Pb2+ раствором KI или K2CrO4 в CH3COOH. | 5. Осадок (II) AgCl, Hg2Cl2 обрабатывают  2 н. раствором аммиака. |
| 6. Центрифугат (III) Ag(NH3)2+. Ионы Ag+ открывают с KI или HNO3. | 7. Осадок (III) NH2HgCl + Hg (черного цвета) |

*Вопросы*

1. При действии группового реактива на катионы второй группы получаются осадки-хлориды соответствующих катионов: AgCl, Hg2Cl2, PbCl2. Какова растворимость хлоридов в воде и как это используется в анализе?

2. Какова роль азотной кислоты при открытии катиона серебра?

3. Почему при действии иона Cl- на комплексный ион Ag(NH3)2+ осадок не образуется, а при действии иона I- – выпадает?

4. Пользуясь таблицей произведения растворимости, определить, какими из нижеследующих реактивов: хромат натрия Na2CrO4, сульфид натрия Na2S, иодид натрия NaI, гидроксид натрия NaOH – можно полнее осадить ионы серебра из раствора нитрата серебра?

5. Какие происходят явления, если смесь солей AgCl, AgBr, AgI обработать водным раствором аммиака?

**Лабораторная работа №3**

*Реакции и ход анализа смеси катионов группы серной кислоты*

*(третья аналитическая группа катионов)*

К третьей группе относятся катионы металлов бария, стронция, кальция. Эти элементы входят во вторую группу периодической системы Д. И. Менделеева. Катионы имеют законченные 8-электронные внешние слои. Химическая активность их возрастает от кальция к барию. В таком же направлении изменяются и другие свойства, например, растворимость солей, основные свойства гидроксидов и др. Ионы этих элементов в водных растворах бесцветны.

Ион SO42- c катионами Ba2+ , Ca2+ , Sr2+ и Pb2+ образует осадки, а с катионами других аналитических групп (в пределах определенных концентраций) осадка не дает. Разбавленная серная кислота – групповой реагент.

Соли, образованные сильными кислотами, практически не подвергаются гидролизу.

Поскольку произведение растворимости СаSO4 равно 9,1 ∙ 10-6, то осаждение ионов Са2+ разбавленной серной кислотой происходит не полностью. Чтобы “не потерять” катион Са2+ при анализе, необходимо проводить проверочные реакции на катион Са2+ после осаждения катионов третьей группы групповым реагентом или вести осаждение катионов этой группы смесью серной кислоты с этанолом.

*ОПЫТ.* Возьмите три центрифужные пробирки, прибавьте по 3-5 капель растворов солей: в первую – хлорида бария, во вторую – хлорида стронция, в третью – хлорида кальция, добавьте в каждую из них по 3 капли раствора серной кислоты, нагрейте на водяной бане и наблюдайте за образованием осадков.

С повышением температуры растворимость солей BaSO4, SrSO4, CaSO4 изменяется мало, более полное осаждение происходит при стоянии в течение 20 мин. Обратите внимание на скорость выпадения осадков при комнатной температуре. Проверьте растворимость в соляной и азотной кислотах.

После охлаждения в пробирку, содержащую сульфат кальция CaSO4, добавьте 5 капель ацетона или этилового спирта и проверьте, увеличивается ли количество осадка. Дайте объяснение.

Карбонат натрия и другие растворимые соли угольной кислоты дают с катионами Ba2+, Sr2+, Ca2+ белые осадки, растворимые в кислотах (HСl, HNO3, CH3COOH). Проверьте действие раствора карбоната натрия Na2CO3 или карбоната аммония (NH4)2CO3 на катионы Ba2+, Ca2+ и Sr2+ и исследуйте растворимость образовавшихся осадков в соляной и уксусной кислотах.

*Частные реакции катиона Ba2+*

**1.** Хромат калия K2CrO4 дает с катионом Ba2+ желтый осадок хромата бария BaCrO4, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах:

BaCl2 + K2CrO4 → BaCrO4↓ + 2KCl

Ba2+ + CrO42- → BaCrO4↓

**2.** Дихромат калия K2Cr2O7 дает с катионом бария также желтый осадок хромата бария:

K2Cr2O7 + 2BaCl2 + H2O → 2BaCrO4↓ + 2KCl + 2HCl

Cr2O72- + H2O ⇔ 2CrO42- + 2H+

2CrO42- + 2Ba2+ ⇔ 2BaCrO4↓

*ОПЫТ.* Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида бария BaCl2 или нитрата бария Ba(NO3)2, добавьте 3 капли раствора дихромата калия K2Cr2O7 и нагрейте на водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария BaCrO4.

Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится в нейтральной или слабокислой среде.
2. В присутствии ионов Sr2+ и Ca2+ реакцию проводят в уксуснокислой среде при рН = 3-5.
3. Выпадению осадка способствует нагревание.

Катионы Pb2+ и др., дающие с хромат-ионом осадки, мешают проведению реакции.

Катионы Sr2+ и Ca2+ также дают желтые осадки с дихромат-ионами, но они растворяются в уксусной кислоте. Поэтому эту реакцию можно использовать для отделения ионов Ba2+ от ионов Sr2+ и Ca2+.

*ОПЫТ.* Возьмите три пробирки и поместите в каждую по 3 капли раствора хлорида бария, хлорида стронция, хлорида кальция и добавьте по капле раствора хромата калия и по капле раствора уксусной кислоты. Жидкости в пробирках перемешайте стеклянной палочкой и наблюдайте за результатами реакции. Проделайте такой же опыт, но вместо уксусной кислоты добавьте 2–3 капли соляной кислоты.

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

*Частные реакции катиона Sr2*+

**1.** Гипсовая вода (насыщенный водный раствор гипса CaSO4 ⋅ 2H2O) образует с катионом Sr2+ осадок сульфата стронция SrSO4 ⋅ 2H2O.

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 4 капли раствора нитрата стронция Sr(NO3)2, добавьте 5-6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане и наблюдайте образование осадка.

Условия проведения опыта:

1. Реакция с гипсовой водой может применяться при отсутствии катионов Ba2+, а также катионов, которые дают труднорастворимые осадки с анионом SO42-.
2. Нагревание ускоряет образование осадка.
3. Так как осадок SrSO4 появляется не сразу, то следует дать постоять смеси 10-15 минут.

**2.** Оксалат аммония (NH4)2C2O4 осаждает катион Sr2+ в виде белого осадка:

Sr(NO3)2 + (NH4)2C2O4 → SrC2O4↓ + 2NH4NO3

Sr2+ + C2O42- → SrC2O4↓

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

*Частные реакции катиона Са2*+

**1.** Оксалат аммония (NH4)2C2O4 и другие растворимые соли щавелевой кислоты образуют с катионом Са2+ белый кристаллический осадок:

CaCl2 + (NH4)2C2O4 → CaC2O4↓ + 2NH4Cl

Ca2+ + C2O42- → CaC2O4↓

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 3 капли раствора CaCl2 и добавьте каплю раствора уксусной кислоты, затем прилейте 3 капли оксалата аммония (NH4)2C2O4 и 1-2 капли раствора аммиака. Выпадет белый кристаллический осадок.

Условия проведения опыта:

1. Осаждение лучше вести вначале при рН = 5-6, затем под конец при рН = 7-8.
2. Катионы Ва2+ и Sr2+ мешают проведению реакции.

Катионы Ва2+ и Sr2+ дают также белые кристаллические осадки с оксалатом аммония (NH4)2C2O4, но произведения растворимости этих соединений различны:

*Таблица 4*

**Произведения растворимости оксалатов Са, Ва2+ и Sr2+**

|  |  |
| --- | --- |
| Соль | ПР |
| CaC2O4 | 2,57 ⋅ 10-9 |
| SrC2O4 | 5,6 ⋅ 10-8 |
| BaC2O4 | 1,6 ⋅ 10-7 |

Следовательно, осадок оксалата кальция CaC2O4 можно считать практически нерастворимым в воде. Растворимость оксалатов в уксусной кислоте различная. Оксалат кальция нерастворим, оксалат бария растворяется в уксусной кислоте несколько в большей степени, чем оксалат стронция. Оксалаты бария, стронция и кальция растворимы в сильных минеральных кислотах (соляной и азотной).

*ОПЫТ.* Возьмите три пробирки, в каждую налейте по 3 капли растворов хлорида бария, хлорида кальция, хлорида стронция и прилейте в каждую по 3-4 капли раствора оксалата аммония (NH4)2C2O4. Наблюдайте образование осадков. После этого добавьте в каждую пробирку по 6 капель раствора уксусной кислоты и посмотрите, где будет происходить частичное растворение осадка. Затем повторите опыт, но вместо уксусной кислоты добавьте 6 капель раствора соляной кислоты. Отметьте, что происходит с осадками.

**2.** Микрокристаллоскопическая реакция.

Образование осадка сульфата кальция CaSO4⋅2H2O при взаимодействии катиона Са2+ с серной кислотой можно легко заметить, если проводить реакцию на предметном стекле, наблюдая выпавшие кристаллы под микроскопом.

*ОПЫТ.*Одну каплю раствора соли кальция поместите на предметное стекло, добавьте каплю 2 н. раствора серной кислоты и осторожно нагрейте на маленьком пламени газовой горелки до появления белой каймы. По краям капли образуются игольчатые кристаллы в виде пучков или звездочек.

При наличии в растворе катионов Ba2+ и Sr2+ поступают следующим образом: в пробирку вносят 3-4 капли испытуемого раствора, добавляют 4 капли 2 н. раствора серной кислоты, нагревают 5-6 минут на водяной бане, затем центрифугируют. Каплю центрифугата помещают на предметное стекло и упаривают до появления белой каймы, а затем рассматривают полученные кристаллы под микроскопом.

**3.** Окрашивание пламени. Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

*К о н т р о л ь н а я з а д а ч а*

*Анализ смеси катионов третьей группы*

*Ход анализа*

Ввиду того, что дихромат калия K2Cr2O7 дает в уксуснокислой среде осадок только с катионом Ва2+, то обычно катионы Ва2+ отделяют от катионов Sr2+ и Ca2+, добавляя к испытуемому раствору уксусную кислоту и раствор дихромата калия. При этом катионы Ва2+ переходят в осадок ВаCrO4, а катионы Sr2+ и Ca2+ и избыток хромат-ионов CrO42- остаются в растворе. Осадок отфильтровывают или отделяют центрифугированием и проверяют полноту осаждения.

К части центрифугата добавляют гипсовую воду и нагревают на водяной бане 7-10 минут; если при стоянии выпадает осадок, то в растворе находятся катионы Sr2+. Центрифугат (фильтрат) будет содержать катионов Ва2+ очень мало – 0,0022 моль/л, а поэтому гипсовая вода будет давать осадок только при наличии катионов Sr2+. Катионы Са2+ при действии гипсовой воды осаждаться не будут.

Если в растворе есть катионы Sr2+, то к центрифугату (фильтрату), который не содержит гипсовой воды, добавляют раствор карбоната натрия и отделяют осадок карбонатов SrCO3 и СaCO3, промывают его два раза дистиллированной водой , растворяют в уксусной кислоте. К раствору добавляют сульфат аммония, при этом катионы Sr2+ образуют осадок сульфата стронция SrSO4, а катионы Са2+ (в значительной мере) остаются в растворе в виде комплексной соли (NH4)2[Ca(SO4)2].

**1.** Обнаружение и отделение катионов Ва2+.

В коническую пробирку берут 3 капли испытуемого раствора, прибавляют 3-4 капли уксусной кислоты и 3 капли раствора дихромата калия K2Cr2O7. Если осадок образуется, то это указывает на присутствие катионов Ва2+. Для удаления катионов Ва2+ берут в коническую пробирку 5-6 капель анализируемого раствора, 5-6 капель раствора уксусной кислоты и 5-6 капель раствора дихромата калия, перемешивают стеклянной палочкой, дают отстояться 2-3 минуты и отделяют осадок центрифугированием (фильтрованием).

**2**. Обнаружение и отделение ионов Sr2+.

Центрифугат (или фильтрат) после проверки на полноту осаждения катионов Ва2+ в количестве 2-3 капель помещают в пробирку, при помощи пипетки добавляют 2-3 капли гипсовой воды, нагревают на водяной бане до 70°С и дают стоять 15-20 минут. Образование осадка говорит о присутствии в испытуемом растворе катионов Sr2+. Последний проверяют на пламени. Карминово-красное окрашивание указывает на присутствие катионов Sr2+.

**3.** Обнаружение катионов Са2+.

4-5 капель центрифугата (после отделения катионов Sr2+) вносят в коническую пробирку, добавляют равный объем раствора карбоната натрия, перемешивают стеклянной палочкой. Образовавшийся осадок карбонатов стронция и кальция отделяют и промывают дистиллированной водой (с целью удаления избытка хромат-ионов), растворяют в уксусной кислоте и добавляют раствор сульфата аммония. При этом катион Sr2+ осаждается в виде SrSO4, а катион Са2+ остается, в основном, в растворе. Осадок отделяют, а фильтрат (центрифугат) делят на две части. К первой половине добавляют раствор оксалата аммония (NH4)2C2O4, ко второй половине прибавляют ацетон или спирт. Появление осадка указывает на наличие катионов Са2+.

*Вопросы*

1. Какова сравнительная растворимость сульфатов катионов III группы?
2. Как понизить растворимость сульфата кальция?
3. Как переводят в раствор сульфаты катионов III группы?
4. С помощью какого реактива открывают Ba2+ в присутствии Sr2+ и Ca2+?
5. Каковы условия практически полного осаждения BaCrO4 при действии дихромата калия?
6. Почему необходимо удалить катион Ba2+ перед обнаружением Sr2+ и Ca2+?
7. Почему при действии “гипсовой воды” на катион Sr2+ образуется не осадок, а лишь “муть” SrSO4?
8. Как выполняется микрокристаллоскопическая реакция на катион Ca2+?

**Лабораторная работа №4**

*Анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп*

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трех групп, может быть с осадком и без осадка. Осадок может содержать хлориды AgCl, PbCl2, Hg2Cl2, сульфаты BaSO4, SrSO4, CaSO4 или все вместе.

Поэтому различают два случая: раствор без осадка и раствор с осадком.

*Раствор без осадка*

В отдельной пробе открывают катион NH4+ нагреванием с раствором гидроксида натрия.

Анализируемую смесь делят на две части. Первую половину используют для контрольных определений. В коническую пробирку наливают 1,5 мл исследуемого раствора, добавляют 3-4 капли концентрированной соляной кислоты, перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют.

Осадок промывают водой (15-20 капель), подкисленной 2 н. раствором соляной кислоты (для понижения растворимости хлорида свинца). Осадок (I) состава AgCl, PbCl2, Hg2Cl2 анализируют, как указано в лабораторной работе “Реакции и ход анализа катионов группы соляной кислоты (вторая аналитическая группа катионов). Центрифугат (I) содержит катионы I и III групп и некоторое количество катионов Pb2+. К центрифугату (I) приливают 12-15 капель раствора (NH4)2SO4 , нагревают 5-6 мин. на кипящей водяной бане, дают отстояться 10 мин. и центрифугируют. Осадок (II) обрабатывают 30%-ным раствором ацетата аммония при нагревании до полного удаления сульфата свинца. После этого осадок (III) сульфатов BaSO4, SrSO4, CaSO4 промывают два раза дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 3-4 мл раствора карбоната калия (10 н.) и кипятят 5 мин., нагревая на асбестовой сетке маленьким пламенем газовой горелки. После охлаждения в фарфоровую чашку добавляют 2 мл воды, перемешивают, дают отстояться и прозрачный слой жидкости сливают. Затем снова наливают 3 мл раствора карбоната калия K2CO3, опять нагревают 5 мин. и фильтруют (центрифугируют). Осадок промывают теплой водой до полного удаления ионов SO42-. Осадок растворяют на фильтре (или в пробирке) в 10-12 каплях уксусной кислоты и разбавляют его 6-8 каплями дистиллированной воды. Катионы Ba2+, Sr2+, Ca2+ открывают по способу, изложенному в лабораторной работе “Реакции и ход анализа смеси катионов группы серной кислоты (третья аналитическая группа катионов)”. Центрифугат (II) может содержать катионы Ca2+, K+, Na+ и NH4+. Обнаружение их проводят частными реакциями:

а) открывают Ca2+ в отдельной пробе ацетоном CH3−CO−CH3 или спиртом C2H5OH; проверяют на пламени.

б) в присутствии катиона Ca2+ открывают катион Na+ из отдельной пробы центрифугата, добавляя K2CO3; отделяют CaCO3 и в центрифугате открывают катион Na+ на пламени горелки, предварительно удалив NH4+.

в) в присутствии катионов Ca2+ открывают катион K+. Упаривают часть центрифугата в фарфоровой чашке, растворяют в горячей воде, добавляют Na2CO3, отделяют CaCO3 и открывают катион K+ раствором Na3Co(NO2)6 в слабоуксуснокислой среде; проверяют на окрашивание пламени, предварительно удалив NH4+.

*Раствор с осадком*

В отдельной пробе раствора открывают катион NH4+, нагревая его со щелочью.

Раствор с осадком взбалтывают и делят на две части. Первую часть используют для анализа, а вторую оставляют для проверочных определений. Анализируемая смесь может содержать катионы NH4+, Na+, K+, Ba2+, Sr2+, Ca2+, Ag+, Pb2+, Hg22+.

Осаждают катионы второй группы и исследуют осадок. Для этого в коническую пробирку наливают 1,5 мл анализируемого раствора (вместе с осадком) и, помешивая, прибавляют 3-4 капли концентрированной соляной кислоты. Проверяют на полноту осаждения. Осадок отделяют центрифугированием (фильтрованием) и промывают один раз водой, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты (для понижения растворимости хлорида свинца).

Осадок на фильтре может содержать соли AgCl, Hg2Cl2, PbCl2, PbSO4, BaSO4, SrSO4, CaSO4, а центрифугат (I) – катионы Ba2+, Sr2+, Ca2+, K+, Na+, NH4+, Pb2+, его анализируют так, как указано при анализе смеси I, II, III групп катионов без осадка.

Осадок (I) промывают на фильтре или в пробирке горячей водой (нагретой до кипения) 3-4 раза, центрифугируют, центрифугат (фильтрат) собирают и определяют катион Pb2+ частными реакциями. После отделения хлорида свинца осадок переносят в центрифужную пробирку.

*Определение катионов Ag+ и Hg22***+**.

К осадку (II) прибавляют 10-12 капель 25%-ного раствора гидроксида аммония и размешивают. При этом хлорид серебра растворяется, переходя в комплексную соль Ag(NH3)2Cl, а хлорид ртути Hg2Cl2 дает осадок HgNH2Cl + Hg (черного цвета). Быстрое почернение смеси от действия гидроксида аммония указывает на наличие ртути.

Осадок (III) отделяют центрифугированием. В центрифугате (II), содержащем соль Ag(NH3)2Cl, открывают катион Ag+.

*Определение катиона Pb2+ и проверочные реакции на катион Hg22+.*

Осадок (III) может содержать соли HgNH2Cl + Hg, PbSO4, CaSO4, SrSO4, BaSO4.

Если обнаружены катионы Ag+, то их необходимо полностью удалить. Для этого осадок 2-3 раза обрабатывают раствором аммиака до тех пор, пока центрифугат не даст отрицательную реакцию на катион Ag+, далее осадок промывают водой, а затем добавляют 15-16 капель 30%-ного раствора ацетата аммония CH3COONH4, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане 3-4 мин, при этом сульфат свинца PbSO4 и хлорид меркураммония HgNH2Cl растворяются.

Осадок отделяют центрифугированием. В отдельной пробе центрифугата (III) открывают катион Pb2+ при помощи хромата калия или иодида калия и катион Hg22+ восстановлением до свободной ртути. Если присутствует катион Pb2+, то обработку при помощи ацетата аммония повторяют до полного удаления сульфата свинца. Осадок промывают водой (один раз) и исследуют, как указано при описании систематического хода анализа смеси катионов первых трех групп.

**Лабораторная работа №5**

*Реакции и ход анализа смеси катионов группы гидроксидов,*

*растворимых в растворах гидроксидов щелочных металлов*

*(четвертая группа катионов)*

К четвертой группе относятся катионы Al3+, Cr3+, Zn2+, As3+, As5+, Sn2+, Sn4+.

Групповым реагентом на катионы четвертой группы является гидроксид натрия или гидроксид калия (в избытке). Образующиеся гидроксиды амфотерны, т. е. способны диссоциировать в растворе и по типу основания, и по типу кислоты. Наблюдается также сложное явление диссоциации в связи с тенденцией к отщеплению молекулы воды:

Ме3+ + 3 ОН- ⇔ Ме(ОН)3 ⇔ Н2О + Н+ + МеО2-

Кислота подавляет диссоциацию гидроксида по кислотному варианту и связывает ионы ОН- в практически недиссоциированные молекулы воды. Поэтому равновесие смещается слева направо:

Al(OH)3 + 3HCl → AlCl3 + 3H2O

Al(OH)3 + 3H+ → Al3+ + 3H2O

Сильная щелочь подавляет диссоциацию по типу основания и одновременно связывает ионы Н+ в H2O:

H3CrO3 + NaOH → NaCrO2 + 2H2O

Хромиты и алюминаты устойчивы только в присутствии избытка гидроксидов.

Большинство солей катионов четвертой группы (в той или иной степени) подвергаются гидролизу, например:

Sn2+ + H2O ⇔ SnOH+ + H+

Al3+ + H2O ⇔ 2 AlOH2+ + H+

Zn2+ + H2O ⇔ ZnOH+ + H+

Гидроксиды NaOH, KOH со всеми катионами четвертой группы (исключая мышьяк) образуют гидроксиды, растворяющиеся в избытке реагента:

CrCl3 + 3NaOH → Cr(OH)3 ↓ + 3NaCl

Cr(OH)3 + 3NaOH → Na3Cr(OH)6

*ОПЫТ.* Проверьте действие гидроксидов на катионы четвертой группы. Возьмите пять пробирок и внесите в каждую по 4 капли раствора соответствующей соли (AlCl3, CrCl3, ZnCl2, SnCl2, Na2HAsO4), добавьте по 4 капли раствора гидроксида натрия или гидроксида калия, перемешайте стеклянной палочкой, отметьте образование и цвет осадков, напишите уравнения химических реакций.

Налейте в каждую из пробирок по 6–7 капель раствора щелочи, перемешайте стеклянной палочкой и проверьте растворение осадков в избытке реактива.

Обратите внимание на то, что гидроксид хрома в присутствии катионов Zn2+ не растворяется в избытке гидроксида NaOH вследствие образования цинката хрома Cr2(ZnO2)3 или Cr2O3 ⋅ 3ZnO. Это явление носит название соосаждения и может быть использовано при анализе.

Растворимые карбонаты Na2CO3, K2CO3, (NH4)2CO3 усиливают гидролиз и способствуют осаждению катионов Al3+, Cr3+, Sn2+ и Sn4+ в виде соответствующих гидроксидов, катионов Zn2+ – в виде основных солей. As3+, As5+ осадка не образуют.

3AlCl3 + 3Na2CO3 +3Н2О → 2Al(OH)3 ↓ + 3CO2 + 6NaCl

Проверьте реакции карбоната натрия с катионами Cr3+, Al3+, Zn2+, Sn2+ и As3+.

*Частные реакции катиона Al3*+

**1**. Раствор аммиака осаждает катион Al3+:

Al3+ + 3NH4OH → Al(OH)3↓ + 3NH4+

Гидроксид алюминия не растворяется в растворах солей аммония. Если алюминий находится в растворе в виде алюмината, то для осаждения его аммиаком необходимо разрушить алюминат, действуя какой-либо минеральной кислотой:

NaAl(OH)4 + 4HCl → AlCl3 + NaCl + 4H2O

Al(OH)4- + 4H+ → Al3+ + 4H2O

AlCl3 + 3NH4OH→ Al(OH)3 ↓ + 3NH4Cl

Al3+ + 3NH4OH → Al(OH)3↓ + 3NH4+

**2.** Ализарин (1,2-диоксиантрахинон C14H6O2OH) и некоторые его производные образуют в аммиачной среде с Al(OH)3 труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком. Реакцию выполняют капельным методом.

*ОПЫТ.* На полоску фильтровальной бумаги нанесите 1-2 капли раствора хлорида алюминия, затем подержите 1-2 мин. над склянкой с концентрированным раствором аммиака.

Катион алюминия осаждается в виде гидроксида Al(OH)3. На полученное влажное пятно поместите каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака, при этом ализарин окрашивается в красновато-фиолетовый цвет, так как образуется ализаринат аммония. Для разрушения маскирующей окраски осторожно подсушите бумажку над пламенем горелки, окраска становится бледно-желтой, а пятно ализаринового лака приобретает розово-красный цвет. Присутствие катионов Cr3+, Zn2+, Sn2+, Fe3+ мешает открытию катиона Al3+ таким способом, поэтому определение катиона Al3+ в этом случае проводят следующим образом: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора гексацианоферрата(II) калия K4Fe(CN)6, а затем в центр пятна вносят каплю исследуемого на катион Al3+ раствора. После этого получают пятно, состоящее из окрашенной центральной части и водянистого бесцветного кольца. Осадок содержит катионы Sn2+, Zn2+ и частично катион Cr3+, а катион Al3+ в виде гидроксида Al(OH)3. Затем пятно перечеркивают капилляром, содержащим ализарин, снова обрабатывают парами аммиака и высушивают, держа бумажку высоко над пламенем горелки. При наличии катиона Al3+ внешняя часть кольца в тех местах, которые перечеркнуты ализарином, окрашивается в оранжево-красный цвет. Проделайте эту реакцию.

**3.** Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты) дает с катионом Al3+ внутрикомплексную соль, имеющую красную окраску.

*ОПЫТ.* Возьмите 4-5 капель испытуемого раствора, поместите в пробирку, добавьте 2-3 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и 4-5 капель раствора алюминона (0,1%-ного). Пробирку со смесью нагрейте на водяной бане, перемешайте, добавьте раствор аммиака до щелочной реакции, а затем 3-4 капли 2 н. раствора карбоната аммония (NH4)2CO3. В этом случае, если имеется катион Al3+, выпадает красный осадок или появляется красная окраска.

Условия проведения опыта:

1. Ионы Fe3+ и Bi3+ мешают проведению этой реакции.
2. Реакция протекает при рН = 8,5-9,5.

**4.** Реакция на катион Al3+ сухим путем.

Очень разбавленный раствор нитрата кобальта (II) Co(NO3)2 дает с катионом Al3+ алюминат кобальта Co(Al2O3)2, имеющий синий цвет, называемый тенаровой синью:

2Al2(SO4)3 + 2Co(NO3)2 → 2Co(AlO2)2 + 6SO3 + 4NO2 ↑ + O2↑

*ОПЫТ****.***Возьмите полоску фильтровальной бумажки, смочите ее исследуемым раствором и разбавленной азотной кислотой, подержите в токе теплого воздуха (над горелкой), смочите раствором 0,05 н. нитрата кобальта, а затем сожгите. При наличии катиона алюминия пепел, который получается при сжигании, имеет темно-синюю окраску. Проведению этой реакции мешают катионы Zn2+, Cr3+, Cu2+, Ni2+.

*Частные реакции катиона Cr3+*

Хром образует два ряда устойчивых солей: соли, содержащие катион Cr3+, соли хромовой (хроматы) и двухромовой кислот (дихроматы). Растворы солей, содержащие катион Cr3+, имеют зеленую или фиолетовую окраску; растворы, содержащие хромат-ион CrO42- – желтую; дихромат-ион Cr2O72- – оранжевую.

**1.** Водный раствор аммиака образует с катионом Cr3+ осадок гидроксида хрома Cr(OH)3 серо-зеленого или серо-фиолетового цвета:

СrCl3 + 3NH4OH → Cr(OH)3 ↓ + 3NH4Cl

Cr3+ + 3OH- → Cr(OH)3↓

**2**. Гидроксид натрия дает также осадок гидроксида хрома Cr(OH)3:

СrCl3 + 3NaOH → Cr(OH)3 ↓ + 3NaCl

Cr3+ + 3OH- → Cr(OH)3↓

При избытке гидроксидов NaOH, KOH гидроксид хрома растворяется с образованием хромита натрия или калия (NaCrO2, KCrO2), имеющего красивую ярко-зеленую окраску:

Cr(OH)3 + 3NaOH → Na3 Cr(OH)6

Cr(OH)3 + 3OH- → Cr(OH)63-

Хромит натрия в отличие от алюмината натрия гидролизуется водой при нагревании с образованием гидроксида хрома:

Na3 Cr(OH)6 + 2H2O ⇔ Cr(OH)3 ↓+ 3NaOH

Cr(OH)63- + 2H2O ⇔ Cr(OH)3 ↓+ 3OH-

*ОПЫТ.* Налейте в первую пробирку 3-4 капли раствора хлорида хрома CrCl3, а во вторую – 3-4 капли раствора хлорида алюминия AlCl3, в каждую добавьте 10-12 капель 2 н. раствора гидроксида натрия NaOH и нагрейте. Обратите внимание, что в первой пробирке образовавшийся вначале осадок гидроксида хрома при дальнейшем добавлении щелочи растворяется, а при нагревании снова выпадает в виде серо-зеленой массы. Во второй пробирке выпавший осадок гидроксида алюминия растворяется в избытке гидроксида натрия, но при нагревании осадка не образуется. Опишите условия проведения реакции.

1. Реакция соосаждения**.**

Гидроксиды NaOH и KOH при действии на катион Cr3+ в присутствии катиона Zn2+ образуют осадок цинката хрома, нерастворимого в избытке осадителя.

Проделайте данный опыт, взяв 3 капли раствора CrCl3 и 3 капли ZnCl2, перемешайте стеклянной палочкой и добавьте 10–12 капель гидроксида натрия. Опишите результаты и напишите уравнение реакции.

**4.** Реакции окисления катиона Cr3+ в CrO42- могут протекать в щелочной и кислой средах.

**а)** Окисление в щелочной среде можно проводить пероксидом водорода H2O2 или пероксидом натрия Na2O2. Последовательный ход процесса:

CrCl3 + 3NaOH → Cr(OH)3 ↓ + 3NaCl

Сr3+ + 3OH- → Cr(OH)3↓

Cr(OH)3 + 3NaOH → Na3Cr(OH)6

Na3 Cr(OH)6 + 3H2O2 → 2Na2CrO4 + 8H2O + 2NaOH

2Cr(OH)63- + 3H2O2 → 2CrO42- + 8H2O + 2OH-

*ОПЫТ.* Налейте в пробирку 3–4 капли раствора соли хрома (III), добавьте 2–3 капли раствора пероксида водорода H2O2 и 4 капли раствора гидроксида натрия NaOH. Содержимое пробирки нагрейте в течение 3–4 мин. В присутствии ионов CrO42- раствор над осадком окрасится в желтый цвет. После охлаждения осадок отфильтруйте и к фильтрату добавьте раствор азотной кислоты HNO3 до появления оранжевой окраски. Затем прилейте 6-8 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом и 2-3 капли раствора пероксида водорода. Смесь перемешайте. Появление интенсивно-синей окраски верхнего слоя указывает на образование надхромовой кислоты H2CrO6.

Условия проведения реакции:

1. Окисление Cr3+ до CrO42- должно протекать в щелочной среде.
2. Превращение CrO42- в H2CrO6 протекает в кислой среде.
3. Обнаружение хрома этой реакцией можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп.

**б)** Окисление катиона Cr3+ в кислой среде перманганатом калия KMnO4 протекает до аниона Cr2O72:

5Cr2(SO4)3 + 6KMnO4 + 11H2O → 5H2Cr2O7 + 6MnSO4 + 3K2SO4 + 6H2SO4

10Cr3+ + 6MnO4- + 11H2O → 5Cr2O72- + 6Mn2+ + 22H+

По этой реакции малиновая окраска анионов MnO4- может исчезнуть, и появится бурый осадок гидроксида оксомарганца (IV) MnO(OH)2 или марганцоватистой кислоты H2MnO3. Выпадение осадка объясняется взаимодействием избытка перманганата калия KMnO4 c образующейся солью – сульфатом марганца MnSO4. Реакция лучше идет при нагревании.

2KMnO4 + 3MnSO4 + 7H2O → 5MnO(OH)2↓ + K2SO4 + 2H2SO4

2MnO4- + 3Mn2+ + 7H2O → 5MnO(OH)2↓ + 4H+

*ОПЫТ.* Налейте в пробирку 4-5 капель раствора сульфата хрома Cr2(SO4)3, 3-4 капли раствора серной кислоты H2SO4 и 10 капель 0,1 н. раствора перманганата калия KMnO4, пробирку со смесью нагрейте несколько минут на водяной бане. Обратите внимание на изменение окраски – малиновый цвет раствора переходит в оранжевый.

**в)** Окисление катиона Cr3+ в дихромат-ион Cr2O72- персульфатом аммония (NH4)2S2O8 в кислой среде протекает по следующей схеме:

Cr2(SO4)3 + 3(NH4)2S2O8 + 7H2O → (NH4)2Cr2O7 + 2(NH4)2SO4 + 7H2SO4

2Cr3+ + 3S2O82- + 7H2O → Cr2O72- + 6SO42- + 14H+

Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят в достаточно кислой среде при рН= 1-2.
2. Нагревание ускоряет протекание реакции.
3. Ионы-восстановители мешают проведению реакции.

*Частные реакции катиона Zn2+*

**1**. Раствор аммиака дает с катионом Zn2+ белый осадок гидроксида цинка Zn(OH)2, растворимый в избытке реагента, с образованием комплексного соединения – аммиаката цинка Zn(NH3)4(OH)2:

ZnCl2 + 2NH4OH → Zn(OH)2 ↓ + 2NH4Cl

Zn(OH)2 + 4NH4OH → Zn(NH3)4(OH)2 +4H2O

**2.** Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок основной соли:

2ZnCl2 + 2Na2CO3 + H2O → (ZnOH)2CO3↓ + 4NaCl + CO2↑

2Zn2+ + 2CO32- + H2O → (ZnOH)2CO3↓+ CO2

Состав данной соли зависит от температуры и концентрации раствора.

**3.** Сероводород H2S образует с катионом Zn2+ белый осадок сульфида цинка ZnS:

ZnCl2 + H2S ⇔ ZnS↓ + 2HCl

Zn2+ + H2S ⇔ ZnS + 2H+

*ОПЫТ.* Налейте в пробирку 3-4 капли раствора хлорида цинка ZnCl2, добавьте 2-3 капли раствора ацетата натрия CH3COONa и 5-7 капель сероводородной воды. Наблюдайте за образованием осадка. Проверьте рН раствора универсальной индикаторной бумажкой. При какой величине рН осадок сульфида цинка ZnS будет растворяться?

Условия проведения опыта:

1. Реакция протекает лучше в уксуснокислой среде.
2. Присутствие окислителей мешает проведению реакции.

**4.** Гексацианоферрат (II) калия K4Fe(CN)6 образует с катионом Zn2+ белый осадок двойной соли:

3ZnSO4 + 2K4Fe(CN)6 → K2Zn3Fe(CN)62↓ + 3K2SO4

3Zn2+ + 2Fe(CN)64- + 2K+ → K2Zn3Fe(CN)62↓

Эта реакция позволяет отличить катион Zn2+ от катиона Al3+.

**5.** Раствор дифенилтиокарбазона (дитизона) в хлороформе или в четыреххлористом углероде дает с катионом Zn2+ внутрикомплексную соль красного цвета. Эта соль окрашивает в щелочной среде не только хлороформный слой, но и верхний – водный, что позволяет открывать данной реакцией катион в присутствии других катионов.

*ОПЫТ****.*** Налейте в пробирку 2-3 капли анализируемого раствора, добавьте 5 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок (если он образуется) отцентрифугируйте. Каплю центрифугата поместите на предметное стекло или в маленькую фарфоровую чашку и обработайте 2-3 каплями раствора дитизона в хлороформе, перемешивайте стеклянной палочкой до тех пор, пока весь растворитель не испарится. При наличии катиона Zn2+ водный раствор приобретает розовую или красную окраску. При отсутствии его можно наблюдать появление желтой окраски, вызванной образованием дитизоната натрия.

Если окрашивание наблюдается только в слое растворителя, то это еще не говорит о присутствии катиона Zn2+.

**6.** Микрокристаллоскопическая реакция.

На предметное стекло поместите каплю исследуемого раствора, подкисленного уксусной кислотой, прибавьте каплю раствора тетрароданомеркурата (II) аммония (NH4)2Hg(SCN)4, рассмотрите кристаллы тетрароданомеркурата (II) цинка ZnHg(SCN)4 под микроскопом. Кристаллы из нейтральных или щелочных растворов имеют вид крестов и дендридов, а из подкисленных – вид треугольников или клиньев. Если анализируемые растворы очень разбавлены, то каплю такого раствора выпаривают на предметном стекле, а сухой остаток обрабатывают каплей реактива.

Условия проведения опыта:

1. Испытуемый раствор необходимо подкислить уксусной кислотой.
2. Реакцию следует проводить с растворами умеренной концентрации.
3. Наличие катионов Cu2+, Ni2+, Cd2+ и др. мешает открытию ионов Zn2+.
4. В присутствии катионов кобальта Co3+ осадок окрашивается в синий цвет.

*Частные реакции катиона Sn2*+

**1.** Восстановление катионом Sn2+ солей висмута и ртути.

Если к щелочному раствору солей, содержащих катион Sn2+, прилить небольшое количество раствора нитрата висмута или хлорида ртути, появится черный бархатистый осадок металлического висмута или ртути:

SnCl2 + 4KOH → K2Sn(OH)4 + 2KCl

Sn2+ + 4OH- → Sn(OH)42-

2Bi(NO3)3 + 3K2 Sn(OH)4 + 6KOH → 2Bi↓ + 3K2Sn(OH)6

2Bi3+ + 3Sn(OH)42- + 6OH- → 2Bi↓ + 3Sn(OH)62-

HgCl2 + K2 Sn(OH)4 + 2KOH → Hg↓ + K2Sn(OH)6 + 2KCl

Hg2+ + Sn(OH)42- + 2OH- → Hg↓ + Sn(OH)62-

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 4 капли раствора, содержащего катион Sn2+, прибавьте 6-7 капель 2 н. раствора гидроксида натрия и отцентрифугируйте осадок, если он получится. 2-3 капли центрифугата поместите в пробирку и добавьте 1-2 капли раствора нитрата висмута Bi(NO3)3. При наличии в растворе катиона Sn2+ выпадает черный бархатистый осадок висмута.

Условия проведения опыта:

1. К анализируемому раствору прибавляют гидроксид натрия до образования Na2SnO2.
2. Если в исследуемом растворе присутствуют ионы Sb3+, то открытие катиона Sn2+ проводят в присутствии анилина.

*ОПЫТ.* На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора нитрата висмута, высушите, нанесите каплю исследуемого раствора и затем одну каплю анилина C6H5NH2. При наличии в растворе катиона Sn2+ через некоторое время на бумаге появляется темное пятно. Открытие катиона Sn2+ с анилином можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп.

**2**. Сероводородная вода в кислых растворах дает с катионом Sn2+ осадок темно-коричневого цвета - сульфида олова SnS:

SnCl2 + H2S → SnS↓ + 2HCl

Sn2+ + H2S → SnS↓ + 2H+

*Частные реакции катиона Sn4+*

**1.** Металлический магний и металлическое железо восстанавливают Sn4+ до Sn2+.

Mg + SnCl62- → Mg2+ + Sn2+ + 6Cl-

Fe + SnCl62- → Fe2+ + Sn2+ + 6Cl-

Ион SnCl62- образуется в ходе реакции:

Sn(OH)4 + 6HCl → H2SnCl6+ 4H2O

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 4-5 капель раствора хлорида олова(IV), добавьте 2 капли концентрированной соляной кислоты и бросьте две стружки металлического магния, нагрейте 3-4 мин. на водяной бане. К полученному раствору добавьте 7-8 капель раствора щелочи и отцентрифугируйте осадок. 2-3 капли раствора гидроксостанната (II) натрия Na2 Sn(OH)4 (центрифугата) перенесите в пробирку и добавьте 1-2 капли раствора нитрата висмута; при наличии в анализируемом растворе катиона Sn2+ выпадет черный осадок висмута.

Условия проведения опыта:

1. Магний берется химически чистым.
2. Перед добавлением раствора нитрата висмута Bi(NO3)3 смесь обрабатывают раствором гидроксида натрия до образования Na2Sn(OH)4.

**2**. Сероводород дает с Sn4+ желтый осадок SnS2:

H2SnCl6 + 2H2S → SnS2↓ + 6HCl

SnCl62- + 2H2S → SnS2↓ + 4H+

Осадок SnS2 растворяется в концентрированной соляной кислоте.

*Частные реакции катионов As3+ и As5+*

**(Соединения мышьяка ядовиты! Осторожно!)**

**1.** Раствор иода окисляет арсенит-ион AsO33- до арсенат-иона AsO43-, при этом раствор иода обесцвечивается:

AsO33- + I2 + H2O ⇔ AsO43- + 2H+ + 2I-

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 3-4 капли раствора арсенита натрия Na3AsO3, прибавьте немного порошкообразного бикарбоната натрия, перемешайте стеклянной палочкой, затем добавьте 2-3 капли раствора иода. Обратите внимание на обесцвечивание раствора.

Условия проведения опыта:

1. Для смещения равновесия в сторону образования ионов необходимо связать ионы водорода при помощи гидрокарбоната натрия NaHCO3.
2. Раствор иода следует добавлять постепенно по каплям.
3. Иодид калия окисляется в кислой среде арсенат-ионами до свободного иода, окрашивающего в присутствии крахмала раствор в темно-синий цвет:

AsO43- + 2I- + 2H+ ⇔AsO33- + I2 + H2O

*ОПЫТ.* Налейте в пробирку 3-4 капли раствора арсената натрия Na3AsO4, 1-2 капли концентрированной HСl, добавьте 3-4 капли крахмального клейстера и 4 капли раствора иодида калия и перемешайте. Появляется темно-синее окрашивание.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию необходимо проводить в кислой среде при рН = 2-3.
2. Для проведения реакции необходимо использовать свежеприготовленный раствор KI.

**2.** Водород в момент выделения восстанавливает As3+ и As5+ в мышьяковистый водород AsH3. Последующие взаимодействия мышьяковистого водорода с нитратом серебра и хлоридом ртути HgCl2 дают темное пятно металлического серебра или ртути.

*ОПЫТ.* В пробирку поместите 2 г химически чистого цинка и прилейте 6-7 мл 5 н. раствора соляной кислоты и 10 капель исследуемого раствора. В верхнюю часть пробирки поместите тампон из ваты, увлажненный раствором ацетата свинца (для поглощения следов сероводорода). Отверстие пробирки закройте фильтровальной бумагой, пропитанной 0,01 н. раствором нитрата серебра. При наличии ионов As3+ и As5+ появляется черное пятно. При этом протекает следующая реакция:

AsH3 + 6Ag+ + 3H2O → H3AsO3 + 6Ag↓+ 6H+

Условия проведения опыта:

1. Реакцию можно проводить в кислой среде с цинком и в щелочной среде с алюминием.
2. Применяемые реактивы должны быть химически чистыми.
3. Открытию мышьяка этой реакцией мешают ионы Sb3+.
4. При необходимости определения ионов мышьяка в присутствии ионов сурьмы реакцию следует вести в щелочной среде в присутствии алюминия.

*К о н т р о л ь н а я з а д а ч а*

*Анализ смеси катионов четвертой группы*

Ход анализа катионов четвертой группы распадается на три стадии:

- выделение и определение катионов Al3+ и олова Sn2+;

- выделение и открытие катионов цинка;

- открытие катионов хрома и мышьяка.

Берут 8-9 капель исследуемого раствора, добавляют в пробирку 8 капель раствора аммиака и 6-7 капель пероксида водорода и затем нагревают 6-7 мин. на водяной бане. Осадок гидроксида алюминия Al(OH)3 и гидроксида олова Sn(OH)4 отделяют центрифугированием. Осадок растворяют в 5-6 каплях соляной кислоты и из полученного раствора открывают алюминий, разделив раствор на две части.

*Определение катиона Al3+* производят ализарином и нитратом кобальта (II) Co(NO3)2.

*Ион Sn4+*открывают с нитратом висмута, восстановив его до катиона Sn2+.

Центрифугат, содержащий ионы CrO42-, AsO43- и аммиакат цинка Zn(NH3)42+ нейтрализуют уксусной кислотой (добавляя кислоту по каплям и помешивая стеклянной палочкой) и нагревают на водяной бане 2-5 мин., затем добавляют 5-6 капель раствора карбоната натрия и осаждают цинк в виде основной соли (ZnOH)2CO3. Осадок отделяют и растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты. В полученном растворе *катион Zn2+* обнаруживают реакцией с дитизоном или микрокристаллоскопической реакцией. Фильтрат после отделения основной соли цинка может содержать хромат-ионы и арсенат-ионы. *Ион CrO42-* открывают в виде H2CrO6, а *AsO43-* – восстанавливая до AsH3.

*Вопросы*

1. Какое свойство гидроксидов катионов IV группы позволило выделить их в отдельную аналитическую группу?
2. Для каких катионов IV группы характерны окислительно-восстановительные реакции?
3. Какие анионы образуются при окислении Cr3+ в щелочной среде?
4. С помощью какого реактива можно отделить катион Zn2+ от остальных катионов IV группы?
5. В какой среде открывают катион цинка действием дитизона?
6. С какой целью при обнаружении Al3+ ализарином капельным способом прибавляют K4[Fe(CN)6]?

**Лабораторная работа №6**

*Реакции и ход анализа смеси катионов группы гидроксидов,*

*нерастворимых в растворах гидроксидов NaOH и KOH*

*(пятая аналитическая группа катионов)*

К пятой аналитической группе относятся катионы Fe2+, Fe3+, Mn2+, Mg2+, Bi3+, Sb3+, Sb5+.

Эти элементы, за исключением висмута и магния, имеют переменную степень окисления и обладают тенденцией к комплексообразованию. Гидроксиды катионов пятой группы, кроме сурьмы (III), не обладают амфотерностью и не образуют растворимых комплексных соединений. Они количественно осаждаются избытком гидроксидов NaOH или KOH, которые являются групповым реагентом.

*Частные реакции катиона Fe2+*

Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные растворы бесцветны.

**1.** Гидроксиды NaOH, KOH осаждают катион Fe2+ в виде гидроксида железа (II) Fe(OH)2:

Fe2+ + 2OH- ⇔ Fe(OH)2

Свежеосажденный осадок имеет белый цвет. Однако на воздухе в результате частичного окисления кислородом осадок приобретает серо-зеленый цвет:

4Fe(OH)2 + 2H2O + O2 → 4Fe(OH)3

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 2-3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 5 капель дистиллированной воды и 2 капли гидроксида натрия. Обратите внимание на цвет и характер осадка.

**2.** Раствор аммиака образует с катионом Fe2+ осадок гидроксида железа (II):

NH4OH + FeSO4 → Fe(OH)2↓ + (NH4)2SO4

Условия проведения опыта:

1. Реакция должна проводиться при рН = 12-13.

2. Присутствие солей аммония препятствует выпадению осадка.

3. Кислород воздуха вызывает изменение окраски вследствие частичного окисления катионов Fe2+.

*ОПЫТ***.** В пробирку поместите 2-3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 4-5 капель 10%-ного раствора хлорида или сульфата аммония, а затем 2-3 капли раствора гидроксида аммония. Проверьте, образуется ли осадок.

**3.** Гексацианоферрат (III) калия K3Fe(CN)6 образует с катионом Fe2+ синий осадок турнбулевой сини гексацианоферрата (III) железа (II):

2Fe(CN)63- + 3Fe2+ → Fe3Fe(CN)62

Осадок не растворяется в кислотах.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию необходимо проводить при рН=3.
2. Свободные гидроксиды NaOH, KOH вызывают разложение турнбулевой сини.
3. Катионы Fe3+ и другие катионы пятой группы не мешают проведению реакции.

*ОПЫТ.* Налейте в пробирку 2-3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 4-5 капель дистиллированной воды и 2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Обратите внимание на цвет осадка. Проверьте растворимость его в кислотах и щелочах.

**4.** Диметилглиоксим (реактив Чугаева)



образует с катионом Fe2+ внутрикомплексную соль карминово-красного цвета состава:



*ОПЫТ.* На предметное стекло поместите каплю анализируемого раствора, добавьте каплю реактива и каплю гидроксида аммония. В присутствии катиона Fe2+ раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится при рН=9 (в аммиачной среде).
2. Обнаружению катионов Fe2+ мешают катионы Mn2+, Ni2+.

**5.** αα-дипиридил дает с катионом Fe2+ в кислых растворах комплексное соединение красного цвета.

*ОПЫТ.* На предметное стекло поместите 2 капли анализируемого раствора и добавьте 2-3 капли 0,1 н. раствора соляной кислоты и каплю солянокислого раствора реактива. При наличии катиона Fe2+ образуется красное окрашивание.

Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится при рН < 7.
2. Для окисления используют 32%-ную азотную кислоту.
3. Реакция протекает лучше при нагревании.

*Частные реакции катиона Fe3+*

Растворы солей, содержащих катион Fe3+, имеют желтую или красно-бурую окраску.

**1.** Гидроксиды KOH, NaOH и гидроксид аммония NH4OH образует с катионом Fe3+ красно-бурый осадок Fe(OH)3:

Fe3+ + 3OH- → Fe(OH)3

Гидроксид железа (III) в отличие от гидроксида хрома и гидроксида алюминия не растворяется в избытке щелочи. ПР Fe(OH)3 =3,2 ⋅ 10-38 очень мало, следовательно, Fe(OH)3 не будет растворяться и в солях аммония.

Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится при рН> 7.
2. Реакцию можно проводить в присутствии солей аммония.

*ОПЫТ.* Возьмите 3-4 капли раствора хлорида железа (III), добавьте 3-4 капли дистиллированной воды и 2-3 капли щелочи. Обратите внимание на характер и цвет осадка. Половину осадка вместе с жидкостью перенесите в другую пробирку. В первую пробирку добавьте 5-7 капель раствора хлорида аммония NH4Cl, а во вторую – 4-5 капель соляной кислоты. Где будет растворяться осадок? Напишите уравнения химических реакций.

**2.** Гексацианоферрат (II) калия K4Fe(CN)6 образует с катионом Fe3+ темно-синий осадок берлинской лазури гексацианоферрата (II) железа (III) Fe4Fe(CN)63. Реакцию лучше вести в слабокислых растворах.

*ОПЫТ***.** Возьмите в пробирку 2-3 капли раствора сульфата железа (III), добавьте 3-4 капли дистиллированной воды, 1-2 капли соляной кислоты и 2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Образуется синий осадок или окрашивание. Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге или на предметном стекле (или фарфоровой пластинке). Катионы Fe2+ и др. не мешают открытию катионов Fe3+.

Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится при рН < 3.
2. Свободные щелочи разлагают берлинскую лазурь.
3. Избыток K4Fe(CN)6 нежелателен, так как может вызвать образование растворимой формы берлинской лазури.

**3**. Роданид аммония NH4SCNобразует с катионом Fe3+ роданид железа кроваво-красного цвета. Наличие ионов Fe2+ не мешает реакции:

Fe3+ + 6SCN- ⇔ Fe(SCN)63-

*ОПЫТ*. В пробирку налейте 2-3 капли раствора сульфата железа (III), прибавьте 4 капли воды и 2 капли раствора роданида калия. Обратите внимание на окраску раствора.

Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится при рН< 3.
2. Для полноты протекания реакции необходимо использовать концентрированные растворы NH4SCN или KSCN.

*Частные реакции катиона Mn2+*

Растворы солей марганца имеют бледно-розовую окраску, а разбавленные растворы - бесцветны.

**1**. Гидроксиды KOH, NaOH осаждают Mn2+ c образованием белого осадка гидроксида марганца (II), растворимого в кислотах, но нерастворимого в щелочах:

Mn2+ + 2OH- → Mn(OH)2

Осадок на воздухе буреет вследствие перехода Mn2+ в катион Mn4+, при этом образуется MnO2 ⋅ 2 H2O по реакции:

Mn(OH)2 + 0,5O2 + H2O → MnO2 ∙ 2H2O

*ОПЫТ.* Возьмите в пробирку 3-4 капли раствора сульфата марганца, добавьте 3-4 капли воды и 4-5 капель раствора щелочи. Образуется белый осадок, который изменяет свою окраску до желто-бурой. Реакция проводится при рН = 9-10. Осадок не растворяется в разбавленной азотной кислоте.

**2.** Раствор аммиака осаждает катион Mn2+ в виде Mn(OH)2. В присутствии солей аммония осаждение не происходит. Mn(OH)2 растворим в разбавленной серной кислоте и в избытке гидроксида аммония.

*ОПЫТ*. Налейте в пробирку 2-3 капли раствора сульфата марганца, добавьте 2-4 капли воды и 3 капли раствора аммиака. Получается белый осадок, растворимый в минеральных кислотах и в избытке гидроксида аммония (особенно в присутствии солей аммония).

Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится при рН=9-10.
2. Наличие катионов NH4+ способствует растворению осадка.

**3.** Окисление катиона Mn2+ в анион MnO4-.

Эта реакция имеет очень большое значение для обнаружения катиона Mn2+, так как позволяет открыть его в присутствии катионов всех аналитических групп. В качестве окислителей можно использовать оксид свинца PbO2, персульфат аммония (NH4)2S2O8 и другие окислители с окислительно-восстановительным потенциалом выше 1,51 В.

**а)** Окисление оксидом свинца:

2Mn(NO3)2 + 5PbO2 + 6HNO3 → 2HMnO4 + 5Pb(NO3)2 + 2H2O

2Mn2+ + 5PbO2 + 4H+ → 2MnO4- + 5Pb2+ + 2H2O

*ОПЫТ.* Возьмите в пробирку немного оксида свинца PbO2, добавьте туда 5–7 капель азотной кислоты и нагрейте. Через 1-2 мин. отцентрифугируйте диоксид свинца, обратите внимание на окраску раствора. Если окраска раствора будет малиновой, то оксид свинца PbO2 содержит следы марганца и для опыта непригоден. Если же окраска отсутствует, то прибавьте каплю разбавленного в десять раз исследуемого на катион Mn2+ раствора и перемешайте его.

Условия проведения опыта:

1. Реакция должна проходить при рН<2.
2. Хлорид марганца использовать для проведения реакции нельзя!
3. Анионы-восстановители мешают открытию ионов Mn2+ в виде MnO4-, поэтому их следует предварительно удалить.
4. Умеренное нагревание способствует проведению реакции.

**б)** Окисление персульфатом аммония (NH4)2S2O8 в присутствии нитрата серебра (катализатора):

2MnSO4 + 5(NH4)2S2O8 + 8H2O → 2HMnO4 + 5(NH4)2SO4 + 7H2SO4

2Mn2+ + 5S2O82- + 8H2O → 2MnO4- + 10SO42- + 10H+

*ОПЫТ.* Возьмите немного персульфата аммония и поместите в пробирку, прибавьте 8 капель 2 н. раствора азотной кислоты, 2 капли раствора нитрата серебра и нагрейте. В нагретую смесь внесите на палочке разбавленного испытуемого на катион Mn2+ раствора и перемешайте. Если окраска слабая, то можно еще прибавить испытуемого на катион Mn2+ раствора. Если же, наоборот, выпадет бурый осадок MnO2 ⋅ 2 H2O, то следовательно концентрация катиона Mn2+ слишком велика. В этом случае опыт повторите, разбавив испытуемый на катион Mn2+ раствор водой (1 капля раствора и 4 капли воды) и нагрейте. Катионы Mn2+ окисляются в марганцевую кислоту, имеющую характерный малиновый цвет.

Условия проведения опыта:

1. Опыт проводится при рН<2.
2. Реакция протекает в присутствии катализатора (ионов Ag+).
3. Концентрация соли марганца должна быть минимальной.
4. Восстановители Cl-, Br-, I- и др. мешают проведению реакции.
5. Нагревание способствует протеканию реакции.

*Частные реакции катиона Bi3+*

**1.** Гидролиз - одна из характерных реакций на висмут.

*ОПЫТ.* Возьмите раствор хлорида висмута BiCl3 и сильно разбавьте водой. При этом выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута:

BiCl3 + 2H2O → Bi(OH)2Cl↓ + 2HCl

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

Bi(OH)2Cl → BiOCl↓ + H2O

Условия проведения опыта:

1. Реакцию гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута BiCl3, так как хлорид висмутила BiOCl менее растворим, чем нитрат висмутила BiONO3.
2. Если используется нитрат висмута Bi(NO3)3, то необходимо к раствору добавить 2–3 капли хлорида аммония NH4Cl.
3. Соли сурьмы мешают проведению реакции.
4. Хлорид висмутила не растворяется в винной кислоте ( в отличие от хлорида стибила SbOCl).

**2.** Гидроксиды KOH, NaOH образуют с катионом Bi3+ белый осадок гидроксида висмута Bi(OH)3, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах:

Bi3+ + 3OH- → Bi(OH)3

*ОПЫТ.* В пробирку поместите 3-4 капли раствора хлорида висмута BiCl3 и прибавьте 2-3 капли раствора щелочи. Выпадает белый осадок.

**3.** Восстановление катионов Bi3+ до металлического висмута (осадок черного цвета).

*ОПЫТ*. Возьмите 3 капли раствора хлорида олова (II), прибавьте избыток гидроксида натрия, чтобы первоначально выпавший осадок Sn(OH)2 растворился:

SnCl2 + 2NaOH → 2NaCl + Sn(OH)2↓ или H2SnO2

Sn2+ + 2OH- → Sn(OH)2

Sn(OH)2 + 2NaOH → Na2Sn(OH)4

Sn(OH)2 + 2OH- → Sn(OH)42-

К полученному щелочному раствору прибавьте 2 капли раствора соли висмута. Выпадает черный осадок металлического висмута:

Bi(NO3)3 + 3NaOH → Bi(OH)3↓ + 3NaNO3

Bi3+ + 3OH- → Bi(OH)3

2Bi(OH)3 + 3Na2Sn(OH)4 → 2Bi↓ + 3Na2Sn(OH)6

2Bi(OH)3 + 3Sn(OH)42- → 3Sn(OH)62- +2Bi ↓

Условия проведения опыта:

1. Для проведения реакции используется свежеприготовленный раствор хлорида олова (II) SnCl2.
2. Не следует брать большой избыток щелочи.
3. Проведению реакции мешают катионы Ag+, Hg2+ и др.

**4.** Микрокристаллоскопическая реакция.

*ОПЫТ.* К капле раствора хлорида висмута прибавьте крупинку иодида калия KI и хлорида рубидия RbCl или хлорида цезия CsCl. Образуются красные шестиугольные кристаллы комплексной соли пентаиодовисмутата (III) рубидия Rb2BiI5.2,5H2O или пентаиодовисмутата (III) цезия Cs2BiI5.2,5H2O.

Аналогичные кристаллы образуют катион Sb3+. Открытию катиона Bi3+ мешает присутствие больших количеств катионов Sn2+ и Pb2+.

*Частные реакции катиона Mg2+*

**1.** Гидроксиды KOH и NaOH образуют с катионом Mg2+ белый аморфный осадок гидроксида магния Mg(OH)2, растворимый в кислотах и солях аммония.

*ОПЫТ*. В первую пробирку возьмите 4 капли раствора соли магния, прибавьте 4 капли насыщенного раствора хлорида аммония NH4Cl. Во вторую пробирку возьмите 4 капли раствора соли магния и прибавьте 4 капли воды ( чтобы концентрации растворов были одинаковые). Затем в обе пробирки прибавьте осадитель – гидроксид аммония NH4OH. Почему не выпадает осадок в первой пробирке? Дайте объяснение.

**2.** Гидрофосфат натрия Na2HPO4 образует с катионом Mg2+ в присутствии гидроксида и хлорида аммония NH4OH и NH4Cl белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония MgNH4PO4:

MgSO4 + Na2HPO4 + NH4OH → MgNH4PO4 ↓ + Na2SO4 + H2O

Mg2+ + HPO42- + NH4OH → MgNH4PO4 + H2O

Хлорид аммония добавляется, чтобы не выпал аморфный осадок гидроксида магния Mg(OH)2.

*ОПЫТ*. Возьмите 3-4 капли раствора соли магния и смешайте с 4-6 каплями раствора гидрофосфата натрия Na2HPO4. После этого прибавьте к раствору по одной капле 2 н. раствора аммиака, перемешивая раствор после каждой капли. Вначале аммиак нейтрализует прибавленную кислоту, причем образуется хлорид аммония NH4Cl, препятствующий образованию гидроксида магния Mg(OH)2. После окончания реакции выпадает характерный кристаллический осадок - фосфат магния-аммония.

Условия проведения опыта:

1. Реакция проводится в аммиачной среде при рН=8.
2. Избыток катионов NH4+ мешает выпадению осадка MgNH4PO4.
3. Не следует брать избыток соляной кислоты.
4. Катионы всех аналитических групп, кроме первой, могут мешать проведению реакции.

**3.** Микрокристаллоскопическая реакция.

*ОПЫТ.* Каплю раствора соли магния, содержащую немного хлорида аммония, поместите на предметное стекло и обработайте в парах 25%-ного раствора аммиака. Затем поместите в каплю кристаллик гидрофосфата натрия Na2HPO4⋅ 12H2O и рассмотрите кристаллы под микроскопом.

**4.** Магнезон I ( пара-нитробензолазорезорцин) или магнезон II (пара-нитробензолазо-α-нафтол) в щелочной среде дают красную или красно-фиолетовую окраску. Эти реакции основаны на свойстве гидроксида магния адсорбировать некоторые красители.

*ОПЫТ.* На фарфоровую пластинку (предметное стекло) поместите 1-2 капли анализируемого на катион Mg2+ раствора и добавьте 1-2 капли щелочного раствора реактива. Появляется синяя окраска или синий осадок. Если раствор имеет сильнокислую реакцию, то появляется желтая окраска. В данном случае к раствору надо добавить несколько капель щелочи.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию необходимо проводить в щелочной среде при рН>10.
2. Реакции мешает наличие солей аммония.

*Частные реакции иона Sb3+*

**1.** Гидролиз. При действии воды на соли сурьмы они подвергаются гидролизу в большей степени, чем соли висмута:

SbCl3 + H2O ⇔ SbOCl↓ + 2HСl

*ОПЫТ.* Несколько капель раствора соли сурьмы разбавьте водой – выпадает белый осадок хлорида стибила или хлорида антимонила.

Условия проведения опыта:

1. рН среды должен быть не меньше 3-4. В избытке кислоты осадок может не образоваться.
2. Нагревание способствует выпадению осадка.
3. Наличие винной кислоты в растворе препятствует выпадению осадка (в отличие от соединений висмута).

**2.** Тиосульфат натрия Na2S2O3 образует с катионом Sb3+ при нагревании красный осадок оксосульфида сурьмы (III) Sb2OS2:

2SbCl3 + 2Na2S2O3 + 3H2O → Sb2OS2↓ + 2H2SO4 + 4NaCl + 2HCl

2Sb3+ + S2O32- + 3 H2O → Sb2OS2 + 2SO42- + 6H+

При наличии ионов Bi3+ выпадает черный осадок, который будет маскировать окраску оксосульфида сурьмы.

*ОПЫТ*. В пробирку налейте 2-3 капли раствора хлорида сурьмы (III), добавьте каплю серной кислоты и 5-6 капель воды, бросьте кристаллик тиосульфата натрия и нагрейте. Выпадает красный осадок оксосульфида сурьмы.

Условия проведения опыта:

1. Избыток серной кислоты разлагает реактив с образованием оксида серы (IV) SO2 и серы.
2. Наличие катионов Cu2+, Hg2+ и др., образующих труднорастворимые сульфиды, мешает проведению реакции.

**3.** Восстановление иона Sb3+ до металлической сурьмы. Восстановить катионы Sb3+ до металлической сурьмы можно металлами, стоящими в ряду напряжения левее сурьмы.

*ОПЫТ.* На хорошо очищенную наждачной бумагой цинковую, алюминиевую, железную пластинку нанесите каплю подкисленного соляной кислотой анализируемого раствора. После некоторого времени поверхность пластины под каплей становится черной (выделение металлической сурьмы):

3Zn + 2SbCl3 → 2Sb↓ + 3ZnCl2

Условия проведения опыта:

1. Раствор, содержащий ионы Sb3+, должен иметь кислую реакцию рН=1-2.
2. Испытуемый раствор не должен иметь сильных окислителей.
3. Почернение пластины происходит через 2-3 минуты.

*Частные реакции катиона Sb5+*

**1.** Гидролиз. При разбавлении растворов солей сурьмы водой образуется белый осадок (основная соль сурьмы), растворимый в избытке соляной кислоты:

SbCl6- + 2H2O → SbO2Cl↓ + 5Cl- + 4H+

**2.** Гидроксиды NaOH, KOH и аммиака образуют с катионом Sb5+ белый осадок метасурьмяной кислоты:

SbCl6- + 5OH- → HSbO3↓ + 6Cl- + 2H2O

**3.** Металлы - цинк, олово, магний, железо – действуют на катион Sb5+ также, как и на катион Sb3+.

**4.** Метиловый фиолетовый в солянокислых средах дает с катионом Sb5+ фиолетовое окрашивание.

*ОПЫТ*. В пробирку поместите 2-3 капли анализируемого раствора, 2-3 капли соляной кислоты концентрированной и 1-2 капли раствора нитрита натрия NaNO2. Затем добавьте 3 капли насыщенного раствора мочевины и слегка нагрейте. 2 капли приготовленного раствора поместите в пробирку и налейте 1 мл 0,01%-ного водного раствора реагента. При наличии Sb5+ раствор приобретает фиолетово-синюю окраску.

Условия проведения опыта:

1. Для окисления иона Sb (III) добавляют раствор нитрита натрия NaNO2 (лучше использовать кристаллический нитрит натрия).
2. Для удаления избытка иона NO2- добавляют насыщенный раствор мочевины.
3. Необходимо проведение контрольного опыта.

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 2-3 капли дистиллированной воды, добавьте 2-3 капли концентрированной соляной кислоты HСl, 1-2 капли раствора нитрита натрия и 3 капли насыщенного раствора мочевины и слегка нагрейте. После этого 2 капли приготовленного раствора поместите в пробирку и добавьте 2 мл 0,01%-ного водного раствора реагента. Раствор не должен иметь фиолетовой окраски.

*К о н т р о л ь н а я з а д а ч а*

*Анализ смеси катионов пятой группы*

При систематическом ходе анализа катионов пятой группы учитываются некоторые особенности их соединений: гидролизуемость солей висмута и сурьмы, растворимость основных солей сурьмы в винной кислоте, нерастворимость оксида марганца в разбавленной азотной кислоте, растворимость гидроксида магния в растворе хлорида аммония.

*Открытие катионов Fe2+, Fe3+.*

Катионы Fe2+ обнаруживают раствором гексацианоферрата (III) калия K3Fe(CN)6, а катионы Fe3+ – раствором гексацианоферрата (II) калия K4Fe(CN)6 в солянокислой среде в присутствии катионов пятой группы.

*Открытие катионов Sb3+, Bi3+.*

При наличии осадка его растворяют в соляной кислоте, доводят рН раствора до 4-6. Затем добавляют пятикратный объем дистиллированной воды. Образовавшийся осадок основных солей сурьмы и висмута центрифугируют (фильтруют), обрабатывают его раствором винной кислоты (1 н.). Основные соли и гидроксид сурьмы при этом растворяются в винной кислоте, производные висмута (BiOCl) остаются в осадке. В полученном виннокислом растворе открывают сурьму (III) любой характерной реакцией. Осадок, содержащий основные соли висмута, промывают дистиллированной водой и растворяют в концентрированной соляной кислоте. Катионы Bi3+ открывают хлоридом олова (II) в щелочном растворе или другими частными реакциями.

*Открытие катионов Mg2+, Mn2+, Fe3+.*

Центрифугат, содержащий катионы Fe2+, Fe3+, Mg2+, Mn2+ , обрабатывают раствором гидроксида натрия или калия, добавляют пероксид водорода, нагревают и центрифугируют. Полученный осадок гидроксида железа (III), оксида марганца (IV) и гидроксида магния обрабатывают раствором хлорида аммония для растворения гидроксида магния Mg(OH)2. Оставшийся осадок гидроксида железа (III) Fe(OH)3, оксида марганца MnO2 обрабатывают разбавленной азотной кислотой для растворения гидроксида железа (III). В полученном растворе открывают катионы Fe3+ характерными реакциями. Осадок MnO2 растворяют в соляной или серной кислоте и в полученном растворе открывают катионы Mn2+ персульфатом аммония (NH4)2S2O8, окисление Mn2+ до MnO4- ведут при нагревании, добавив каплю раствора AgNO3. Катионы Mn2+ можно открывать дробным путем этой же реакцией.

Катионы Mg2+ обнаруживают действием Na2HPO4 или магнезоном I в центрифугате (фильтрате).

К раствору солей железа (III) приливают раствор аммиака до появления осадка, затем приливают несколько капель соляной кислоты и кипятят. Катионы Fe3+ переходят в раствор. Fe3+ обнаруживают характерными реакциями.

*Вопросы*

1. Какими свойствами обладают гидроксиды катионов V группы?
2. На чем основано отделение Mg2+ от остальных катионов V группы?
3. Какие катионы V группы можно обнаружить дробным методом?
4. Какие катионы V группы можно обнаружить с помощью окислительно-восстановительных реакций?
5. Какую роль играет H2O2 при растворении осадка MnO(OH)2 в разбавленных кислотах?
6. Как можно разделить смесь Fe2+, Mn2+, Mg2+?
7. С помощью какого вещества можно разделить основные соли Bi3+ и Sb3+?

**Лабораторная работа 7**

*Реакции и ход анализа смеси катионов группы гидроксидов,*

*растворимых в избытке раствора аммиака*

*(шестая аналитическая группа катионов)*

К шестой аналитической группе относятся катионы Cu2+, Hg2+, Cd2+, Co2+, Ni2+.

Хотя элементы их расположены в разных группах периодической системы Д. И. Менделеева: медь – в первой, кадмий и ртуть – во второй, кобальт и никель – в восьмой, все эти катионы характеризуются способностью к комплексообразованию. Их гидроксиды растворяются в избытке аммиака с образованием аммиакатов различного состава.

Групповым реагентом на катионы шестой группы является NH4OH – гидроксид аммония в избытке. Растворы солей меди, кобальта и никеля окрашены, кадмия и ртути (II) – бесцветны.

**1.** Гидроксиды KOH и NaOH с растворами, содержащими катионы Cu2+, Cd2+, Ni2+ дают аморфные осадки гидроксидов, с катионом Hg2+ – оксид, с катионом Co2+ – основные соли:

CuSO4 + 2KOH → Cu(OH)2↓ + K2SO4

CdCl2 + 2KOH → Cd(OH)2↓ + 2KCl

NiCl2 + 2KOH → Ni(OH)2↓ + 2KCl

HgCl2 + 2KOH → HgO↓ + 2KCl + H2O

CoCl2 + KOH → CoOHCl↓ + KСl

Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl, HNO3, H2SO4) и в избытке аммиака, кроме соединений ртути (II), которые растворяются в 25%-ном растворе аммиака лишь при добавлении солей аммония.

**2.** Раствор аммиака (не в избытке) взаимодействует с катионами шестой аналитической группы с образованием разных соединений:

2CuSO4 + 2NH4OH → (CuOH)2SO4↓ + (NH4)2SO4

CdCl2 + 2NH4OH → Cd(OH)2↓ + 2NH4Cl

HgCl2 + 2NH4OH → NH4HgCl↓ + NH4Cl + 2H2O

NiCl2 + NH4OH → NiOHCl↓ + NH4Cl

CoCl2 + NH4OH → CoOHCl↓ + NH4Cl

Концентрированный раствор аммиака в избытке дает растворимые комплексные соли:

CuSO4 + 4NH4OH → Cu(NH3)4SO4 + 4H2O

HgCl2 + 4NH4OH → Hg(NH3)4Cl2 + 4H2O

CdCl2 + 4NH4OH → Cd(NH3)4Cl2 + 4H2O

NiSO4 + 6NH4OH → Ni(NH3)6SO4 + 6H2O

CoCl2 + 6NH4OH → Co(NH3)6Cl2+ 6H2O

Образование аммиакатов ртути (II) и кобальта (II) происходит при нагревании и добавлении к растворам солей хлорида аммония (избыток NH4Cl сдвигает равновесие вправо).

Растворы аммиакатов довольно устойчивы за исключением аммиаката кобальта (II), который постепенно (под влиянием кислорода воздуха) переходит в аммиакат кобальта (III), имеющего вишнево-красный цвет. В присутствии окислителей реакция протекает мгновенно.

**3.** Сероводород из нейтральных растворов осаждает все катионы VI аналитической группы в виде сульфидов. Сульфиды меди (II), ртути (II), никеля и кобальта – черного цвета, сульфид кадмия – желтого цвета.

Сульфид кобальта и сульфид никеля в кислых растворах в осадок не выпадают. Сульфид кадмия выпадает в осадок только в слабокислой (лучше уксуснокислой) среде, а сульфид меди (II) только в присутствии соляной и серной кислот, но растворяется при нагревании в разбавленной азотной кислоте. Сульфид ртути (II) не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте и царской водке.

**(Сероводород H2S ядовит! Работать в вытяжном шкафу).**

*ОПЫТ* **1.** В 5 пробирок налейте по 3 капли раствора соли, содержащей катион Cu2+, Cd2+, Hg2+, Co2+либо Ni2+, добавьте по 3 капли раствора щелочи и перемешайте стеклянной палочкой. Обратите внимание на характер и цвет осадка. Затем добавьте в каждую пробирку по 8 капель хлороводородной кислоты, перемешайте стеклянной палочкой, обратите внимание на цвет и растворимость осадков. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций образования и растворения осадков.

*ОПЫТ* **2.** В 5 пробирок внесите по 3 капли раствора солей меди, ртути (II), кадмия, никеля и кобальта, добавьте сначала по 3 капли 25%-ного раствора аммиака, перемешайте стеклянной палочкой. Обратите внимание на цвет осадка. Затем добавьте в каждую пробирку по 6 капель концентрированного раствора аммиака, снова перемешайте стеклянной палочкой, кроме того добавьте в растворы, содержащие катионы Hg2+ и Co2+, несколько кристаллов хлорида аммония NH4Cl. Сравните цвет осадков с окраской растворов комплексных солей. Составьте уравнения образования и растворения осадков в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

*ОПЫТ* **3.** В 5 пробирок налейте по 3-4 капли раствора соответствующей соли и добавьте по 6-8 капель сероводородной воды. Для растворения осадков возьмите по 6-7 капель хлороводородной кислоты и внесите их в пробирку, тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Объясните наблюдаемые явления, составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения протекающих реакций.

*Частные реакции катиона Cu2+*

**1**. Водный раствор аммиака**,** взятый в некотором избытке, дает аммиакат меди, имеющий сине-фиолетовую окраску:

CuSO4 + 4NH4OH → Cu(NH3)4SO4 + 4H2O

*ОПЫТ.* В фарфоровую чашку поместите 4-5 капель раствора соли меди, осторожно выпарьте досуха на асбестированной сетке, охладите и на периферическую часть пятна нанесите каплю концентрированного раствора аммиака. Появление интенсивной сине-фиолетовой окраски говорит о присутствии катиона Cu2+. Эту реакцию удобно использовать для открытия катиона Cu2+ в присутствии катионов всех групп.

**2.** Тиосульфат натрия Na2S2O3, прибавленный к подкисленному раствору соли меди, обесцвечивает раствор, так как образуется комплексная соль. При нагревании полученного раствора образуется темно-бурый осадок сульфида меди Cu2S.

Реакция катиона Cu2+ может протекать с тиосульфатом натрия с образованием различных продуктов в зависимости от количества реагента. При избытке:

2CuSO4 + 2Na2S2O3 → Na2SO4 + Na2S4O6 + Cu2SO4

Cu2SO4 + Na2S2O3 → Na2SO4 + Cu2S2O3

Cu2S2O3 + Na2S2O3 → Na2Cu2(S2O3)2

Na2Cu2(S2O3)2 + H2SO4 → Na2SO4 + H2Cu2(S2O3)2

H2Cu2(S2O3)2 → H2SO4 + SO2↑ + S↓ + Cu2S↓

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

2CuSO4 + 4Na2S2O3 → 3Na2SO4 + Na2S4O6 + S↓ + Cu2S↓ + SO2↑

При эквивалентных соотношениях и недостатке реагента:

CuSO4 + Na2S2O3 → СuS2O3 + Na2SO4

СuS2O3 + H2O → CuS↓ + H2SO4

*ОПЫТ.* Налейте в пробирку 2-3 капли раствора сульфата меди, добавьте 4-5 капель воды, 2-3 капли раствора серной кислоты и бросьте 2-3 кристаллика тиосульфата натрия Na2S2O3. Перемешайте стеклянной палочкой и нагрейте. Образуется темно-бурый осадок сульфида меди (I) и серы.

Эта реакция может быть использована для отделения катиона Cu2+ от катиона Cd2+ (катион Cd2+ тиосульфатом натрия не осаждается) и для отделения катиона Cu2+ от катиона Hg2+. Сульфид меди CuS растворяется в разбавленной азотной кислоте, сульфид ртути HgS не растворяется. При добавлении к раствору соли меди тиосульфата натрия в избытке смесь сначала обесцвечивается вследствие образования комплексной соли, которая при нагревании разлагается с образованием сульфида меди Cu2S и серы.

Азотная кислота должна отсутствовать, она окисляет тиосульфат натрия до Na2SO4 и S.

**3**. Металлический алюминий, железо и цинк восстанавливают катион Cu2+ до свободного металла, имеющего вид красной губчатой массы:

Cu2+ + Zn → Cu + Zn2+

*ОПЫТ*. На обезжиренную и зачищенную металлическую пластинку (алюминиевую, железную или цинковую) нанесите каплю раствора соли меди, подкисленного серной кислотой. Через некоторое время появляется красноватое пятно меди.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию следует проводить в кислой среде (рН=1-2).
2. В присутствии азотной кислоты осаждение меди не происходит.

*Частные реакции катиона Hg2+*

**(Соли ртути ядовиты!)**

**1.** Сероводород и тиосульфат натрия Na2S2O3 в кислой среде с солями ртути (II) при нагревании дают черный осадок сульфида ртути (II) HgS, нерастворимый в разбавленной азотной кислоте:

HgCl2 + H2S → HgS↓ + 2HСl

**2**. Иодид калия образует с катионом Hg2+ красный осадок иодида ртути HgI2, растворимый в избытке реагента:

Hg(NO3)2 + 2KI → HgI2↓ + 2KNO3

Hg2+ + 2I- → HgI2

HgI2 + 2KI → K2HgI4

HgI2 + 2I- + 2K+ → K2HgI4

*ОПЫТ.* **а)** В пробирку налейте 4-5 капель раствора нитрата ртути (II) Hg(NO3)2 и осторожно опустите палочку, смоченную раствором иодида калия KI. Вокруг палочки образуется ярко-красное кольцо иодида ртути, которое быстро исчезает.

*ОПЫТ.* **б)** На полоску фильтровальной бумаги нанесите одну каплю разбавленного раствора иодида калия. Затем возьмите капиллярной пипеткой раствор соли ртути (II), коснитесь осторожно капилляром центра пятна и подержите 5-6 сек. Образуется красное пятно.

Этими реакциями можно определить катион Hg2+ в присутствии катионов всех аналитических групп, кроме катионов Ag2+ и Pb2+, которые предварительно удаляют из анализируемого раствора, добавляя смесь растворов хлорида калия и сульфата калия.

Условия проведения опыта:

1. Реакция протекает при рН<6.
2. Избыток иодида калия KI приводит к растворению осадка.
3. Катионы Ag2+ и Pb2+ и др., образующие с KI осадки, мешают проведению реакции, поэтому их предварительно необходимо удалить.

**3**. Хлорид олова SnCl2 восстанавливает Hg2+ до Hg22+, а затем до металлической ртути:

2HgCl2 + SnCl2 → Hg2Cl2↓ + SnCl4

Hg2Cl2 + SnCl2 → 2Hg↓ + SnCl4

*ОПЫТ.* На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю свежеприготовленного солянокислого раствора хлорида олова SnCl2 и в центр пятна поместите сначала каплю раствора нитрата серебра AgNO3, а затем каплю раствора соли ртути (II).

В присутствии катионов Hg2+ образуется черное пятно:

2Hg2+ + Sn2+ + Ag+ + 2Cl- → Sn4+ + Ag↓ + Hg2Cl2↓

Условия проведения опыта:

1. Реакцию проводят при рН<5.
2. При выполнении опыта необходимо использовать свежеприготовленный раствор хлорида олова SnCl2.
3. Сильные окислители мешают протеканию реакции.

**4**. Восстановление катиона Hg2+ до свободной ртути можно проводить металлической медью.

*ОПЫТ.* На медную пластинку нанесите каплю испытуемого раствора. Через 4-5 мин. на поверхности пластинки появляется черное пятно металлической ртути.

Условия проведения опыта:

1. Выполнению этой реакции мешают ионы Ag+, Bi3+, Hg22+ и Sb+3.
2. При наличии в испытуемом растворе Sb+3 и Bi3+ реакция может протекать в присутствии анилина.

*Частные реакции катиона Cd2+*

**1.** Сероводород в уксуснокислой среде с катионом Cd2+ дает желтый осадок сульфида кадмия:

H2S + CdCl2 → 2HCl + CdS↓

S2- + Cd2+ → CdS↓

Так как открытию катиона Cd2+ мешают другие катионы шестой группы, то реакцию проводят следующим образом.

*ОПЫТ.* В пробирку возьмите 3-4 капли раствора, содержащего катион Cd2+, добавьте 6 капель серной кислоты и 2-3 кристаллика тиосульфата натрия Na2S2O3 и нагрейте на водяной бане 2-3 мин. При этом сульфид ртути HgS и сульфид меди Cu2S выпадают в осадок. В растворе остаются катионы Co2+, Ni2+, Cd2+. Осадок отделите. В другую пробирку налейте 5-6 капель сероводородной воды и добавьте 2-3 капли фильтрата.

При наличии катиона Cd2+ сейчас же выпадает желтый осадок сульфида кадмия CdS. Проверьте его растворимость в соляной и уксусной кислотах.

Условия проведения опыта:

1. Реакцию образования сульфида кадмия проводят в уксуснокислой среде.
2. Окислители мешают осуществлению реакции.

**2.** Тиомочевина образует с солями кадмия легкорастворимые комплексные соли:

CdCl2 + 4CS(NH2)2 → Cd(CSN2H4)4Cl2

Комплексные соли кадмия легко разлагаются сероводородом даже при избытке тиомочевины. Комплексы других катионов устойчивы.

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 3-4 капли соли кадмия, добавьте 3-4 кристаллика тиомочевины, перемешайте палочкой, дайте постоять 2-3 мин. и затем добавьте 5-6 капель свежеприготовленной сероводородной воды.

В присутствии катиона Cd2+ выпадает желто-оранжевый осадок. Эта реакция позволяет открывать ионы Cd2+ в присутствии ионов Cu2+, которые дают прочный тиомочевинный комплекс.

*Частные реакции катиона Co2+*

Катион Co2+ имеет в водных растворах розово-фиолетовую окраску.

**1.** Роданид аммония (или калия) NH4SCN (KSCN) образует с катионом Co2+ комплексную соль:

СoCl2 + 4NH4SCN <=> (NH4)2Co(SCN)4 + 2NH4Cl

Co2+ + 4SCN- <=> Co(SCN)42-

Тетрароданокобальтат (II)аммония (NH4)2Co(SCN)4 имеет красивую сине-голубую окраску; ион Co(SCN)42- неустойчив и легко распадается в водных растворах. Но если к раствору прибавить амиловый спирт (или смесь его с эфиром) и взболтать, то это комплексное соединение переходит в смесь растворителей (оно более растворимо в них, чем в воде) и окрашивает спиртовой слой в синий цвет. При проведении данной реакции необходимо иметь в виду, что для уменьшения диссоциации иона Co(SCN)42- следует ввести избыток ионов SCN-:

Co(SCN)42- Co2+ + 4SCN-

*ОПЫТ.* В пробирку налейте 2-3 капли раствора соли кобальта (II), добавьте 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония, 5-6 капель смеси эфира с амиловым спиртом и взболтайте. Окрашивание верхнего слоя в ярко-синий цвет – признак присутствия катиона Co2+.

Открытию катиона Co2+ может мешать присутствие катионов Cu2+, Fe3+, Bi3+, поэтому ниже приводится способ, который позволяет открывать катион Co2+ в присутствии катионов всех аналитических групп.

*ОПЫТ.* На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю концентрированного раствора роданида аммония, а на полученное пятно - одну каплю испытуемого раствора, затем бумажку подержите в парах аммиака (над горлышком склянки с концентрированным раствором аммиака) и подсушите над пламенем горелки. Если имеется катион Co2+, то периферическая часть пятна окрашивается в интенсивно-синий цвет.

**2**. Тетрароданомеркурат (II) аммония (NH4)2Hg(SCN)4 при действии на катион Co2+ образует синий осадок комплексной соли CoHg(SCN)4. Выпадение осадка ускоряется в присутствии катиона цинка:

2(NH4)2Hg(SCN)4 + ZnSO4 + CoSO4 →

→ ZnHg(SCN)4 . CoHg(SCN)4↓ + 2(NH4)2SO4

Наличие катиона Cu2+ мешает проведению реакции, так как катион Cu2+ в присутствии катионов Zn2+ дает оливково-зеленый осадок, кроме того и другие катионы (Fe3+, Ni2+) отрицательно влияют на ход реакции.

*ОПЫТ.* В пробирку возьмите 2-3 капли тетрародано-(II) меркурата аммония, прибавьте 2 капли 2 н. раствора серной кислоты и прилейте 2 капли раствора сульфата цинка и 2 капли соли кобальта. Перемешайте стеклянной палочкой, при наличии катиона Co2+ выпадает осадок сине-голубого цвета. Опишите условия проведения реакции.

*Частные реакции катиона Ni2+*

В водных растворах соли никеля имеют зеленую окраску.

**1.** Диметилглиоксим (реактив Чугаева) в аммиачной среде дает с катионом Ni2+ осадок внутрикомплексной соли:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| NiSO4 + 2NH4OH + 2 |  | ⇔ |
|  | + 2NH4+ |  |

*ОПЫТ***.** В пробирку внесите 4 капли соли никеля, добавьте 1-2 капли раствора перекиси водорода (окисление Fe2+ в Fe3+) и 5-6 капель концентрированного раствора аммиака; осадок, если он не растворился, отфильтруйте.

Одну каплю фильтрата поместите на фарфоровую пластинку (или фарфоровую чашку) и добавьте каплю диметилглиоксима.

Если присутствует катион Ni2+, то раствор окрашивается в интенсивный розовый цвет, а затем образуется красный осадок.

Условия проведения опыта:

1. Реакция протекает при рН=6-9 (аммиачная среда).
2. При наличии Fe2+ его предварительно окисляют перекисью водорода до Fe3+.
3. Ионы Cu2+ и Co2+ мешают проведению определения и должны быть удалены, так как они образуют с диметилглиоксимом окрашенные соединения.

*ОПЫТ.* На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора гидрофосфата натрия Na2HPO4, затем в центр пятна – каплю испытуемого раствора (при наличии в растворе катиона Ni2+ прибавьте каплю перекиси водорода), после этого добавьте еще каплю гидрофосфата натрия и каплю диметилглиоксима. В присутствии катиона Ni2+ все пятно или его периферическая часть окрашивается в розово-красный цвет.

Проделав реакции открытия катионов Co2+ и Ni2+, как указано в тексте, напишите уравнения реакций и дайте объяснение.

*Ход анализа смеси катионов дробным методом*

Катионы этой группы легко могут быть определены частными реакциями из отдельных проб.

*Открытие катиона Cu2***+** целесообразно проводить действием концентрированного раствора аммиака.

В том случае, если окраска получается недостаточно характерной для катиона Cu2**+**, можно провести проверку. Для этого возьмите 3-4 капли исследуемого раствора, прибавьте 2 капли раствора гидроксида натрия и образовавшийся осадок нагрейте на водяной бане 5 мин. (в присутствии катиона Cu2+ осадок приобретает черный цвет вследствие образования CuO).

Затем добавьте избыток (6 капель) раствора хлорида аммония NH4Cl, перемешайте палочкой, отцентрифугируйте. Центрифугат отделите, а осадок обработайте 3-4 каплями азотной кислоты. К полученному раствору прилейте 8-10 капель концентрированного раствора гидроксида аммония. В присутствии катиона Cu2+ раствор окрашивается в лазурно-синий цвет.

*Открытие катионов Hg2+* производится из общего раствора, содержащего катионы шестой группы, иодидом калия или восстановлением хлоридом олова SnCl2 до металлической ртути или на медной пластинке.

*Открытие катиона Cd2+* удобно и надежно производить с сероводородной водой или с тиосульфатом натрия.

*Открытие катионов Сo2+*проводится роданидом аммония NH4SCN.

*Открытие катионов Ni2+* проводится реакцией Чугаева с диметилглиоксимом.

*Ход анализа систематическим методом*

В основу хода анализа смеси катионов шестой группы положено взаимодействие их с раствором аммиака и тиосульфатом натрия (табл. 5).

Таблица 5

**Схема систематического хода анализа смеси катионов шестой группы**

|  |  |
| --- | --- |
| 1. К исследуемой смеси катионов шестой группы приливают 3 н. раствор NH4OH, нагревают 2–3 мин., охлаждают и центрифугируют. | |
| 2. Осадок (I) CoOHCl, HgNH2Cl обрабатывают 2 н. раствором H2SO4 и центрифугируют. | 3. Центрифугат (I): аммиакаты Сu(NH3)42+, Ni(NH3)62+, Сd(NH3)42+ нейтрализуют 2 н. раствором H2SO4 до кислой реакции, добавляют 2 кристаллика Na2S2O3, нагревают и центрифугируют. |
| 4. Осадок (II) HgNH2Cl растворяют в концентрированной HNO3 и определяют частными реакциями Hg2+ с KI или медью. | 5. Центрифугат (II) CoSO4: Co2+ открывают с NH4SCN в виде (NH4)2Co(SCN)4. |
| 6. Осадок (III) CuS растворяют в 2 н. растворе HNO3 и определяют Cu2+ с NH4OH. | 7. Центрифугат (III) Ni2+ и Cd2+. Ni2+ открывают, прибавляя NH4OH и реактив Чугаева. Cd2+ открывают с Na2S2O3 или H2S. |

В пробирку налейте 10-12 капель испытуемого раствора, добавьте 20 капель 3 н. раствора аммиака, перемешайте стеклянной палочкой, нагрейте 2-3 мин. и центрифугируйте. В осадок (I) выпадают основная соль кобальта CoOHCl и хлорид меркураммония HgNH2Cl. Центрифугат (I) может содержать аммиакаты состава:

Cd(NH3)4Cl2, Cu(NH3)4Cl2, Ni(NH3)6Cl2

К осадку (I) основной соли кобальта CoOHCl и хлорида меркураммония HgNH2Cl прибавьте 5-6 капель разбавленной серной кислоты и тщательно перемешайте палочкой, при этом CoOHCl растворяется, а хлорид меркураммония HgNH2Cl остается в осадке. Осадок (II) отделите центрифугированием. В центрифугате (II) определите катион Co2+ с роданидом аммония, а осадок растворите, добавив 5 капель азотной кислоты. К полученному раствору добавьте 6-8 капель дистиллированной воды, перемешайте и в полученном растворе откройте катион Hg2+ частными реакциями.

*Отделение и определение катиона Cu2+.* Из центрифугата (I) возьмите 10 капель раствора и перенесите в пробирку, добавьте по каплям серную кислоту (все время перемешивая палочкой) до кислой реакции на лакмус, после этого добавьте еще 1-2 капли серной кислоты, 2-3 кристаллика тиосульфата натрия, нагрейте на водяной бане 3-4 мин. Катион Cu2+ выпадает в осадок в виде сульфида CuS, катионы Ni2+ и Cd2+ остаются в растворе. Осадок отделите центрифугированием, а сульфид меди растворите в горячей разбавленной азотной кислоте (для чего возьмите 4-5 капель кислоты). Из полученного раствора катион Cu2+ определяют частными реакциями. Центрифугат, который может содержать катионы Ni2+ и Cd2+, делят на две части. В первой открывают катион Cd2+, а во второй части – катион Ni2+.

*Вопросы*

1. Какое свойство катионов VI группы позволяет выделить их в отдельную аналитическую группу?
2. Почему аминокомплекс Co (II) образуется лишь при большом избытке аммиака?
3. Что произойдет при подкислении аминокомплекса Cu (II)? Как при этом изменится окраска раствора?
4. Каковы условия образования комплекса Co(NCS)42-?
5. Как можно растворить осадки Fe(OH)3, Mg(OH)2, Cd(OH)2, MnO(OH)2?

**Лабораторная работа №8**

*Анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой групп*

***Ход анализа катионов дробным методом***

При исследовании смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп целесообразно применять дробный ход анализа, так как каждый из них может быть обнаружен из отдельных проб в присутствии остальных катионов.

*Катион Fe2*+ можно открыть раствором K3Fe(CN)6 в кислой среде или α-,α′-дипиридилом. На полоску фильтровальной бумаги поместите 1-2 капли анализируемого раствора, 1–2 капли 0,1 н. раствора соляной кислоты и 1-2 капли α-,α′-дипиридила. При наличии катиона Fe2+ бумага окрашивается в красный цвет.

*Катион Fe3+* можно обнаружить действием гексацианоферрата (II) калия K4Fe(CN)6.

*Катион Al3+*открывают реакцией с ализарином или при помощи алюминона.

**а)** На полоску фильтровальной бумаги поместите 1-2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия K4Fe(CN)6, слегка подсушите в токе теплого воздуха (над горелкой) и добавьте 1-2 капли испытуемого раствора. Затем добавьте 1-2 капли 0,1%-ного раствора ализарина и обработайте бумажку парами аммиака. Пятно на бумаге окрашивается в фиолетовый цвет, его смачивают каплей 1 н. раствора уксусной кислоты и высушивают. При наличии катиона Al3+ появляется красное пятно.

**б)** В пробирку возьмите 3-4 капли анализируемого раствора, добавьте 3-4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и 2-4 капли 0,1%-ного раствора алюминона. Пробирку поместите в водяную баню, нагрейте, хорошо перемешайте и добавьте по каплям 2 н. раствор аммиака, а затем внесите 2-3 капли 2 н. раствора карбоната аммония. При наличии катиона Al3+ раствор окрашивается в красный цвет или появляется осадок.

*Катионы Cr3+* открывают окислением их до H2CrO6. В пробирку поместите 3-4 капли исследуемого раствора, прилейте 5-7 капель 2 н. раствора гидроксида калия и 3-4 капли 3%-ного раствора перекиси водорода и нагрейте на водяной бане, пока зеленая окраска не перейдет в желтую.

Половину раствора перенесите в другую пробирку, охладите, добавьте 2 н. раствор азотной кислоты до кислой реакции на лакмус, снова добавьте 2 капли перекиси водорода H2O2, 5 капель изоамилового спирта или эфира и взболтайте. Образование синего кольца на поверхности смеси говорит о наличии катиона Cr3+.

*Катион Zn2+* открывают при помощи дитизона. В фарфоровую чашку налейте 2-3 капли испытуемого раствора, 1 мл смеси (0,5 мл 2 н. раствора уксусной кислоты и 0,5 мл 2 н. раствора уксуснокислого натрия), 4-5 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и прибавьте 1 мл раствора дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде, снова перемешайте. При наличии катиона Zn2+ слой растворителя приобретает красную окраску.

*Катион Mn2+* определяют реакцией окисления до иона MnO4-.

*Катион Mg2+* удобно открывать при помощи магнезона (I) или магнезона (II), а также микрокристаллоскопической реакцией гидрофосфата натрия Na2HPO4. При обнаружении катиона Mg2+ магнезоном (I) или магнезоном (II) поступают следующим образом: на предметное стекло нанесите 2–3 капли анализируемого раствора и одну каплю реактива. При наличии катиона Mg2+ появляется осадок или посинение раствора. Если смесь окрашивается в желтый цвет, то следует добавить 2-3 капли 2 н. раствора гидроксида натрия.

*Определение Sb+3 и Sb+5.* К 2-3 каплям раствора прибавьте 10 капель воды, перемешайте и наблюдайте продукты реакции гидролиза. Образование осадка указывает на наличие ионов Sb+3, Sb+5.

*Определение Sn(Sn+4)* при наличии сурьмы Sb+3 проводят в присутствии анилина.

*ОПЫТ.* На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора нитрата висмута Bi(NO3)3, высушите, нанесите каплю исследуемого раствора и затем одну каплю анилина C6H5NH2.

При наличии в растворе катиона Sn2+ через некоторое время на бумаге появляется темное пятно. Открытие катиона Sn2+ с анилином можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

*Определение катионов Bi3+.* При отсутствии в растворе ионов Sb+3 и Hg2+ катион Bi3+ легко открывается свежеприготовленным раствором хлорида олова SnCl2 в щелочной среде. В присутствии ионов Sb+3 и Hg2+ катион Bi3+ можно обнаружить так: в пробирку поместите 6 капель анализируемого раствора, добавьте 5-7 капель 2 н. раствора серной кислоты, бросьте 2-3 кристаллика тиосульфата натрия, нагрейте на кипящей водяной бане 4-5 мин. Осадок обработайте 10 каплями разбавленной азотной кислоты и снова центрифугируйте. В центрифугате определите катион Bi3+ любой частной реакцией.

*Катион Co2+*легко обнаруживается капельным методом на фильтровальной бумаге концентрированным раствором роданида аммония NH4SCN.

*Катион Ni2+* можно обнаружить реакцией Чугаева.

*Открытие катиона Cd2+.* В пробирку налейте 2-3 капли испытуемого раствора, добавьте 3-4 капли 2 н. раствора серной кислоты, добавьте 1-2 кристаллика тиосульфата натрия Na2S2O3, подержите 5 мин. на кипящей водяной бане и отцентрифугируйте. Затем на полоску фильтровальной бумаги нанесите 2-3 капли центрифугата и держите над склянкой с сероводородной водой. Появление желтого окрашивания говорит о наличии катиона Cd2+.

*Катион Cu2+* открывают действием раствора аммиака.

*Катион Hg2+* можно обнаружить реакцией с иодидом калия KI или с хлоридом олова SnCl2 в присутствии анилина C6H5NH2.

***Ход анализа систематическим методом***

Прежде, чем приступить к анализу, необходимо обратить внимание на цвет раствора и на характер осадка, так как это дает возможность правильно решать вопросы о наличии того или иного катиона.

**1**. Предварительно из отдельных порций открывают катионы Fe2+, Fe3+ и ион Sb+3.

**2**. Если анализируемый раствор содержит осадок, то раствор размешайте, возьмите 35-40 капель смеси в коническую пробирку, добавьте 8 капель 2 н. раствора азотной кислоты, перемешайте стеклянной палочкой и нагрейте 4-5 мин. на водяной бане. Если осадок не черного цвета, то его отфильтруйте, промойте на фильтре или в пробирке разбавленной азотной кислотой и затем внесите на фильтр несколько капель сероводородной воды. При наличии ионов Sb+3 осадок окрашивается в оранжево-красный цвет.

Если после нагревания осадок становится черным или темно-серым, то можно предположить, что присутствуют, кроме Sb3+, восстановленные висмут и ртуть. Тогда осадок перенесите в фарфоровую чашечку, растворите в 4-6 каплях концентрированной азотной кислоты, разбавьте 5-7 каплями дистиллированной воды и откройте ионы Sb+3, Sb5+, Hg2+, Bi3+.

*Таблица 6*

**Схема систематического хода анализа катионов**

**четвертой, пятой и шестой аналитических групп**

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Открывают из отдельных проб Fe2+, Fe3+ , Sb+3. | |
| 2. К смеси катионов четвертой-шестой групп добавляют NaOH до щелочной реакции (рН=10-12), раствор H2O2 и центрифугируют. | |
| 3. Осадок (I) гидроксидов катионов пятой и шестой групп растворяют в HNO3 при нагревании, добавляют раствор NH4OH и NH4Cl, перемешивают, нагревают и центрифугируют. | 4. Центрифугат (I), содержащий CrO42-, AsO43-, Zn(OH)42-, Al(OH)4-, Sn(OH)62- нейтрализуют соляной кислотой (рН=5-6) и открывают в нем катионы IV аналитической группы. |
| 5. Осадок (II) гидроксидов катионов пятой аналитической группы растворяют в разбавленной азотной кислоте для переведения Fe3+ в раствор. Fe3+ открывают характерными реакциями. Осадок MnO2 растворяют в соляной или серной кислоте и в полученном растворе открывают катионы Mn2+ персульфатом аммония (NH4)2S2O8 (окисление Mn2+ до MnO4-). Реакцию проводят при нагревании, добавив каплю раствора AgNO3. | 6. Центрифугат (II): смесь катионов шестой группы в виде аммиакатов и Mg2+. Mg2+ открывают из отдельной пробы. Остальной раствор нейтрализуют HСl до рН=3-4 и определяют катионы шестой группы. |

**3.** В том случае, когда осадок растворяется полностью в разбавленной азотной кислоте, приступают к отделению четвертой группы катионов без предварительных испытаний.

К раствору, содержащему смесь катионов четвертой, пятой и шестой групп, добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до щелочной реакции (рН=9-10) 5-6 капель перекиси водорода, Затем прилейте еще небольшой избыток раствора гидроксида натрия (рН=10-12), нагрейте на водяной бане 2-3 мин. и центрифугируйте (фильтруйте). При этом в осадке (I) остаются катионы пятой и шестой групп в виде гидроксидов, а катионы четвертой группы переходят в раствор (центрифугат или фильтрат I).

**4.** Для разделения катионов пятой и шестой групп осадок (I), оставшийся после отделения катионов четвертой группы, растворяют в азотной кислоте. Затем нагревают, добавляют в избытке 25%-ный раствор аммиака и несколько кристаллов хлорида аммония, перемешивают стеклянной палочкой, снова нагревают на водяной бане и центрифугируют (фильтруют). В осадке (II) остаются гидроксиды катионов пятой группы. С этим осадком поступают, как указано в таблице.

**5**. Центрифугат, содержащий катионы четвертой группы, нейтрализуют соляной кислотой (рН=5-6) и открывают в нем катионы IV аналитической группы.

**6.** Центрифугат (II), содержащий смесь катионов шестой группы в виде аммиакатов и катионов магния, делят на две части. В отдельной пробе открывают катион магния Mg2+. Остальной раствор нейтрализуют соляной кислотой до рН=3-4 и определяют катионы шестой группы.

**Лабораторная работа №9**

*Анализ смеси катионов всех шести групп*

***Предварительные испытания*.** При анализе смеси катионов всех аналитических групп прежде всего необходимо обратить внимание на окраску и реакцию раствора. Отсутствие окраски дает возможность предположить, что в растворе нет катионов Cr3+, Fe3+, Cu2+, Co2+, Ni2+. Нейтральная реакция раствора показывает, что катионы Sn2+, Sn+4, Bi3+, Hg2+ отсутствуют. Затем в отдельных пробах раствора проводят реакции с серной и соляной кислотами, а также с хлоридом олова.

Если при прибавлении к отдельной пробе исследуемого раствора серной кислоты осадка не образуется, то в растворе отсутствуют катионы Pb2+, Sr2+, Ba2+ и, вероятно, катион Ca2+. Если не выпадает осадок при пробе с соляной кислотой, то можно сделать вывод, что катионов Ag+, Hg2+ и возможно, катиона Pb2+ нет. Если же при прибавлении к отдельной порции раствора гидроксида натрия и хлорида олова SnCl2 не появляется черный осадок, то это является основанием предположить, что катионы Bi3+, Hg2+, Hg22+ отсутствуют. Испытуемый раствор может быть с осадком и без него. Анализ смеси катионов всех шести групп можно проводить с отделением осадка или без отделения последнего.

***Анализ смеси катионов всех шести групп с отделением осадка***

Отделите осадок и анализируйте раздельно осадок и раствор. Для этого возьмите 2–3 мл полученной для исследования смеси (часть анализируемого продукта оставьте для повторения определения), осадок предварительно взмутите и центрифугируйте (отфильтруйте).

*Открытие катионов Pb2+.* Осадок промойте 6–8 каплями горячей дистиллированной воды, отцентрифугируйте и прилейте иодид калия KI.

*Открытие ионов Sb3+.* Осадок после отделения Pb2+ промойте соляной кислотой (возьмите 8-10 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты). Центрифугат пипеткой перенесите в другую пробирку и разбавьте пятью объемами воды. Если в данном случае образуется осадок, то его отцентрифугируйте и обработайте 2 каплями сероводородной воды. При наличии катиона Sb3+ появляется оранжевое окрашивание.

*Обнаружение катионов Ag+ и Hg22+.* После удаления хлорида свинца и гидроксида сурьмы катионы Ag+ и Hg22+ откройте известными реакциями.

*Открытие катионов Ba2+, Sr2+, Ca2+ и Pb2+.* Эти катионы обнаружьте в осадке после отделения катионов Ag+ и Hg22+, для чего осадок после обработки раствором аммиака промойте дистиллированной водой (два раза по 4-5 капель воды). После этого осадок несколько раз обработайте горячим 30%-ным раствором ацетата аммония до полного удаления катиона Pb2+ и хлоридмеркураммония. Отделив катионы второй группы и катион Pb2+, осадок исследуйте.

В растворе (центрифугат после отделения осадка) откройте Ca2+ и катионы I аналитической группы.

***Анализ смеси без отделения осадка***

Раствор с осадком тщательно взболтайте и часть смеси (2-3 мл) исследуйте, а другую сохраните для контрольных определений. Проведите предварительные испытания из отдельных порций капельным методом: на катион Fe2+ с гексацианоферратом (III) калия в кислой среде, на катион Fe3+ с гексацианоферратом (II) калия в кислой среде и на катион NH4+ нагреванием с гидроксидом натрия.

После предварительных испытаний к 2 мл смеси добавьте 6-7 капель 2 н. раствора азотной кислоты, перемешайте, нагрейте на водяной бане, охладите, добавьте 5 капель концентрированной хлороводородной кислоты, дайте постоять 2-3 мин. и центрифугируйте. В осадке могут быть катионы второй и третьей групп в виде солей PbCl2, PbSO4, AgCl, Hg2Cl2, BaSO4, SrSO4, CaSO4.

В центрифугате могут находиться катионы всех шести групп. Осадок анализируйте.

***Анализ смеси без осадка***

*Предварительное определение катионов Fe2+, Fe3+ и NH4+* проводят из отдельных проб.

*Отделение и открытие катионов Pb2+, Ag+ и Hg22+* проводят так же, как при анализе смеси катионов первых трех групп. В состав центрифугата (I) будут входить катионы первой, третьей, четвертой, пятой и шестой групп.

*Выделение и обнаружение катионов третьей группы.* Центрифугат после отделения хлоридов PbCl2, Hg2Cl2 и AgCl обрабатывают 8-10 каплями 2 н. раствора серной кислоты, нагревают 4-5 мин., дают постоять и в дальнейшем исследуют.

*Открытие катионов первой группы NH4+, K+, Na+.*

Возьмите 1 мл центрифугата (после отделения катионов третьей группы), нейтрализуйте его до слабощелочной реакции концентрированным раствором аммиака, добавьте 5-6 капель карбоната аммония.

Перемешайте смесь, осадок отделите центрифугированием. Раствор упарьте досуха на сетке и прокалите до полного удаления следов катиона NH4+ (проба с реактивом Несслера). Полученный после прокаливания осадок растворите в 5-6 каплях дистиллированной воды и определите катион K**+** и катион Na**+.**

*Выделение и открытие катионов четвертой, пятой и шестой групп.*

Центрифугат после отделения катионов третьей группы нейтрализуйте гидроксидом натрия до щелочной реакции на лакмус, наполовину упарьте и анализируйте как смесь катионов IV, V и VI аналитических групп. Кроме того, смесь катионов четвертой, пятой и шестой групп, как это было указано выше, можно исследовать дробным методом.

Особой тщательности и вдумчивости при выполнении работы требует открытие катионов Sb3+, Sb+5 и Mg2+.

**Глава 2. АНАЛИЗ АНИОНОВ И СУХОГО ВЕЩЕСТВА**

Общепринятой классификации анионов не существует. Разными авторами предложены различные системы их классификации. Наиболее часто применяется классификация, по которой все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости их бариевых и серебряных солей.

В данном случае групповыми реагентами являются растворимые соли бария и серебра.

*Таблица 7*

**Классификация анионов**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Группа | Анионы | Групповой реагент | Характеристика группы |
| 1 | SO42-, SO32-, CO32-, PO43-, SiO32- | Хлорид бария BaCl2 в нейтральном или слабощелочном растворе | Соли бария практически нерастворимы в воде |
| 2 | Cl-, Br-, I-, S2- | Нитрат серебра AgNO3 в присутствии HNO3 | Соли серебра практически нерастворимы и в разбавленной азотной кислоте |
| 3 | NO3-, NO2-, CH3COO- | Группового реагента нет | Соли бария и серебра растворимы в воде |

**Лабораторная работа 1**

*Реакции и ход анализа смеси анионов первой группы*

К первой аналитической группе анионов относятся сульфат-ион SO42-, сульфит-ион SO32-, карбонат-ион CO32-, фосфат-ион PO43-, силикат-ион SiO22-.

Эти анионы образуют с катионом Ba2+ соли, мало растворимые в воде, но, за исключением сульфата бария, хорошо растворимые в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому выделить анионы этой группы в виде осадка групповым реагентом – хлоридом бария BaCl2 – можно только в нейтральной или слабощелочной среде. Анионы первой группы образуют с катионами серебра Ag+ соли, растворимые в разбавленной азотной кислоте, а сульфат серебра Ag2SO4 растворим даже в воде.

*Частные реакции сульфат- аниона SO42-*

**1. Хлорид бария BaCl2**образует с анионом SO42- белый осадок BaSO4:

BaCl2 + H2SO4 → BaSO4 ↓ + 2HCl

Ba2+ + SO42- → BaSO4

**2. Нитрат серебра AgNO3** при взаимодействии с анионом SO42- в концентрированных растворах образует белый осадок сульфата серебра Ag2SO4, растворимый в азотной кислоте:

Na2SO4 + 2AgNO3 → Ag2SO4↓ + 2NaNO3

SO42- + 2Ag+ → Ag2SO4

*ОПЫТ.* Налейте в две пробирки по 3-4 капли раствора сульфата натрия Na2SO4 и добавьте в первую 2-3 капли раствора хлорида бария, а во вторую – 3-4 капли раствора нитрата серебра. Обратите внимание на характер осадков и проверьте их растворимость.

Условия проведения опыта**.**

1. Реакцию образования BaSO4 можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах (рН ≤ 7).

2. Осадок Ag2SO4 будет выпадать только из концентрированных растворов (растворимость Ag2SO4 = 2,6 ⋅ 10-2 моль/л).

*Частные реакции сульфит-аниона SO32*-

**1. Иодная или бромная вода** при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:

SO32- + I2 + H2O → SO42- + 2I- + 2H+

*ОПЫТ.* Налейте в пробирку 4-5 капель раствора сульфита натрия, добавьте 5 капель раствора серной кислоты и 2-3 капли раствора иода. Раствор иода обесцвечивается.

Условия проведения опыта.

1. Реакцию можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах. Она протекает полнее при рН < 7.

2. Ионы-восстановители и ионы-окислители мешают проведению реакции.

**2. Хлорид бария BaCl2** образует с анионом SO32- белый осадок сульфита бария BaSO3, растворимый в кислотах:

BaCl2 + Na2SO3 → BaSO3↓ + 2NaCl

Ba2+ + SO32- → BaSO3

**3. Нитрат серебра AgNO3** образует с анионом SO32- белый осадок сульфита серебра Ag2SO3, растворимый в азотной кислоте:

2AgNО3 + Na2SO3 → Ag2SO3 + 2NaNO3

2Ag+ + SO32- → Ag2SO3

Кислоты разлагают все сульфиты с выделением диоксида серы:

BaSO3 + 2HCl → BaCl2 + H2O + SO2↑

Для обнаружения оксида серы (IV) используется его способность обесцвечивать растворы иода или перманганата калия:

SO2 + I2 + 2H2O → 4H+ + SO42- + 2I-

5SO2 + 2KMnO4 + 2H2O → 2KHSO4 + 2MnSO4 + H2SO4

*ОПЫТ.* В пробирку налейте несколько капель раствора сульфита натрия Na2SO3 и 2-3 капли соляной кислоты. В ушко нихромовой проволоки, вставленной в пробирку, поместите каплю разбавленного раствора иода, окрашенного крахмалом в синий цвет, пробирку закройте пробкой, которая имеет прорез, и нагрейте содержимое. При этом капля через некоторое время обесцвечивается. Открытию аниона SO32- таким способом мешает анион S2-, так как при действии кислот на сульфиды выделяется сероводород H2S, который тоже обесцвечивает растворы иода и перманганата калия KMnO4.

Условия проведения опыта.

1. Раствор сульфита натрия должен быть достаточно концентрированным (10-15%) и свежеприготовленным.

2. Обнаружению сульфит-иона мешает наличие восстановителей.

**4. Сульфит-ион можно восстановить до сероводорода.**

*ОПЫТ.* К раствору сульфита натрия Na2SO3 прибавьте избыток 2 н. раствора соляной кислоты и кусочек металлического цинка. При этом выделяется сероводород, который узнается по запаху, по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца:

Na2SO3 + 2HCl → 2NaCl + H2O + SO2↑

3Zn + 6HCl + SO2 → 3ZnCl2 + 2H2O + H2S↑

H2S + Pb(CH3COO)2 → PbS↓ + 2CH3COOH

Условия проведения опыта.

1. Реакция протекает при рН=4.

2. Испытуемый раствор не должен содержать других восстановителей.

3. Для проведения опыта может быть использован только химически чистый цинк.

**5. Обесцвечивание красителя**. Сульфиты обладают способностью обесцвечивать некоторые красители, что может быть использовано для обнаружения аниона SO32-.

*ОПЫТ.* Поместите каплю фуксина в углубление капельной пластинки и туда же прибавьте каплю нейтрального исследуемого раствора. В присутствии аниона SO32- происходит обесцвечивание раствора.

Условия проведения опыта.

1. Реакцию проводят при рН=7-8.

2. Кислые растворы предварительно нейтрализуют дикарбонатом натрия NaHCO3.

3. Анион S2- мешает обнаружению SO32-, так как тоже обесцвечивает указанный краситель.

*Частные реакции карбонат-аниона CO32-*

**1. Хлорид бария BaCl2** осаждает анион CO32-, образуется белый осадок карбоната бария, растворимый в кислотах (кроме серной кислоты):

BaCl2 + Na2CO3 → 2NaCl + BaCO3↓

Ba2+ + CO32- → BaCO3

**2. Нитрат серебра AgNO3** образует с анионом CO32- белый осадок, растворимый в кислотах (кроме HСl).

**3. Кислоты разлагают соли угольной кислоты** с выделением диоксида углерода (IV):

Na2CO3 + 2HCl → 2NaCl + H2CO3

H2CO3 → H2O+ CO2↑

Оксид углерода можно обнаружить известковой водой (насыщенный раствор Ca(OH)2):

Ca(OH)2 + CO2 → CaCO3↓ + H2O

*ОПЫТ.* В пробирку поместите 5-8 капель исследуемого раствора и добавьте такой же объем 2 н. соляной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ пропустите через известковую воду. Наблюдайте помутнение известковой воды. Следует иметь в виду, что помутнение скоро может исчезнуть вследствие образования кислой соли:

CaCO3 + CO2 + H2O → Ca(HCO3)2

Условия проведения опыта.

1. Реакцию следует проводить при рН<7.

2. Известковая вода должна быть свежеприготовленной и прозрачной.

3. Анионы SO32- мешают проведению данной реакции.

**Обнаружение аниона CO32- в присутствии аниона SO32-.** Анионы SO32- мешают обнаружению анионов CO32-, так как выделяющийся при действии кислот диоксид серы может дать с известковой водой Ca(OH)2 белый осадок сульфита кальция. Поэтому, обнаружив анион SO32- необходимо его окислить в анион SO42-. Для этого перед обнаружением аниона CO32- нужно добавить 4-6 капель пероксида водорода и далее открывать анион CO32-.

*Частные реакции фосфат-иона PO43*-

**1. Хлорид бария** образует с анионом PO43- белый осадок гидрофосфата бария BaHPO4, растворимый в кислотах (кроме H2SO4):

BaCl2 + Na2HPO4 →BaHPO4↓ + 2NaCl

Ba2+ + HPO42- → BaHPO4

**2. Нитрат серебра AgNO3** с анионами PO43- дает желтый осадок фосфата серебра Ag3PO4, растворимый в азотной кислоте:

3AgNO3 + Na2HPO4 → Ag3PO4↓ + HNO3 + 2NaNO3

3Ag+ + PO43- → Ag3PO4

**3. Магнезиальная смесь** (смесь MgCl2, NH4OH и NH4Cl) с анионами PO43- образует белый кристаллический осадок:

Na2HPO4 + NH4OH + MgCl2 → MgNH4PO4↓ + 2NaCl + H2O

HPO42- + NH4OH + Mg2+ → MgNH4PO4 + H2O

*ОПЫТ.* К 5-6 каплям хлорида магния прибавьте несколько капель раствора аммиака, образовавшийся осадок гидроксида магния растворите, добавляя хлорид аммония, а затем прибавьте несколько капель раствора гидрофосфата натрия Na2HPO4. Образующийся белый осадок магний-аммоний фосфата MgNH4PO4 укажет на присутствие анионов PO43-.

Условия проведения опыта.

Избегать избытка хлорида аммония, который может вызвать образование комплексных ионов.

**4. Молибденовая жидкость** (раствор молибдата аммония (NH4)2MoO4 в азотной кислоте) образует с анионами PO43- желтый кристаллический осадок 12-молибдофосфата аммония:

PO43- + 3NH4+ + 12MoO42- + 24H+ → (NH4)3P(Mo3O10)4↓ + 12H2O

*ОПЫТ.* Поместите в пробирку 8 капель раствора молибдата аммония (NH4)2MoO4 и 8 капель концентрированной азотной кислоты. К смеси прибавьте 2-3 капли раствора фосфата натрия, перемешайте стеклянной палочкой и слегка нагрейте до 40-50°С на водяной бане. Обратите внимание на характер и цвет осадка. Анионы SO32-, S2- и др. восстанавливают шестивалентный молибден MoO42- до молибденовой сини (смесь соединений молибдена различных степеней окисления). Поэтому раствор окрашивается в синий цвет. Для удаления восстановителей необходимо прокипятить 2-3 капли раствора с 1-2 каплями концентрированной азотной кислоты, после чего провести реакцию открытия анионов PO43-.

Условия проведения опыта.

1. Реакцию проводят при рН ≤ 1.

2. Умеренное нагревание способствует образованию осадка.

3. Анионы-восстановители и HСl мешают проведению реакции.

*Частные реакции силикат-иона SiO32-*

**1. Хлорид бария BaCl2** образует с анионами SiO32- белый осадок силиката бария BaSiO3:

BaCl2 + Na2SiO3 → BaSiO3↓ + 2NaCl

Ba2+ + SiO32- → BaSiO3

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

2HCl + Na2SiO3 → H2SiO3↓ + 2NaCl

2H+ + SiO32- → H2SiO3

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

**3. Соли аммония** при действии на анион SiO32- выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту. Гидролиз усиливается в результате связывания образующихся ионов OH- ионами NH4+. Если осадок на холоде не появляется, то раствор нагрейте:

SiO32- + 2H2O <=> H2SiO3 + 2OH-

2OH- + 2NH4+ <=> 2NH4OH

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

SiO32- + 2H2O + 2NH4+ <=> H2SiO3↓ + 2NH4OH

*ОПЫТ.* Налейте в пробирку 4-5 капель силиката натрия H2SiO3, добавьте 4-5 капель дистиллированной воды, бросьте 2-3 кристаллика хлорида аммония NH4Cl и нагрейте. При этом образуется студенистый осадок кремниевой кислоты.

Условия проведения опыта.

1. Реакция протекает при избытке хлорида аммония NH4Cl.

2. Нагревание способствует процессу гидролиза и ускоряет выделение осадка.

**К о н т р о л ь н а я з а д а ч а**

*Анализ смеси анионов первой группы*

*Ход анализа*

Вначале исследуют раствор на присутствие анионов первой группы действием группового реагента. Для чего в пробирку к 3–5 каплям нейтрального или слабощелочного раствора прибавляют 5–7 капель 0,5 н. раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов первой группы.

**Обнаружение сульфат-ионов SО42-**. К 4-5 каплям анализируемого раствора прибавьте 6-8 капель 2 н. раствора азотной кислоты и 3-4 капли 2 н. раствора хлорида бария. Образование осадка говорит о присутствии сульфат-иона.

**Обнаружение сульфит-ионов SO32-**. В склянку прибора прилейте 4-5 капель анализируемого раствора, добавьте 2-3 капли раствора хлороводородной кислоты. В ушко нихромовой проволоки поместите каплю разбавленного раствора иода (подкрашенного крахмалом в синий цвет). Склянку закройте пробкой, имеющей небольшую прорезь, и слегка нагрейте. При наличии сульфит-иона синяя капля через некоторое время обесцвечивается.

**Обнаружение карбонат-иона CO32-.** Если в анализируемом растворе обнаружен сульфит-ион SO32**-,** то его необходимо окислить в сульфат-ион SO42-, прибавив к раствору 4-5 капель пероксида водорода (8-10 %) и осторожно нагрев на водяной бане. После этого приступайте к обнаружению карбонат-иона, для чего в пробирку прибавьте 6-8 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты HСl и выделяющийся газ CO2 пропустите через известковую воду. Помутнение последней в пипетке прибора укажет на присутствие карбонат-иона CO32-.

**Обнаружение силикат-иона SiO32-**. Возьмите пробирку и налейте 6-8 капель анализируемого раствора, бросьте в нее несколько кристалликов хлорида аммония и слегка нагрейте. Образование белого студенистого осадка поликремниевых кислот говорит о наличии аниона SiO32-.

**Обнаружение фосфат-иона PO43-.** Поместите в пробирку 7-8 капель раствора молибдата аммония (NH4)2MoO4 и 6-7 капель 6 н. раствора азотной кислоты HNO3. К полученной смеси добавьте 5-6 капель анализируемого раствора и слегка нагрейте. В присутствии фосфат-ионаPO43- появляется желтый осадок молибдофосфата аммония.

**Лабораторная работа 2**

*Реакции и ход анализа смеси анионов второй и третьей групп*

Ко второй аналитической группе анионов относятся хлорид-ион Cl-, бромид-ион Br-, иодид-ион I- и сульфид-ион S2-.

Эти анионы образуют с катионом Ag+ соли, нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте. Групповым реагентом на анионы второй группы является нитрат серебра AgNO3 в присутствии азотной кислоты HNO3. Хлорид бария BaCl2 с анионами второй группы осадков не образует.

*Частные реакции хлорид-иона Cl-*

**1. Нитрат серебра AgNO3** образует с анионом Cl- белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в воде и кислотах. Осадок растворяется в аммиаке, при этом образуется комплексная соль серебра Ag(NH3)2Cl. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок. Реакции протекают в такой последовательности:

Cl- + Ag+ → AgCl

AgCl + 2NH4OH → Ag(NH3)2Cl + 2H2O

Ag(NH3)2Cl + 2H+ → AgCl↓ + 2NH4+

*ОПЫТ.* В коническую пробирку к 2-3 каплям раствора хлорида натрия прибавьте 1-2 капли раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отделите центрифугированием. К осадку добавьте раствор аммиака до полного растворения. В полученном растворе откройте хлорид-ион Cl- действием 3-5 капель 2 н. раствора азотной кислоты. Однако обнаружение хлорид-иона Cl- этой реакцией в присутствии бромид-иона Br- не представляется возможным. В отличие от хлорида серебра AgCl (ПР=1,56 . 10-10) иодид серебра AgI имеет значительно меньшее произведение растворимости (ПР= 1,5 . 10-16) и практически нерастворим в растворе аммиака, а бромид серебра AgBr (ПР= 7,7 . 10-13) растворяется в нем и в дальнейшем будет мешать открытию хлорид-иона Cl-. Для понижения растворимости бромида серебра осадки AgCl, AgBr и AgI обрабатывают 12%-ным раствором карбоната аммония (NH4)2CO3. Хлорид серебра перейдет в раствор в виде комплексной соли – Ag(NH3)2Cl. После отделения осадка в центрифугате открывают хлорид-ион Cl- действием раствора бромида калия KBr. Появление небольшого светло-желтого осадка укажет на присутствие аниона Cl- в исследуемом растворе.

*ОПЫТ.* В центрифужную пробирку внесите по 2 капли растворов хлорида, бромида и иодида калия. Смесь подкислите каплей раствора азотной кислоты и прибавьте 5-6 капель раствора нитрата серебра AgNO3. Осадок после отделения центрифугированием промойте 2-3 раза горячей водой. Прибавьте к нему 6-8 капель 12%-ного раствора карбоната аммония (NH4)2CO3 и энергично перемешайте. Отцентрифугируйте осадок. Центрифугат разделите на две части. К одной прибавьте 2 капли раствора бромида калия и наблюдайте появление светло-желтого осадка. К другой части прибавьте по каплям 2 н. раствор азотной кислоты до кислой реакции. Наблюдайте появление белого осадка.

Условия проведения опыта.

1. Реакцию проводят в азотнокислой среде.

2. Осадок, состоящий из хлорида, бромида и иодида серебра AgCl, AgBr, AgI, обрабатывают раствором карбоната аммония небольшими порциями, стремясь получить количество фильтрата, достаточное для определение хлорид-иона.

3. Вместо карбоната аммония лучше пользоваться реактивом Фаургольта (раствор, содержащий в 1 л 0,25 моль NH4OH и 0,01 моль AgNO3).

**2. Оксид марганца MnO2, оксид свинца PbO2 и другие окислители** при взаимодействии с анионом Cl- окисляют его до свободного хлора, который легко обнаружить по запаху и посинению бумаги, смоченной раствором иодида калия и крахмального клейстера:

2Cl- + MnO2 + 4H+ → Cl2↑ + Mn2+ + 2H2O

Cl2 + 2I- → I2 + 2Cl-

Иодид и бромид-ионы I-, Br- мешают протеканию этой реакции.

*Частные реакции бромид-иона Br-*

**1. Нитрат серебра AgNO3** образует с бромид-ионом Br- желтоватый осадок бромида серебра AgBr, нерастворимый в азотной кислоте и плохо растворимый в аммиаке.

**2. Хлорная вода** при взаимодействии с бромид-ионами окисляет их до свободного брома.

*ОПЫТ.* В пробирку поместите 1-2 капли раствора бромида натрия NaBr, подкислите несколькими каплями 2 н. раствора серной кислоты, прибавьте 1-2 капли хлорной воды. Вследствие выделения свободного брома раствор буреет. Добавьте 5-6 капель бензола и взболтайте. Бензол окрашивается в красновато-бурый цвет (бензольное кольцо), а при избытке хлорной воды становится лимонно-желтым вследствие образования хлорида брома.

Условия проведения опыта**.**

1. Реакция протекает при рН=5-7.

2. Избыток хлорной воды может вызвать образование хлорида брома BrCl.

3. Ионы-восстановители мешают проведению реакции, поэтому должны быть удалены или окислены.

4. Вместо бензола могут использоваться хлороформ, четыреххлористый углерод, бензин и другие растворители.

*Частные реакции иодид-ионов I-*

**1. Нитрат серебра AgNO3** образует с анионами I- желтый осадок иодида серебра AgI, нерастворимый в азотной кислоте и растворе аммиака (отличие от AgCl):

AgNO3 + KI → AgI↓ + KNO3

Ag+ + I- → AgI

**2. Катионы свинца Pb2+** образуют с иодид-ионом I- золотистый осадок иодида свинца PbI2.

**3. Хлорная вода**, как и для бромид-ионов Br-, является важнейшим реактивом на иодид-ионы I-. При добавлении ее к растворам иодидов в кислой среде происходит окисление иодид-ионов I- до свободного иода, который окрашивает крахмал в синий цвет, а органические растворители – в фиолетовый цвет.

Cl2 + 2I- → 2Cl- + I2

При избытке хлорной воды фиолетовая окраска исчезает вследствие образования иодноватой кислоты HIO3:

5Cl2 + I2 + 6H2O → 2HIO3 + 10HСl

Применение в качестве окислителя хлора позволяет открыть как иодид-ион I-, так и бромид-ион Br- при их совместном присутствии.

*ОПЫТ.* Смешайте по капле раствора иодида калия KI и бромида калия KBr, разбавьте водой в 2 раза, подкислите 2-3 каплями 2 н. раствора серной кислоты, добавьте несколько капель бензола и прибавляйте по капле хлорную воду, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. При этом в соответствии с окислительными потенциалами сначала окисляется иодид-ион I-.

Появляется характерная для иода фиолетовая окраска бензольного слоя.

Вслед за исчезновением фиолетовой окраски появляется красно-бурая окраска от брома, сменяющаяся затем на лимонно-желтую. Если в растворе присутствуют анионы S2- и SO32- (более сильные восстановители, чем анионы I- и Br-), то окисление анионов I- и Br- начинается после того, как анионы S2- и SO32- будут окислены. Сделайте вывод из этого опыта. Каковы условия проведения реакции?

*Частные реакции сульфид-иона S2-*

**1. Нитрат серебра AgNO3** образует с анионом S2- черный осадок сульфида серебра Ag2S, который нерастворим в растворе аммиака, но растворяется при нагревании в разбавленной азотной кислоте:

2AgNO3 + Na2S → Ag2S↓+ 2NaNO3

2Ag+ + S2- → Ag2S

**2. Кислоты (H2SO4, HСl)** при действии на сульфиды вытесняют их с образованием сероводорода:

Na2S + H2SO4 → H2S↑ + Na2SO4

Сероводород можно обнаружить по запаху, а также по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца Pb(CH3COO)2 при поднесении ее к отверстию пробирки:

H2S + Pb(CH3COO)2 → PbS ↓+ 2 CH3COOH

***Третья аналитическая группа анионов***

К третьей группе анионов относятся нитрат-ион NO3-, нитрит-ион NO2-, ацетат-ион CH3COO-. Катионы Ba2+ и серебра Ag+ c анионами этой группы осадков не образуют. Группового реагента на анионы третьей группы нет.

*Частные реакции нитрат-иона NO3-*

**1. Дифениламин (C6H5)NH** с нитрат-ионом NO3- образует интенсивно-синее окрашивание.

*ОПЫТ.* На чистое и сухое часовое стекло поместите 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда же стеклянной палочкой каплю испытуемого раствора и перемешайте. В присутствии аниона NO3- появляется интенсивно-синяя окраска раствора вследствие окисления дифениламина. Аналогичное окрашивание дает и ион NO2-.

Условия проведения опыта.

1. Окислители и иодид-ион I-, который может окисляться серной кислотой до I2, мешают проведению реакции.

2. Анионы-восстановители SO32-, S2- и др. также мешают открытию нитрат иона NO3-.

3. Для выполнения реакции лучше брать разбавленные растворы испытуемых веществ.

**2. Металлическая медь** в концентрированной серной кислоте восстанавливает нитрат-ион NO3- до оксида азота:

2NO3- + 8H+ + 3Cu → 3Cu2+ + 4H2O + 2NO↑

2NO + O2(воздух) → 2NO2

*ОПЫТ.* К 2-3 каплям раствора нитрата калия добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты, положите кусочек металлической меди и нагрейте. Выделяется оксид азота (белый экран).

Условия проведения опыта.

1. Медные стружки берутся обезжиренные и свободные от загрязнений.

2. При наличии нитрит-ионов их предварительно удаляют нагреванием с хлоридом аммония NH4Cl, так как они мешают проведению реакции.

**3. Сульфат железа (II)** с нитрат-ионом NO3- образует в концентрированном растворе серной кислоты комплексную соль бурого цвета Fe(NO)SO4.

*ОПЫТ.* Поместите на часовое стекло каплю раствора нитрата, туда же внесите маленький кристаллик сульфата железа FeSO4 и прибавьте каплю концентрированной серной кислоты. Вокруг кристалла появляется бурое кольцо вследствие образования комплексного соединения Fe(NO)SO4:

6FeSO4 + 2NaNO3 + 4H2SO4 → 3Fe2(SO4)3 + Na2SO4 + 4H2O + 2NO

2NO + 2FeSO4 → 2Fe(NO)SO4

Анионы I- и Br- образуют сходные по окраске кольца. Анион NO2- дает эту реакцию с более разбавленными кислотами.

**4. Металлический алюминий** в сильнощелочной среде восстанавливает нитраты до аммиака:

8Al + 3NO3- + 5OH- + 2H2O → 3NH3↑ + 8AlO2-

*ОПЫТ.* Поместите в пробирку 4 капли раствора нитрата калия и добавьте 6 капель 6 н. раствора гидроксида натрия. Внесите в раствор кусочек алюминия. Отверстие пробирки закройте влажной красной лакмусовой бумажкой. Наблюдайте ее посинение.

Условия проведения опыта.

1. Восстановление ведут в умеренно щелочной среде во избежание слишком интенсивного протекания процесса.

2. Пробирку рекомендуется закрыть кусочком ваты (тампоном), чтобы задержать брызги раствора щелочи, которые захватываются выделяющимся газом.

3. Обнаружению аниона NO3- мешает ион NH4+, который удаляют предварительным нагреванием со щелочью.

4. Присутствие аниона NO2- также мешает открытию аниона NO3-

**5. Микрокристаллоскопическая реакция**. На каплю раствора, содержащего нитрат-ион NO3-, подействуйте каплей 10%-ного раствора нитрона C20H16N4 в 5%-ной уксусной кислоте. Выпадают характерные пучки игл нитратнитрона.

Условия проведения опыта.

1. Проведению реакции мешают нитрит и иодид-ионы NO2-, I-, так как они также образуют кристаллические осадки.

2. Для проведения реакции берут свежеприготовленный раствор нитрона.

*Частные реакции нитрит-иона NO2-*

Описанные реакции для аниона NO3- характерны также и для аниона NO2-.

Анион NO2- можно отличить от аниона NO3- следующими реакциями:

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

2NaNO2 + H2SO4 → Na2SO4 + 2HNO2

2HNO2 → NO2↑ + NO↑ + H2O

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

2I + 2NO2- + 4H+ → I2 + 2H2O + 2NO↑

*ОПЫТ.* К 4-5 каплям подкисленного серной кислотой раствора прибавьте столько же раствора иодида калия. Выделяется свободный иод, который узнается по посинению крахмальной бумажки.

Условия проведения опыта аналогичны условиям окисления иодид-иона.

**3. Сульфаниловая кислота H2N - C6H4 - SO3H и α-нафтиламин C10H7 - NH2** при взаимодействии с нитрит-ионами образует окрашенный в красный цвет азокраситель состава:

H2N - C10H6 - N = N - C6H4 - SO3H

*ОПЫТ.*К капле нейтрального или уксуснокислого исследуемого раствора, находящегося на часовом стекле, прибавьте по одной капле раствора сульфаниловой кислоты и нафтиламина. В присутствии аниона NO2- появляется характерная красная окраска.

Условия проведения опыта.

1. Окислители, которые могут окислить нитрит-ион NO2-, мешают проведению опыта.

2. Реакцию целесообразно проводить при малых концентрациях аниона NO2- в анализируемом растворе.

**Удаление аниона** **NO2-** можно осуществить путем нагревания раствора с твердым хлоридом аммония NH4Cl или мочевиной:

NH4- + NO2- → N2↑+ 2H2O

CO(NH2)2 + 2NO2- + 2H+ → 2N2↑+ CO2↑ + 3H2O

*ОПЫТ.* К 4-5 каплям исследуемого раствора прибавьте 5-6 капель хлорида аммония и осторожно нагрейте. При этом образовавшийся нитрит аммония полностью разрушается с выделением свободного азота.

*ОПЫТ.* В 4 каплях раствора, содержащего анион NO2-, растворите около 0,1 г мочевины, после чего в полученный раствор прибавьте 2-3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Дайте жидкости некоторое время постоять, после чего сделайте пробу на анион NO2- с иодидом калия KI в присутствии крахмала. Обнаружение аниона NO3- в присутствии аниона NO2- может быть достигнуто только после удаления анионов NO2- из раствора вышеописанными методами.

*Реакции ацетат-ионов CH3COO*-

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

*ОПЫТ.* В пробирку поместите 5-6 капель раствора ацетата натрия и добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте. Обнаружьте уксусную кислоту по запаху.

**2. При взаимодействии спиртов** с растворами ацетатов образуются эфиры, которые узнаются по запаху:

2CH3COONa + H2SO4 → Na2SO4 +2CH3COOH

CH3COOH + C5H11OH **⇔** CH3COOC5H11 + H2O

*ОПЫТ.* К нескольким каплям раствора ацетата прибавьте 3-4 капли концентрированной серной кислоты и столько же амилового спирта C5H11OH, смесь нагрейте на водяной бане, после чего содержимое пробирки вылейте в стакан с холодной водой. Образуется амилацетат характерного запаха.

Условия проведения опыта.

1. Амиловый спирт не следует брать в избытке, так как, обладая резким запахом, он мешает обнаружить запах амилацетата “грушевой эссенции”.

2. Нагревание смеси следует проводить 4–5 мин. (до образования амилацетата).

3. Для ускорения реакции рекомендуется добавить кристаллик нитрата серебра, который играет роль катализатора.

**3. Хлорид железа FeCl3** при взаимодействии с растворами ацетатов образует комплекс красно-бурого цвета, который при разбавлении и нагревании легко подвергается гидролизу с образованием осадка основной соли ацетата железа (III):

Fe3(CH3COO)6OOH

*ОПЫТ.* К 6 каплям испытуемого раствора прибавьте столько же хлорида железа FeCl3. При этом образуется красно-бурый осадок ацетата железа. При разбавлении раствора водой в 2-3 раза и нагревании выпадает осадок основной соли ацетата железа (III) Fe3(CH3COO)6OOH. Открывать ацетат-ионы этой реакцией нельзя в присутствии анионов CO32-, I-, SO32-, PO43-, S2-. Их необходимо осадить хлоридом бария и нитратом серебра. Реакция протекает при рН=5-8.

*К о н т р о л ь н а я з а д а ч а*

*Анализ смеси анионов второй и третьей групп*

*Ход анализа*

**Обнаружение анионов второй группы**. Предварительно определяют присутствие анионов второй группы. С этой целью к 2-3 каплям испытуемого раствора добавьте 3-4 капли 2 н. раствора азотной кислоты HNO3 и 2-3 капли раствора нитрата серебра AgNO3 - группового реагента. Выпадение осадка указывает на наличие анионов второй аналитической группы. Если при этом осадок черного цвета, то это говорит о присутствии сульфид-иона S2-. Добившись полного осаждения, осадок отцентрифугируйте и промойте его дистиллированной водой.

**Растворение хлорида серебра и обнаружение хлорид-иона Cl**-. Полученный осадок, который может содержать AgCl, AgBr,AgI2 и Ag2S, обработайте 1-2 мл 12%-го раствора карбоната аммония (NH4)2CO3 или таким же количеством реактива Фаургольта. При этом хлорид серебра перейдет в раствор в виде комплексной соли диаминоаргентахлорида [Ag(NH3)2Cl]. Осадок отделите центрифугированием. Центрифугат разделите на две части. К первой части прибавьте несколько капель азотной кислоты, ко второй – иодида калия. Помутнение раствора в первой и более интенсивное выпадение осадка во второй части указывает на присутствие хлорид-иона.

**Растворение бромида и иодида серебра и обнаружение бромид и иодид-ионов.** К осадку после отделения хлорид-иона добавьте 4-5 капель 2 н. раствора серной кислоты H2SO4 и небольшое количество цинковой пыли. Содержание пробирки нагрейте на водяной бане до полного прекращения выделения газа. Осадок отцентрифугируйте (избыток цинка и свободное серебро). К центрифугату, содержащему бромид и иодид-ионы, добавьте несколько капель хлорной воды и бензола. Смесь встряхните. По изменению окраски раствора сделайте заключение о наличии бромид- и иодид-ионов.

**Обнаружение анионов третьей группы.** При наличии в испытуемом растворе сульфид-иона S2- его необходимо предварительно удалить действием сульфата цинка ZnSO4.

**Обнаружение нитрит-иона NO2-.** Возьмите 5–6 капель испытуемого раствора, добавьте 2-3 капли 2 н. раствора серной кислоты H2SO4, 4-5 капель 10 %-ного раствора иодида калия KI и несколько капель крахмального клейстера. Полученную смесь перемешайте. В присутствии нитрит-иона NO2- появляется интенсивно-синее окрашивание раствора.

**Обнаружение нитрат-иона NO3- в присутствии нитрит-иона NO2-.** При наличии нитрит-иона его необходимо предварительно удалить. Для этого в пробирку поместите 5-6 капель анализируемого раствора, добавьте несколько кристаллов хлорида аммония NH4Cl и нагрейте до прекращения выделения газа (N2). Возьмите 2-3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и поместите их на фарфоровую пластинку или предметное стекло. Туда же внесите на кончике стеклянной палочки небольшое количество анализируемого раствора и перемешайте. В присутствии нитрат-иона NO3- появляется интенсивно-синее окрашивание.

Обнаружение ацетат-иона CH3COO- производится частными реакциями.

**Лабораторная работа №3**

*Анализ смеси анионов всех аналитических групп*

Для анализа возьмите 30 капель (1,5 мл) испытуемого раствора (в котором присутствуют только соли щелочных металлов). Остальную часть раствора сохраните до окончания исследования и сдачи результатов работы.

*Предварительные испытания*

**Проба на анионы первой группы**. К 4-5 каплям нейтрального или слабощелочного раствора рН=7-9 прибавьте столько же раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов первой группы. В таком случае проделайте частные реакции на каждый анион первой группы.

**Проба на анионы второй группы**. К 4-5 каплям исследуемого раствора прибавьте несколько капель азотной кислоты и 4-5 капель раствора нитрата серебра. Если осадок образуется, присутствуют анионы второй группы. В отдельной порции раствора откройте анионы второй группы.

**Испытание реакции раствора на универсальную индикаторную бумагу**. Если реакция показала кислую среду рН<2, в растворе не могут присутствовать анионы CO32-, SO32-, NO2-.

**Проба на анионы-окислители**. К 5-6 каплям исследуемого раствора, подкисленного 2 н. раствором серной кислоты, прибавьте 2-3 капли раствора иодида калия KI и несколько капель крахмального клейстера. При наличии аниона-окислителя NO2- раствор окрашивается в синий цвет.

**Испытание на анионы-восстановители**. К 5-6 каплям исследуемого раствора прибавьте 2 капли 1 н. раствора серной кислоты и 2-3 капли разбавленного раствора перманганата калия KMnO4. Если при этом перманганат калия обесцвечивается, то в растворе могут присутствовать анионы-восстановители SO32-, NO2-, I-, Br-, возможно, и Cl-.

**Проба на выделение газов**. К 3-4 каплям исследуемого раствора добавьте 3 капли 4 н. раствора серной кислоты и слегка встряхните пробирку. Если выделение газа незаметно, то слегка нагрейте раствор. Выделение пузырьков газа указывает на возможное присутствие анионов CO32-, SO32-, S2-, NO2-. По свойствам газов CO2, SO2, H2S, NO2 (запах, цвет) установите их возможный состав. На основании предварительных испытаний сделайте вывод о том, какие анионы могут находиться в растворе. После этого приступите к их обнаружению.

*Обнаружение отдельных анионов*

**Сульфат-ион SO42-** открывают дробным путем из отдельной пробы раствора действием хлорида бария BaCl2 в подкисленной (азотной или соляной кислотой) среде.

**Сульфит-ион SO32-** открывают из отдельной порции раствора разложением серной кислотой (при нагревании). Выделяющийся сернистый газ пропускают через раствор перманганата калия KMnO4.

Если в растворе присутствуют анионы NO2- и S2-, то от них необходимо освободиться, так как они мешают открытию аниона SO32-, или к 4 каплям исследуемого раствора прибавить 4 капли раствора хлорида бария. Полученный осадок отделите центрифугированием, промойте его водой и обработайте 2-3 каплями 2 н. раствора соляной кислоты. Выделяющийся газ исследуйте на оксид серы.

**Карбонат-ион CO32-** открывают из отдельной порции раствора частной реакцией. Если в растворе присутствует анион SO32-, то его предварительно надо окислить в анион SO22-, так как он будет мешать обнаружению аниона CO32-. Для этого к исследуемому раствору добавьте 8%-ный раствор переоксида водорода и нагрейте на водяной бане. После этого испытайте раствор на анион CO32.

**Силикат-ион SiO32-** обнаруживают из отдельной пробы испытуемого раствора путем обработки ее хлоридом аммония или соляной кислотой.

**Фосфат-ион PO43-** открывают из отдельной пробы раствора магнезиальной смесью или молибденовой жидкостью.

Если в растворе присутствуют анионы второй группы и ион SiO32-, то открытие фосфат-иона PO43- производят следующим образом.

К 5-6 каплям анализируемого раствора добавьте такой же объем раствора хлорида бария. Осадок отцентрифугируйте, промойте водой и растворите его в 2 н. растворе соляной кислоты. Полученный солянокислый раствор нейтрализуйте аммиаком до рН=7-8, добавьте несколько кристаллов хлорида аммония, слегка нагрейте, если появится осадок поликремниевой кислоты, отфильтруйте и откройте анион PO43- магнезиальной смесью или молибденовой жидкостью.

**Сульфид-ион S2-** открывают из отдельной пробы ацетатом свинца или окислением их до свободной серы. Ионы S2- могут мешать открытию ионов хлора, брома и иода. Поэтому их рекомендуется удалять. Для этого к 5-6 каплям нейтрального или слабощелочного раствора (рН=7-9) добавляют раствор ZnSO4 и нагревают. Образовавшийся сульфид цинка ZnS отделяют центрифугированием и в центрифугате открывают ионы Cl-, Br-, I-.

**Обнаружение хлорид-ионов**. Если в испытуемом растворе отсутствуют бромид-ионы Br-, то хлорид-ионы Cl- открывают AgNO3. Если же в растворе присутствуют бромид-ионы Br-, то определять хлорид-ионы следует так же, но только осадок солей серебра обрабатывают не раствором аммиака NH4OH, а карбонатом аммония (NH4)2CO3 (лучше реактивом Фаургольта).

**Обнаружение бромид-ионов Br-.** Открытие анионов Br- осуществляется окислением их хлорной водой до свободного брома в присутствии бензола. Если присутствуют анионы-восстановители S2-, SO32-, то их вначале окисляют раствором перманганата калия KMnO4 в кислой среде.

*ОПЫТ.* Возьмите 5-6 капель раствора для анализа, добавьте 2 капли 2 н. раствора серной кислоты и прибавляйте по каплям, помешивая раствор перманганата калия KMnO4 до слабомалиновой окраски. В полученном растворе откройте бромид-ионы Br-.

**Обнаружение иодид-ионов I-.** К 5 каплям исследуемого раствора добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты H2SO4 (ρ=1,84). Выделившийся свободный иод обнаружьте влажной крахмальной бумажкой. При наличии в растворе ионов-восстановителей следует поступать так же, как указано в предыдущем опыте.

**Обнаружение нитрат-ионов NO3-.** Если по предварительным испытаниям отсутствуют ионы NO2-, то анионы NO3- открывают с дифениламином. Если же в растворе присутствуют анионы NO2-, то их следует предварительно удалить при помощи хлорида аммония или мочевины.

**Обнаружение нитрит-ионов NO2-.** Анионы NO2- открывают из отдельной пробы или действием минеральных кислот (выделение бурого газа), или иодидом калия, или сульфаниловой кислотой и α-нафтиламином.

**Обнаружение ацетат-ионов CH3COO**-. Анионы CH3COO- открывают из отдельных проб испытуемого раствора действием концентрированной серной кислоты или при помощи раствора хлорида железа (III), или действием изоамилового спирта в присутствии серной кислоты.

*Контрольные вопросы*

1. Почему анионы I группы нельзя осаждать BaCl2 в кислой среде?

2. Почему анионы II группы необходимо осаждать AgNO3 в присутствии HNO3?

3. Почему ион NO2- не окисляет Br- - ион?

4. При обнаружении иона PO43- для окисления анионов-восстановителей прибавили концентрированный раствор HNO3. Что будет наблюдаться, если в анализируемом растворе присутствует I- - ион?

5. При действии на исследуемый раствор смеси анионов хлорной водой слой органического растворителя сразу окрасился в оранжевый цвет. Какой ион присутствует в анализируемой смеси? Какой отсутствует?

6. Почему при обнаружении иона NO3- действием Al и Zn в растворе должен отсутствовать ион NH4+?

7. Почему при обнаружении CH3COO- - иона удаляют мешающие ионы действием AgNO3 в нейтральной среде?

**Лабораторная работа №4**

*Анализ твердого вещества*

Для анализа твердого вещества обычно берут 0,1-0,3 г его. Прежде чем приступить к анализу твердого вещества, его необходимо измельчить в фарфоровой ступке. Измельченный материал делят на три части: первая – для анализа катионов, вторая – для анализа анионов и третья – для проверки или повторения опытов.

Анализ начинают с испытания на растворимость вещества в различных растворителях сначала на холоде, а затем, если нужно, и при нагревании. Для этого несколько крупинок вещества обрабатывают 10-12 каплями дистиллированной воды, перемешивая стеклянной палочкой. Если вещество в горячей воде не растворилось, то пробуют растворять сначала в 2 н. растворе уксусной, а затем в 2 н. растворе соляной кислотах. При отрицательном результате растворение проводят в концентрированных кислотах (соляной, азотной), в царской водке, в растворе гидроксида аммония.

В зависимости от растворимости исследуемого вещества применяют различные варианты анализа.

***Анализ вещества, растворимого в воде***

Берут около 0,05-0,1 г полученного для анализа вещества и растворяют в 4-5 мл дистиллированной воды. По таблице растворимости делают заключение, какие соли могут присутствовать в растворе.

Прежде чем приступить к анализу, обращают внимание на окраску и реакцию раствора. По окраске раствора можно сделать предварительное заключение о наличии или отсутствии тех или иных ионов, например: Cu2+, Co2+, Ni2+,Fe3+, Cr3+, CrO42-, Cr2O72- и др. Щелочная реакция раствора свидетельствует о присутствии в растворе гидроксидов или солей сильных оснований и слабых кислот (Na2S, K2CO3, CH3COONa и т. п.). Кислая реакция указывает на присутствие в растворе свободных кислот, кислых солей или солей сильных кислот и слабых оснований (NH4Cl, ZnCl2, AlCl3 и т. п.). Нейтральная реакция указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований, подобных NH4CH3COO.

После предварительного испытания раствора анализа вещества приступайте к открытию катионов и анионов.

*Обнаружение катионов*

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

**Испытание на катионы первой группы**. К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавьте 2-3 капли раствора карбоната натрия Na2CO3. Если осадок не выпадает, то в растворе могут присутствовать только катионы первой группы.

**Испытание на катионы второй группы**. Если при действии карбоната натрия Na2CO3 на испытуемый раствор выпадает осадок, то берут новую пробу этого раствора (10-12 капель) и прибавляют 2-3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. В случае появления осадка добавляют соляной кислоты до полного осаждения. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и обнаруживают в нем катионы второй группы.

**Испытание на катионы третьей группы**. К 2-3 каплям анализируемого раствора прибавляют столько же 2 н. раствора серной кислоты и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов третьей группы, которые открываются характерными для них реакциями.

**Испытание на катионы четвертой группы**. Если при действии соляной и серной кислот осадков не образуется, то к 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют избыток гидроксида натрия (5-6 капель). Растворение первоначально выпавшего осадка свидетельствует о присутствии катионов четвертой группы.

**Испытание на катионы пятой группы.** Если при действии избытка раствора гидроксида натрия осадок не растворяется, это указывает о наличии катионов пятой группы.

**Испытание на катионы шестой группы**. Если при действии на испытуемый раствор избытком раствора аммиака осадок растворяется, то это признак присутствия катионов шестой группы.

После этого приступают к обнаружению катионов.

*Обнаружение анионов*

Установление присутствия тех или иных катионов в исследуемом растворе значительно облегчает обнаружение анионов. Пользуясь таблицей растворимости, можно заранее предсказать наличие в исследуемом растворе отдельных анионов. Например, если соль хорошо растворяется в воде и в нейтральном растворе обнаружен катион Ba2+, то этот раствор не может содержать анионы SO42-, CO32-, SO32-.

Определив предварительно присутствие отдельных групп анионов, обнаруживают их соответствующими групповыми и характерными для них реакциями. В зависимости от присутствия тех или иных анионов и катионов схемы анализа могут быть самыми различными. Например, водный раствор исследуемого вещества имеет нейтральную реакцию. При действии на отдельную пробу его раствором соляной кислоты образуется осадок, который растворяется в горячей воде. Это позволяет сделать вывод, что в растворе присутствует катион Pb2+. Проверяют катион Pb2+ частной реакцией с иодидом калия KI. Далее обнаруживают анионы. Ими могут быть только анионы третьей группы, так как только они образуют с катионом Pb2+ растворимые в воде соли.

**Испытание на анионы первой группы.** К 2-3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора добавляют 2 капли раствора хлорида бария. Если осадок выпадает, то присутствуют анионы первой группы.

**Испытание на анионы второй группы.** 2 капли раствора подкисляют 2 каплями 2 н. раствора азотной кислоты и добавляют каплю раствора нитрата серебра. Выпадение осадка указывает на присутствие анионов второй группы.

**Испытание на анионы третьей группы**. Если при испытании на анионы первой и второй групп осадки не выпали, то, возможно, присутствуют анионы третьей группы.

***Анализ вещества, нерастворимого в воде***

По таблице растворимости делают вывод, что анализируемое вещество не может содержать катионов первой группы, так как образуемые ими соли в воде растворимы.

К крупинке вещества в пробирке добавляют 2 н. раствор соляной кислоты и нагревают. Если вещество не растворяется в ней, то пробуют растворить его в 2 н. растворе азотной или серной кислоты. Новые порции вещества обрабатывают концентрированной азотной или соляной кислотой при нагревании в вытяжном шкафу. Если вещество при этом растворяется, то полученный раствор осторожно выпаривают до удаления избытка кислот. Остаток растворяют при нагревании в небольшом количестве воды, подкисленной соляной кислотой. При растворении веществ в кислотах обращают внимание на возможное выделение газов (CO2, SO2, H2S), по которым можно судить о наличии анионов

CO32-,. SO32-, S2-.

Подобрав подходящий растворитель, приступают к анализу по схеме, описанной при анализе веществ, растворимых в воде. Следует иметь в виду, что полученные кислые растворы предварительно необходимо нейтрализовать. Если вещество растворяется в соляной кислоте, то в растворе отсутствуют катионы Pb2+[Hg2]2+ и Ag+, растворение вещества в серной кислоте – признак отсутствия катионов третьей группы. Выделение пузырьков газа при растворении вещества в кислотах указывает, что вещество является солью летучих кислот.

Если вещество не растворилось в воде, кислотах и в царской водке, то оно может быть галагенидом серебра: AgCl, AgBr, AgI, сульфатом: BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4.

**Растворение сульфата свинца PbSO4.** К пробе вещества добавляют избыток гидроксида натрия. В полученном растворе обнаруживают катион Pb2+ характерными реакциями.

**Растворение хлорида и бромида серебра AgCl, AgBr**. К пробе вещества добавляют избыток раствора аммиака. В полученном растворе обнаруживают катион Ag+.

**Растворение иодида серебра AgI**. Пробу вещества подвергают обработке раствором тиосульфата натрия Na2S2O3:

2AgI+3Na2S2O3 → 2NaI+Na4[Ag2(S2O3)3]

В полученном растворе обнаруживают анион I- характерными реакциями.

**Растворение сульфатов BaSO4, SrSO4, CaSO4**. Сульфаты переводят в карбонаты, растворяют в уксусной кислоте и в полученном растворе обнаруживают катионы Ba2+, Sr2+, Ca2+ характерными реакциями.