

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра аналитической химии

А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Н.А. Редькин

Качественный анализ. Химические методы

*Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве лабораторного практикума*

Самара
Издательство «Самарский университет»
2011

УДК 543.544

ББК 24.4

Л 68

Рецензент д-р хим. наук, проф. С.В. Курбатова

Лобачев, А.Л.

Л 68 Качественный анализ. Химические методы : лабораторный практикум / А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Н.А. Редькин. - Самара : Издательство «Самарский университет», 2011. - 68 с.

В учебном пособии излагаются основные понятия, знание которых необходимо для успешного выполнения 12 лабораторных работ практикума по аналитической химии с использованием кислотно-основного метода. Предлагаются варианты схем анализа катионов и анионов, рассмотрены их характерные и групповые реакции.

Пособие предназначено студентам химического факультета (в том числе бакалаврам) для использования на практикуме по общему курсу аналитической химии.

УДК 543.544

ББК 24.4

5 Лобачев А.Л., Лобачева И.В.,
Редькин Н.А., 2011
J Самарский государственный
университет, 2011
5 Оформление. Издательство
«Самарский университет», 2011

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Часть 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	5
Часть 2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	8
<i>Лабораторная работа № 1.</i> Способы выполнения аналитических реакций	8
<i>Лабораторная работа № 2.</i> Первая аналитическая группа катионов	10
<i>Лабораторная работа № 3.</i> Вторая аналитическая группа катионов (группа соляной кислоты)... ..	15
<i>Лабораторная работа № 4.</i> Третья аналитическая группа катионов (группа серной кислоты)... ..	19
<i>Лабораторная работа № 5.</i> Анализ смеси катионов I—III аналитических групп	23
<i>Лабораторная работа № 6.</i> Четвертая аналитическая группа катионов	26
<i>Лабораторная работа № 7.</i> Пятая аналитическая группа катионов	34
<i>Лабораторная работа № 8.</i> Шестая аналитическая группа катионов	42
<i>Лабораторная работа № 9.</i> Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп	48
<i>Лабораторная работа № 10.</i> Анализ смеси катионов I-VI аналитических групп	51
<i>Лабораторная работа № 11.</i> Анализ анионов	55
<i>Лабораторная работа № 12.</i> Анализ смеси анионов I—III групп	65
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	67

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия - динамично развивающаяся дисциплина, которую изучают студенты, обучающиеся на самых разных специальностях. Это химики, технологи, биологи, врачи, фармацевты, студенты сельскохозяйственных вузов. Сложно предложить одно всеобъемлющее определение аналитической химии, задача которой - дать характеристику материи с химической точки зрения, как качественно, так и количественно¹. Методы аналитической химии позволяют отвечать на вопросы о том, из чего состоит вещество, какие компоненты входят в его состав. Аналитическая химия отчасти позволяет установить и химическое строение анализируемого вещества.

Изучение аналитической химии в университете проходит на двух уровнях - в рамках общего курса и в процессе специализации. Традиционно лекционный курс сопровождается лабораторным практикумом. Наиболее часто в соответствии с целями, решаемыми в ходе анализа, отдельно рассматривают проблемы качественного и количественного анализа. Огромное разнообразие используемых при решении аналитических задач методов не позволяет рассмотреть их все на общем лабораторном практикуме. Важнейшую роль в формировании навыков проведения аналитических определений играют химические методы анализа, которые и рассмотрены в настоящем лабораторном практикуме. Цель, поставленная перед студентом, выполняющим работы, - установление качественного состава объекта анализа (смесей неорганических солей). В качестве групповых реагентов используются растворы кислот и щелочей (кислотно-щелочная классификация катионов), позволяющие провести работы на безопасном уровне.

¹ Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. М: Бинум, 2009.

Часть 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав исследуемого вещества. Обнаружение компонентов проводят с помощью химических реакций или по физическим аналитическим свойствам. В соответствии с этим различают химические, физико-химические и физические методы качественного анализа.

Химические методы основаны на аналитических реакциях, позволяющих обнаружить химический элемент или ион. Анализ можно проводить с сухими веществами и в растворах. С сухими веществами анализ проводят при высокой температуре (реакции окрашивания пламени, получение окрашенных стекол или перлов и т. д.) и без нагревания (растирание веществ с твердым реагентом).

Гораздо более распространен анализ в растворах. В этих случаях практической задачей качественного анализа является обнаружение катионов и анионов, присутствующих в исследуемом растворе, с помощью аналитических реакций. Аналитические реакции могут сопровождаться различными эффектами: выпадением или растворением осадка, образованием кристаллов определенной формы, изменением окраски раствора, экстракцией окрашенных веществ, выделением газов, иногда - тепловым эффектом.

По области применения аналитические реакции в качественном анализе делят на **групповые** и **характерные** (индивидуальные). **Групповые реакции** служат для выделения из сложной смеси ионов определенных групп, называемых аналитическими. Применяемые при этом реагенты называются групповыми. **Характерными реакциями** называют аналитические реакции, свойственные данному иону. Их различают по селективности. Селективные, или избирательные, реакции дают положительный эффект с ограниченным числом ионов (2-3 иона). **Специфической реакцией** называется такая реакция, которая позволяет обнаруживать один ион в присутствии смеси других ионов.

Анализ сложной смеси ионов проводят **систематическим** или **дробным методами**. **Систематический метод** качественного анализа основан на том, что вначале с помощью групповых реагентов разделяют смесь ионов на группы, а затем уже в пределах этих групп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. Наиболее известны сероводородный, кислотно-основной, аммиачно-фосфатный, ацетамидный методы. **Дробный анализ** представляет собой исследование качественного состава вещества с применением дробных реакций. В этих случаях используют специфические реакции или проводят маскирование мешающих веществ.

Важнейшей характеристикой аналитической реакции является чувствительность. Она определяет возможность обнаружения вещества или иона в растворе. Ее характеризуют открываемым минимумом или минимальной концентрацией.

Открываемым минимумом называют наименьшее количество вещества в микрограммах, которое можно обнаружить данной реакцией. Например, открываемый минимум для Cu^{2+} реакцией с раствором аммиака составляет 0,2 мкг.

Предельное разбавление - минимальная концентрация раствора, при которой реакция дает заметный результат. Предельное разбавление выражают отношением массы вещества к объему раствора. Например, для реакции Cu^{2+} с аммиаком предельное разбавление 1:250 000. Это означает, что при содержании 1 г Cu^{2+} в 250 000 мл еще можно этой реакцией открывать ион меди.

Реакция считается тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум или больше предельное разбавление. Чувствительность реакции зависит от многих факторов: температуры, pH, ионной силы раствора, конкурирующих процессов. В значительной степени чувствительность реакции определяется ее типом и аналитическим эффектом.

В табл. 1 приведены чувствительности химических методов качественного анализа.

Таблица 1

Чувствительность химических реакций

Тип реакции	Фиксируемый параметр	Открываемый минимум, мкг
Осадочные	Осадок	8
Цветные	Окраска раствора	0,2
Микрокристаллоскопические	Форма, цвет кристаллов	0,1
Растирание	Окраска смеси	5
Капельные	Осадок, цвет	0,1
Экстракционные	Окраска экстракта	1
Получение перлов	Окраска перла	10
Получение «корольков»	Вид, цвет «королька»	-

Основными способами повышения чувствительности является концентрирование веществ. Концентрирование проводят, упаривая раствор, экстрагируя вещества подходящим растворителем, соосаждая с коллектором и другими способами.

Химические методы качественного анализа катионов можно разделить на:

- сероводородный метод;
- методы с ограниченным применением сероводорода;
- бессероводородные методы.

Сероводородным называют метод анализа, в котором сероводород применяют в качестве группового реагента. Разделение на группы и обна-

ружение отдельных элементов в этом методе основано на различной растворимости сульфидов или других сернистых соединений.

Методы анализа, в которых сероводород применяют не в качестве группового реагента, а для обнаружения или отделения индивидуальных ионов, образующих с S^{2-} -ионами характерные соединения, называют методами с ограниченным применением сероводорода.

Методы анализа без применения сероводорода называют бессероводородными (например, кислотно-основной метод анализа катионов).

Этот метод основан на делении всех катионов на шесть аналитических групп.

Первая аналитическая группа катионов (Na^+ , K^+ , NH_4^+). Эта группа не имеет группового реагента, способного осадить одновременно все катионы. Большинство соединений катионов этой группы хорошо растворимо в воде.

Вторая аналитическая группа катионов (Ag^+ , Pb^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$). Групповым реагентом этой группы катионов является хлороводородная кислота, которая осаждает их в виде малорастворимых хлоридов.

Третья аналитическая группа катионов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Групповым реагентом этой группы катионов является серная кислота, которая осаждает их в виде малорастворимых сульфатов.

Четвертая аналитическая группа катионов (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $Sn(II)$, $Sn(IV)$). Групповым реагентом катионов этой группы является гидроксид натрия. При действии избытка $NaOH$ катионы этой группы образуют растворимые соединения типа алюмината.

Пятая аналитическая группа катионов (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$). Групповым реагентом катионов этой группы является водный раствор аммиака, который осаждает катионы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реактива.

Шестая аналитическая группа катионов – аммиакатная группа (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}). Групповым реагентом катионов этой группы является водный раствор аммиака, при избытке которого образуются растворимые в воде комплексные соединения – аммиакаты.

Заключение о составе вещества в физико-химических и физических методах качественного анализа делают, фиксируя соответствующие аналитические сигналы (например, величины потенциалов полуволн в полярографии, определенные линии в спектрах поглощения или испускания веществ в спектральном анализе и т. п.).

Часть 2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1. СПОСОБЫ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы: знакомство с вариантами выполнения аналитических реакций.

Растирание сухих солей. В фарфоровую чашку помещают по несколько кристалликов нитрата кобальта и роданида аммония и растирают пестиком. Наблюдают появление окраски тетрацианокобальтата (II) **аммония** $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. **Записывают уравнение реакции и цвет полученных продуктов.**

Проба на окрашивание пламени. Петлю из нихромовой проволоки погружают в концентрированную HCl и прокаливают в бесцветном (аналитическом) пламени горелки **или** спиртовки до исчезновения желтой окраски пламени, вызванной солями натрия. Затем раскаленную петлю погружают в порошок хлорида стронция и вносят в пламя. Фиксируют окраску пламени. Повторяют опыт, внося в пламя KCl .

Образование перлов. Ряд солей и оксидов металлов в расплавленном тетраборате натрия образуют стекла (перлы). Наблюдая их окраску, можно установить, какие элементы имеются в исследуемом веществе. Так, например, соединения хрома дают изумрудно-зеленые перлы, соединения кобальта - интенсивно-синие, марганца - аметистово-фиолетовые, никеля - красно-бурые и т. д.

Для проведения реакции образования перлов петлю из нихромовой проволоки накаливают в пламени и погружают в тетраборат натрия. Часть соли расплавляется около горячей проволоки и пристает к ней. Проволоку с кристалликами сначала держат над пламенем горелки, а затем помещают в бесцветную часть пламени и получают бесцветный перл. Горячим перлом прикасаются к исследуемому веществу, затем его накаливают в окислительном пламени (верхней части пламени) горелки до полного расплавления взятого вещества и отмечают цвет перла в горячем и холодном состояниях.

Осадочная реакция. Осадочные реакции обычно выполняют в пробирках, внося в них растворы вещества капельными пипетками, не касаясь стенок пробирок. При необходимости смесь перемешивают вращательными движениями или стеклянной палочкой. Например, в пробирку помещают 5-7 капель раствора хлорида стронция и добавляют столько же капель раствора сульфата меди. Вначале наблюдают образование мути, а затем осадка.

Пробирку вставляют в гнездо центрифуги, уравновесив ее другой пробиркой с таким же объемом воды. Центрифугу включают на одну ми-

нуту. Пробирку вынимают после полной остановки центрифуги и сливают из нее жидкость над осадком, промывают осадок, прибавляя к нему небольшой объем воды, и повторяют центрифугирование. Промывание проводят до обесцвечивания центрифугата и фиксируют цвет осадка сульфата стронция.

Цветная капельная реакция

1. На бумаге. В капилляр набирают раствор сульфата меди и наносят его на полоску фильтровальной бумаги, прикасаясь к ней кончиком капилляра. Затем таким же образом наносят реагент - раствор аммиака. Наблюдают окраску образовавшегося соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (сульфата тетраамминмеди (II)). Записывают уравнение реакции.

2. На пластинке. В углубление фарфоровой пластинки помещают 1 каплю раствора нитрата натрия и 1 каплю раствора дифениламина. Наблюдают возникающий эффект.

Микрорекристаллоскопическая реакция. На предметное стекло помещают каплю раствора соли кальция и действуют каплей 2н раствора серной кислоты, слегка упаривают до появления каемки по краям капли. Наблюдают форму образовавшихся кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под микроскопом. Кристаллы имеют различную форму, в зависимости от концентрации раствора. Из разбавленных растворов получаются игольчатые кристаллы, из концентрированных - кристаллы в виде параллелограммов.

Реакция с выделением газа

1. В пробирке. Вносят в пробирку по 5-6 капель р а с т в NH_4Cl и NaOH . Пробирку нагревают. Определяют запах выделяющегося аммиака, направляя ток газа движением ладони от пробирки к себе.

2. В газовой камере (из двух часовых стекол или чашек Петри).

На верхнюю часть крышки камеры помещают влажные полоски фенолфталеиновой и лакмусовой бумаг, на нижнюю часть - по одной капле растворов NH_4Cl и NaOH , крышки соединяют. Наблюдают окраску индикаторных бумаг.

Экстракционная реакция. В пробирку помещают 5-6 капель раствора соли кобальта и добавляют 5-6 капель раствора роданида аммония. К полученной смеси приливают несколько капель амилового спирта и взбалтывают. После отстаивания и расслоения фиксируют окраску слоя амилового спирта.

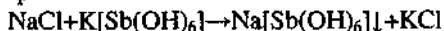
Хроматографическая реакция. Хроматографические реакции проводятся в колонке (метод ионообменной хроматографии) или на бумаге (осадочная хроматография).

Лабораторная работа № 2. ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Цель работы: знакомство с реакциями обнаружения ионов натрия, калия, аммония.

2.2.1. РЕАКЦИИ ИОНА Na^+

Гексагидроксоантимонат (V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ осаждает из растворов солей натрия белый кристаллический осадок гексагидроксоантимоната (V) натрия:



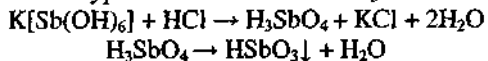
Чувствительность реакции – 1 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Концентрация раствора соли натрия должна быть достаточно высокой, поэтому разбавленные растворы упаривают.

2. Среда должна быть нейтральной или слабощелочной, поэтому кислые растворы нейтрализуют KOH , а щелочные – CH_3COOH .

В кислой среде происходит разложение реагента и образуется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 :



По образованию аморфного осадка нельзя делать заключение о присутствии ионов натрия в исследуемом растворе.

Щелочная среда способствует растворению осадка $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, причем образуется растворимая в воде соль Na_3SbO_4 .

3. Соли аммония должны отсутствовать, так как вследствие гидролиза в этих случаях растворы содержат ионы водорода, которые понижают pH среды настолько, что реагент разлагается.

4. Соли магния мешают обнаружению ионов натрия, так как они образуют с гексагидроксоантимонатом (V) калия кристаллические осадки.

5. Реакцию надо вести, погрузив пробирку в стакан с холодной водой, поскольку растворимость $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ сильно возрастает с повышением температуры.

6. Потирание стеклянной палочкой стенок пробирки ускоряет выпадение осадка.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 5–6 капель раствора соли натрия, прибавьте такой же объем раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. При соблюдении всех перечисленных условий выпадает белый кристаллический осадок гексагидроксоантимоната (V) натрия.

Микрористаллоскопическая реакция

Уранилацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ образует с ионами натрия желтые кристаллы натрийуранилацетата $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$ правильной тетраэдрической или октаэдрической формы.



Условия проведения реакции

1. Реакция среды испытуемого раствора должна быть нейтральной. Кислые растворы предварительно нейтрализуют аммиаком.
2. В присутствии больших количеств ионов калия в растворе могут образоваться игольчатые кристаллы $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$. Во избежание этого испытуемый раствор разбавляют в 2-3 раза дистиллированной водой.

Выполнение реакции

Поместите на предметное стекло каплю раствора соли натрия, осторожно выпарьте ее досуха, охлажденный осадок обработайте каплей раствора уранилацетата и рассмотрите под микроскопом образовавшиеся кристаллы.

Окрашивание пламени. Летучие соли натрия окрашивают пламя в ярко-желтый цвет. Реакция очень чувствительна: открываемый минимум равен 0,0001 мкг.

Условия проведения реакции

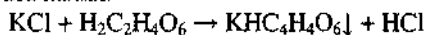
1. Платиновая или нихромовая проволока должна быть тщательно очищена от следов солей. Для этого ее смачивают в HCl и прокаливают в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени.
2. В исследуемой соли должны отсутствовать примеси других соединений, чтобы не произошло маскирование цвета пламени при их сгорании.

Выполнение реакции

Раскаленной проволочкой прикоснитесь к кристалликам соли NaCl . Внесите проволочку с прилипшими к ней крупинками соли в несветящуюся часть пламени горелки. Если яркое желтое окрашивание не исчезнет в течение 10-15 секунд, то делают заключение о присутствии ионов натрия.

2.2.2. РЕАКЦИИ ИОНА K^+

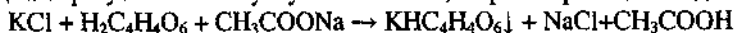
Винная кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ и ее кислая натриевая соль $\text{NaHC}_2\text{H}_4\text{O}_6$ (гидротартрат натрия) образуют с ионами калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



Чувствительность реакции – 1 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при $\text{pH} = 7$.
2. Реакцию проводят в присутствии ацетата натрия CH_3COONa , так как образование $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ сопровождается выделением сильной кислоты и реакция становится обратимой. При добавлении CH_3COONa в результате реакции образуется слабая уксусная кислота, не растворяющая осадок:



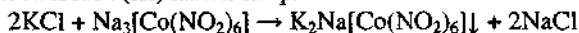
3. Реакция идет без подогревания.
4. Концентрации анализируемого раствора и раствора реагента должны быть высокими.
5. Потирание стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет образование гидротартрата калия, создающего пересыщенные растворы.

Выполнение реакции

В пробирку возьмите 5 капель раствора соли калия, прибавьте 4 капли раствора $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и 3 капли раствора CH_3COONa . Изучите свойства образовавшегося осадка гидротартрата калия:

- а) растворимость в холодной и горячей воде;
- б) отношение к действию сильных кислот и щелочей;
- в) отношение к действию уксусной кислоты.

Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ выделяет из растворов солей калия желтый кристаллический осадок комплексной соли гексанитрокобальтата (III) калия-натрия:



Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакцию следует проводить в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии уксусной кислоты ($\text{pH} = 4-5$).

В сильнокислой среде осадок может не выпасть вследствие образования нестойкой кислоты $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, разлагающейся в момент выделения.

В щелочной среде разлагается сам реагент с образованием бурого осадка $\text{Co}(\text{OH})_3$, мешающего обнаружению K^+ .

2. Ион NH_4^{4+} должен быть удален из раствора, так как он образует с реагентом осадок такой же формы и цвета, как и ион K^+ .

3. Для проведения реакции используется свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия, поскольку при стоянии $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ достаточно быстро разлагается.

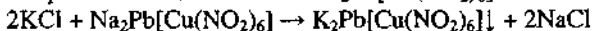
Выполнение реакции

В пробирку возьмите 2–3 капли раствора соли калия, добавьте 2 капли уксусной кислоты и 2–3 капли раствора реагента. После перемешивания

палочкой выпадает желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Изучите свойства образовавшегося осадка:

- а) отношение к сильным кислотам;
- б) отношение к действию щелочи.

Микрокристаллоскопическая реакция. Гексанитрокупрат натрия-свинца $NaPb[Cu(NO_2)_6]$ образует с ионами калия кубические кристаллы черного или коричневого цвета состава $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$:



Предельное разбавление - 1:8000.

Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при pH = 6-7.
2. Этой реакции мешают ионы NH_4^+ поскольку, как и ионы K^+ , они образуют с реагентом черные кристаллы.

Выполнение реакции

Каплю раствора соли калия поместите на предметное стекло и досуха выпарьте на плитке или спиртовке. После того, как соль остынет, обработайте ее раствором гексанитрокупрата натрия-свинца. Образуются характерные кубические кристаллы. Рассмотрите их под микроскопом.

Окрашивание пламени. Соли калия (особенно хлорид или нитрат) окрашивают бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет.

Чувствительность реакции - 0,0001 %.

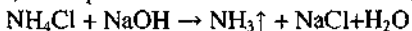
Условия проведения реакции те же, что при реакции окрашивания пламени солями натрия.

Выполнение реакции

Прикоснитесь раскаленной проволокой к кристалликам соли калия. Приставшие к проволоке крупинки внесите в пламя горелки. Бледно-фиолетовое окрашивание пламени указывает на присутствие ионов K^+ .

2.2.3. РЕАКЦИИ ИОНА NH_4^+

Щелочи $NaOH$, KOH разлагают соли аммония с выделением аммиака:



Чувствительность реакций - 0,0001 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакцию ведут в щелочной среде, лучше всего при pH больше 9.
2. Для интенсивного выделения паров аммиака раствор нужно нагреть до 100 °С.

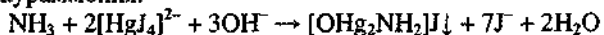
3. Влажную индикаторную бумагу надо держать так, чтобы она не касалась стенок пробирки и жидкости.

Выполнение реакции

В пробирку возьмите 3 капли раствора соли аммония, добавьте несколько капель NaOH и подогрейте содержимое пробирки. Выделяющийся аммиак может быть обнаружен:

- а) по запаху;
- б) по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумаги или по посинению красной лакмусовой бумаги, смоченных дистиллированной водой и внесенных в пары;
- в) по изменению цвета универсальной индикаторной бумаги;
- г) по образованию "дыма" хлорида аммония при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной концентрированной HCl;
- д) по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата ртути (I).

Реактив Нesslerа (смесь комплексной соли $K_2[HgJ_4]$ и KOH) образует с растворами солей аммония аморфный красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:



Чувствительность реакции – 0,002 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Необходимо брать избыток реактива Нesslerа, так как осадок растворим в солях аммония.

2. В растворе должны отсутствовать катионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} и другие, образующие труднорастворимые окрашенные гидроксиды. Для маскировки мешающих катионов добавляют в раствор 50 %-ный раствор $KNaC_4H_4O_6$ (сегнетова соль).

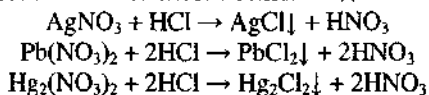
Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 1 каплю раствора соли аммония, 5-10 капель воды, прибавьте 3-4 капли реактива Нesslerа. При этом выпадает осадок красно-бурого цвета. При наличии в растворе только следов аммония раствор окрашивается в желтый цвет.

Лабораторная работа № 3. ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ (группа соляной кислоты)

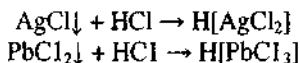
Цель работы: знакомство с групповыми и характерными реакциями ионов свинца, серебра и ртути (I).

При действии группового реагента – разбавленной хлороводородной кислоты – на катионы второй аналитической группы образуются трудно-растворимые в разбавленных кислотах белые осадки:



Задание: все три осадка получите на опыте и изучите следующие их свойства:

а) растворимость в избытке разбавленной HCl и в концентрированной HCl:

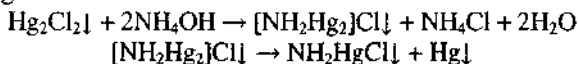


б) различия в растворимости хлоридов серебра, свинца и ртути (I).

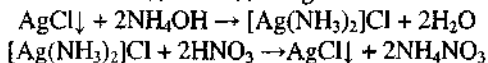
При повышении температуры до 100 °С растворимость хлорида свинца увеличивается в 3 раза, в то время как растворимость хлоридов серебра и ртути (I) остается практически постоянной. Это свойство используется для отделения иона Pb^{2+} от ионов Ag^+ и $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

В отличие от хлоридов серебра и ртути (I), растворимость хлорида свинца довольно значительна и в холодной воде (~10 г/л при 20 °С). Вследствие этого ионы свинца отделяются хлороводородной кислотой не полностью, часть их, оставшаяся в растворе, осаждается впоследствии с третьей группой катионов в виде сульфата свинца. Это необходимо учитывать при систематическом ходе анализа смеси катионов I–III групп.

в) различное отношение хлоридов серебра и ртути (I) к действию аммиака. Хлорид ртути (I) при взаимодействии с аммиаком образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет. Эту реакцию используют для обнаружения $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и отделения ее от катионов Ag^+ :

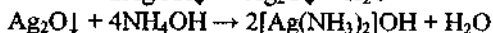
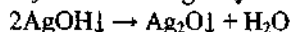
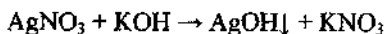


Хлорид серебра хорошо растворим при действии аммиака с образованием комплексной соли, которую можно разрушить действием 2н HNO₃, в результате чего снова выпадает осадок AgCl:



2.3.1. РЕАКЦИИ ИОНА Ag^+

Щелочи NaOH , KOH образуют с ионами Ag^+ бурый осадок оксида серебра Ag_2O , растворимый в NH_4OH вследствие образования аммиачного комплекса:

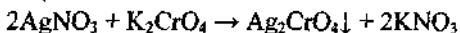


Чувствительность реакции – 0,25 мг/мл.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку две капли раствора соли серебра и прибавьте две капли раствора KOH . Полученный бурый осадок растворите в 5 каплях NH_4OH .

Хромат калия K_2CrO_4 образует с ионами Ag^+ осадок хромата серебра кирпично-красного цвета:



Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

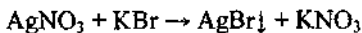
Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при $\text{pH} = 6,5-7,5$.
2. В аммиачной и сильноокислой средах осадок не образуется.
3. Ионы Pb^{2+} , Ba^{2+} и др., образующие осадки с CrO_4^{2-} -ионами, мешают проведению реакции.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 2 капли раствора AgNO_3 , прилейте 3 капли воды и 1 каплю раствора K_2CrO_4 . Проверьте растворимость полученного осадка в гидроксиде аммония, в уксусной и азотной кислотах.

Бромид и иодид калия KBr и KI образуют с катионами Ag^+ аморфные осадки: бледно-желтый бромид серебра AgBr и желтый иодид серебра AgI соответственно:



Чувствительность реакции с KI – 0,25 мг/мл.

Чувствительность реакции с KBr – 0,25 мг/мл.

В отличие от хлорида и бромида серебра, иодид серебра не растворяется в NH_4OH . Причиной является различие величин произведения растворимости.

Микрокристаллоскопическая реакция. Катионы серебра образуют с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ красно-бурые кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

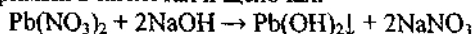
Реакции мешают соли ртути и свинца.

Выполнение реакции

На предметное стекло поместите каплю исследуемого раствора соли серебра, подкисленного уксусной кислотой, и внесите кристаллик $K_2Cr_2O_7$. Образовавшиеся кристаллы рассмотрите под микроскопом.

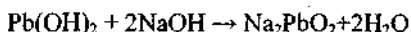
2.3.2. РЕАКЦИИ ИОНА Pb^{2+}

Щелочи $NaOH$, KOH образуют с катионами Pb^{2+} белый осадок $Pb(OH)_2$, растворимый в кислотах и щелочах:

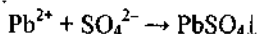


Чувствительность реакции – 1 мг/мл.

Проведите опыт и испытайте отношение $Pb(OH)_2$ к действию едких щелочей и NH_4OH . При действии избытка щелочи образуется плюмбит натрия:



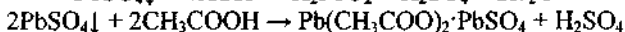
Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают катионы Pb^{2+} в виде белого осадка $PbSO_4$:



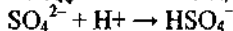
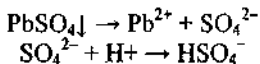
Чувствительность реакции – 0,2 мг/мл.

Задание: проведите опыт, испытайте отношение сульфата свинца к действию щелочей, концентрированной CH_3COOH , хлороводородной и азотной кислот.

Сульфат свинца при нагревании с растворами едких щелочей и концентрированной CH_3COOH растворяется:

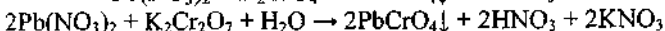
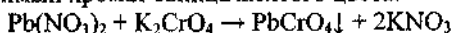


Хлороводородная и азотная кислоты повышают растворимость сульфата свинца, так как SO_4^{2-} -ионы связываются ионами водорода с образованием аниона HSO_4^- :



Диссоциация HSO_4^- подавлена присутствием избытка ионов водорода. Из этого следует, что для удаления иона Pb^{2+} в виде $PbSO_4$ необходимо удаление из раствора указанных кислот.

Хромат K_2CrO_4 и дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образуют с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца желтого цвета:

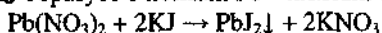


Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

Проведите опыт и испытайте отношение осадка хромата свинца к действию едких щелочей, уксусной кислоты и аммиака.

Хромат свинца растворим в едких щелочах, но нерастворим в аммиаке и уксусной кислоте.

Иодид калия КJ образует с ионами Pb^{2+} желтый осадок:



Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при pH = 3–5.
2. В избытке КJ осадок PbJ_2 растворяется, образуя комплексное соединение $K_2[PbJ_4]$.
3. Эта реакция позволяет обнаружить катионы Pb^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп.

Выполнение реакции

Получите осадок иодида свинца PbJ_2 , возьмите часть его, прибавьте несколько капель воды и 2н CH_3COOH . Осадок растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде золотистых кристаллов.

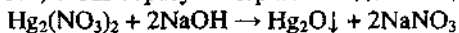
Дитизон (дифенилтиокарбазон) образует с солями свинца внутрикомплексное соединение, окрашенное в кирпично-красный цвет.

Чувствительность реакции высока. Открываемый минимум – 0,04 мкг.

2.3.3. РЕАКЦИИ ИОНА $[Hg_2]^{2+}$

Все соли ртути ядовиты. Работы проводятся в вытяжном шкафу.

Щелочи NaOH, KOH образуют черный осадок оксида ртути (I):



Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

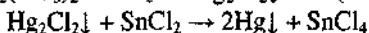
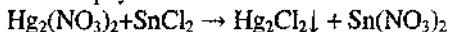
Действие аммиака, представляющее важную качественную реакцию катиона $[Hg_2]^{2+}$, рассматривалось ранее.

Хромат калия K_2CrO_4 образует с катионами $[Hg_2]^{2+}$ красный осадок Hg_2CrO_4 , не растворимый в щелочах и разбавленной азотной кислоте.

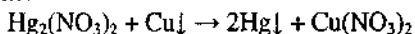
Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Восстановление $[Hg_2]^{2+}$ до металлической ртути:

а) при действии на каплю раствора соли ртути (I) 2–3 каплями свежеприготовленного раствора хлорида олова $SnCl_2$ образуется белый осадок Hg_2Cl_2 , который при стоянии темнеет вследствие восстановления ионов $[Hg_2]^{2+}$ до металлической ртути:



б) восстановление $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути происходит также на медной пластинке:



Условия проведения реакции

1. Медная пластинка должна быть предварительно очищена наждачной бумагой.
2. Сильные окислители мешают проведению реакции.
3. Ионы Hg^{2+} , восстанавливающиеся при этой реакции, должны быть удалены.

Выполнение реакции

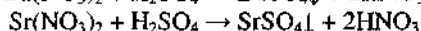
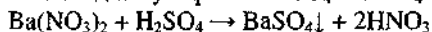
На медную пластинку поместите каплю раствора соли ртути (I) и дайте постоять. Через некоторое время на пластинке образуется серое пятно металлической ртути. Обмойте пластинку и потрите палочкой или фильтровальной бумагой. Пятно станет блестящим.

Лабораторная работа № 4. ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ (группа серной кислоты)

Цель работы: знакомство с групповыми и характерными реакциями ионов бария, стронция, кальция

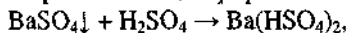
Групповой реагент этой группы катионов – разбавленная серная кислота.

Ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} осаждаются при действии группового реагента полностью, образуя белые осадки сульфатов BaSO_4 и SrSO_4 :



Осаждение катиона Ca^{2+} всегда бывает неполным, так как CaSO_4 достаточно хорошо растворим в воде. Для уменьшения растворимости CaSO_4 его осаждение следует проводить в присутствии этилового спирта (50 % от объема исследуемого раствора).

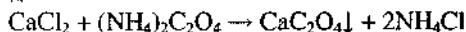
Все сульфаты растворимы в концентрированной серной кислоте:



но при последующем разбавлении полученного раствора водой вновь выпадает осадок соответствующего сульфата.

2.4.1. РЕАКЦИИ ИОНА Ca^{2+}

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с катионами Ca^{2+} белый кристаллический осадок:



Чувствительность реакции – 0,01 мг/мл.

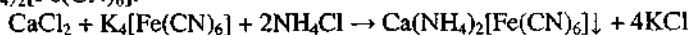
Условия проведения реакции

1. Лучше всего осаждение провести вначале при $\text{pH} = 5-6$, а затем при $\text{pH} = 7-8$.
2. Катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} мешают проведению реакции.

Выполнение реакции

В пробирку возьмите 3 капли раствора CaCl_2 и добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты, затем прилейте 3 капли раствора оксалата аммония и 1–2 капли раствора аммиака. Выпадает белый кристаллический осадок, не растворимый в уксусной кислоте (в отличие от оксалатов бария и стронция, которые незначительно в ней растворяются).

Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами Ca^{2+} белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) аммония-кальция $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при $\text{pH} = 9$ в присутствии аммонийной буферной смеси.
2. Ион бария в значительных концентрациях мешает реакции, так как тоже образует осадок с гексацианоферратом (II) калия.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора соли кальция, прибавьте по одной капле растворов NH_4OH и NH_4Cl , нагрейте и прибавляйте по каплям насыщенный раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок, не растворимый в уксусной кислоте. Эта реакция дает возможность обнаружить ионы кальция в присутствии ионов стронция, так как последний не образует осадка с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Микрорекристаллокопическая реакция

Серная кислота образует с ионами кальция игольчатые кристаллы в виде пучков или звездочек.

Чувствительность реакции – 0,003 мг/мл.

Выполнение реакции

Каплю раствора соли кальция поместите на предметное стекло, добавьте каплю серной кислоты и осторожно нагрейте на пламени до появления белой каймы. Образовавшиеся кристаллы рассмотрите под микроскопом.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

2.4.2. РЕАКЦИИ ИОНА Sr^{2+}

Гипсовая вода (насыщенный водный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) образует с ионами стронция осадок сульфата стронция SrSO_4 .

Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакция с гипсовой водой может применяться при отсутствии катионов бария, а также катионов, которые образуют труднорастворимые осадки с анионом SO_4^{2-} .

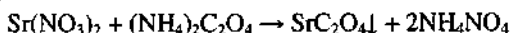
2. Нагревание ускоряет образование осадка.

3. Осадок SrSO_4 появляется не сразу, поэтому следует дать постоять смеси 10–15 минут.

Выполнение реакции

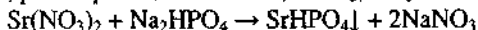
В пробирку налейте 4 капли раствора нитрата стронция, добавьте 5–6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане и наблюдайте образование осадка.

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает катион Sr^{2+} в виде белого осадка SrC_2O_4 :



Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

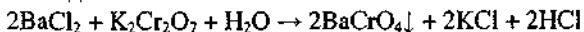
Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 при pH = 5–6 образует с ионами стронция осадок, растворяющийся в HCl , HNO_3 , CH_3COOH :



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

2.4.3. РЕАКЦИИ ИОНА Ba^{2+}

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с катионом бария желтый кристаллический осадок:

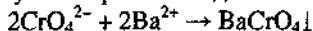


Чувствительность реакции – 0,05 мг/мл.

В осадок выпадает BaCrO_4 , а не $\text{Ba}_7\text{Cr}_2\text{O}_7$, так как в растворе ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ взаимодействуют с водой с образованием ионов CrO_4^{2-} . Концентрация образующихся при этом анионов CrO_4^{2-} вполне достаточна для осаждения катиона Ba^{2+} в виде BaCrO_4 ($K_s(\text{BaCrO}_4)$ достигается быстрее, чем $K_s(\text{BaCr}_2\text{O}_7)$).

Условия проведения реакции

1. Для полного осаждения ионов Ba^{2+} реакцию следует проводить в присутствии избытка ацетата натрия, необходимого для связывания ионов водорода, которые образуются при взаимодействии $Cr_2O_7^{2-}$ -иона с водой:



2. Ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не образуют осадков с дихроматом калия. Поэтому данная реакция используется для обнаружения Ba^{2+} в смеси катионов III группы, а также для отделения ионов бария от ионов кальция и стронция.

Выполнение реакции

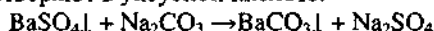
В пробирку возьмите 3 капли раствора соли бария, добавьте избыток раствора CH_3COONa и 3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Наблюдайте выпадение желтого кристаллического осадка.

Серная кислота H_2SO_4 и растворимые сульфаты образуют с ионами бария белый кристаллический осадок $BaSO_4$, не растворимый в кислотах:



Чувствительность реакции – 0,025 мг/мл.

Сульфат бария переводят в раствор, превратив его в карбонат бария, который затем растворяют в уксусной кислоте:



Гипсовая вода при взаимодействии с ионами бария на холоде вызывает немедленное образование осадка $BaSO_4$.

Микрокристаллоскопическая реакция

Фторосиликат аммония $(NH_4)_2[SiF_6]$ образует с ионами бария кристаллы $Ba[SiF_6]$, имеющие форму небольших игл или линз, часто собранных по несколько штук вместе.

Условия проведения реакции

1. Ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} (если количества их не очень велики) не мешают обнаружению ионов Ba^{2+} .

2. Свободные HCl и HNO_3 , должны отсутствовать в растворе.

Выполнение реакции

Каплю исследуемого раствора слабо подкисляют, нагревают на предметном стекле и сейчас же вносят в нее стеклянной палочкой крупинку фторосиликата аммония. Образовавшиеся кристаллы наблюдают под микроскопом.

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

Лабораторная работа № 5. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Цель работы: анализ смеси катионов I–III аналитических групп (индивидуальное контрольное задание).

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трех групп, может быть с осадком и без осадка.

Осадок может содержать хлориды AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , или сульфаты BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , или все перечисленные соли вместе.

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

2.5.1. РАСТВОР БЕЗ ОСАДКА. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Обнаружение иона NH_4^+ .

Помещают в пробирку 5 капель исследуемого раствора, добавляют 5 капель 2н NaOH . Нагревают пробирку на водяной бане. При наличии в растворе ионов NH_4^+ выделяется NH_3 , который обнаруживают по запаху или по изменению цвета индикаторной бумаги.

2.5.2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА (один из вариантов)

1. Отделение катионов II и III групп от катионов I группы. 10–15 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют по каплям 2н раствор хлороводородной кислоты и 2н раствор серной кислоты. Через 10–15 минут осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, содержащей несколько капель 2н раствора хлороводородной кислоты (для понижения растворимости PbCl_2).

Осадок 1
 AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 ,
 PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4

Раствор 1
Катионы I аналитической
группы и Ca^{2+}

2. Отделение ионов Ca^{2+}

К раствору 1 добавляют этиловый спирт (50 % от объема исследуемого раствора), слегка нагревают и дают немного постоять. Осадок CaSO_4 отделяют центрифугированием.

Осадок 2
 CaSO_4

Раствор 2
Катионы I аналитической группы

Осадок 2 обрабатывают холодной водой при перемешивании, отделяют центрифугированием и в полученном растворе обнаруживают ионы Ca^{2+} .

3. Удаление ионов NH_4^+ .

Если ионы NH_4^+ присутствуют, то перед обнаружением Na^+ и K^+ их необходимо удалить. Для этого помещают 10 капель раствора 2 в фарфоровый тигель или маленькую чашечку и выпаривают досуха, затем осадок

прокаливают до полного удаления солей аммония (до прекращения выделения белого дыма). К полученному остатку добавляют несколько капель воды и CH_3COOH . Получают раствор 3.

Раствор 3
Ионы Na^+ , K^+

В растворе 3 обнаруживают ионы Na^+ и K^+ .

4. Отделение ионов Pb^{2+} .

Осадок 1 помещают в фарфоровую чашку, обрабатывают небольшим количеством горячей воды и нагревают почти до кипения. Горячую смесь центрифугируют. В растворе переходит Pb^{2+} .

Осадок 3
 AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4
Раствор 4
Ионы Pb^{2+}

В растворе 2 обнаруживают ионы Pb^{2+} .

5. Удаление PbSO_4 из осадка 3.

К осадку 3 добавляют несколько капель 30 %-ного раствора ацетата аммония и нагревают почти до кипения. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 4
 AgCl , Hg_2Cl_2 , BaSO_4 , SrSO_4
Раствор 5
 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot \text{PbSO}_4$

6. Обнаружение ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и отделение ионов Ag^+ .

Осадок 4 обрабатывают концентрированным водным раствором аммиака и хорошо перемешивают. В присутствии ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осадок моментально чернеет.

Осадок 5
 $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$, BaSO_4 , SrSO_4
Раствор 6
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

В растворе 6 обнаруживают ионы Ag^+ .

7. Отделение $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$.

Осадок 5 обрабатывают при нагревании царской водкой (смесь 1 капли 6н раствора HNO_3 с 3 каплями концентрированной HCl). При этом ртуть переходит в раствор в виде Hg^{2+} . Избыток кислот удаляется выпариванием. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 6
 BaSO_4 , SrSO_4
Раствор 7
Ионы Hg^{2+}

В растворе 7 подтверждают наличие ионов Hg^{2+} действием SnCl_2 или KI .

8. Перевод BaSO_4 и SrSO_4 в BaCO_3 и SrCO_3 .

Осадок 6 помещают в фарфоровую чашку или тигель, добавляют 20 капель насыщенного раствора Na_2CO_3 и кипятят несколько минут на водяной бане, время от времени хорошо перемешивая. Раствор с осадком центрифугируют, центрифугат отбрасывают, а осадок снова обрабатывают раствором Na_2CO_3 . Повторив эту операцию 2–3 раза, осадок тщательно

(2 раза) промывают горячей дистиллированной водой (для удаления ионов SO_4^{2-}) и отделяют центрифугированием.

Осадок 7

$\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3$

Раствор 8

(не исследуют)

Осадок 7 растворяют при нагревании в 3–5 каплях 2н раствора CH_3COOH . Если полного растворения осадка в CH_3COOH не происходит, то нерастворившийся остаток (часть BaSO_4) центрифугируют и отбрасывают, поскольку в раствор переходит вполне достаточное для обнаружения количество иона Ba^{2+} .

В растворе, полученном после растворения осадка в CH_3COOH , обнаруживают ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} .

9. Обнаружение ионов Ba^{2+} .

Сначала действием K_2CrO_4 (или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) обнаруживают Ba^{2+} . Для этого к капле анализируемого раствора прибавляют по капле растворов CH_3COONa и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Образование желтого осадка BaCrO_4 указывает на присутствие иона Ba^{2+} .

Если ионы Ba^{2+} обнаружены, их следует удалить из раствора, поскольку они мешают обнаружению Sr^{2+} . С этой целью ко всему раствору прибавляют CH_3COONa (до $\text{pH} = 4\text{--}5$), затем добавляют по каплям $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет. Появление окраски свидетельствует об избытке ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе и, следовательно, о полноте осаждения ионов Ba^{2+} .

Осадок 8

BaCrO_4 отбрасывают

Раствор 9

Ионы Sr^{2+}

Раствор 9 исследуют на присутствие ионов Sr^{2+} .

10. Обнаружение ионов Sr^{2+} .

Для обнаружения ионов Sr^{2+} необходимо, прежде всего, отделить $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Для этого раствор 9 нагревают почти до кипения, добавляют по каплям 6н водный раствор аммиака до щелочной реакции. При этом оранжевая окраска раствора переходит в желтую. Затем к горячему раствору приливают 3–4 капли раствора гидрофосфата аммония, снова нагревают почти до кипения, перемешивают, центрифугируют. Остаток фосфата стронция $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ промывают теплой водой до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными.

Осадок $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяют в 2н растворе CH_3COOH . К 1–2 каплям полученного раствора прибавляют 2–3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, раствор нагревают. В присутствии ионов Sr^{2+} выпадает белый осадок SrSO_4 .

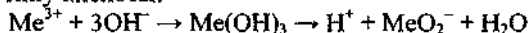
2.5.3. РАСТВОР С ОСАДКОМ

Раствор с осадком взбалтывают, отбирают 10–15 капель в пробирку и далее проводят анализ, как и в случае раствора без осадка.

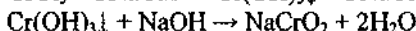
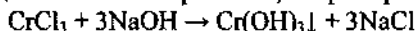
Лабораторная работа № 6. ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Цель работы: знакомство с групповыми и характерными реакциями катионов алюминия, хрома, цинка, олова (II, IV).

Групповым реагентом на катионы этой группы являются едкие щелочи (в избытке). Образующиеся при действии группового реагента гидроксиды амфотерны, т. е. способны диссоциировать в растворе и по типу основания, и по типу кислоты:



Едкие щелочи образуют со всеми катионами четвертой группы гидроксиды, растворяющиеся в избытке реагента, например:



Задание: проведите реакции катионов четвертой группы с эквивалентным и избыточным количеством едких щелочей.

Большинство солей катионов четвертой аналитической группы подвергается гидролизу, например:

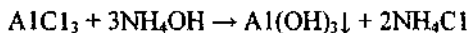


Растворимые карбонаты Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждают ионы Al^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Sn}(\text{III})$, $\text{Sn}(\text{IV})$ в виде соответствующих гидроксидов, катионы цинка – в виде основных солей.

Задание: проведите реакции карбоната натрия с катионами четвертой аналитической группы. Напишите соответствующие уравнения реакций.

2.6.1. РЕАКЦИИ ИОНА Al^{3+}

Аммиак NH_4OH осаждают ионы Al^{3+} в виде белого студенистого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$:

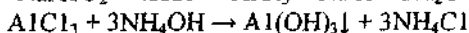


Чувствительность реакции – 1 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Осаждение Al^{3+} из растворов ведется при добавлении смеси раствора аммиака с солью аммония, так как гидроксид алюминия не растворяется в солях аммония.

2. Если алюминий находится в растворе в виде алюмината, то для осаждения его аммиаком необходимо разрушить алюминат, действуя какой-либо минеральной кислотой:



Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора соли алюминия, прибавьте 3 капли раствора NH_4OH и кристаллик хлорида аммония. Выпадает белый студенистый осадок.

Алюминон (аммонийная соль ауриINTRИКАРБОНОВОЙ кислоты) $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$ образует с ионами Al^{3+} внутрикомплексную соль красного цвета.

Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при $\text{pH} = 8,5-9,5$.
2. Ионы Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} мешают проведению реакции.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 5 капель испытуемого раствора, добавьте 3 капли 2н раствора CH_3COOH и 5 капель алюминона. Пробирку со смесью нагрейте на водяной бане, перемешайте, добавьте раствор аммиака до щелочной реакции, а затем 4 капли 2н раствора карбоната аммония. Выпадает красный осадок или появляется красная окраска раствора.

Ализарин (1,2-диокснантирахинон) образует с гидроксидом алюминия труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое "алюминиевым лаком".

Чувствительность реакции – 0,65 мкг.

Условия проведения реакции

1. Реакцию ведут в аммиачной среде.
2. Ионы Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Sn (II) мешают проведению реакции.

Выполнение реакции

На полоску фильтровальной бумаги нанесите 2 капли раствора AlCl_3 и подержите ее 1–2 минуты над склянкой с концентрированным аммиаком. При этом ионы Al^{3+} осаждаются в виде гидроксида. На полученное влажное пятно поместите каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака, при этом ализарин окрашивается в красно-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.

8-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ образует с солями алюминия зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолината алюминия.

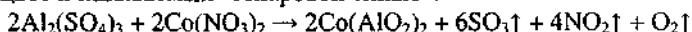
Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при $\text{pH} = 5$.
2. Необходимо присутствие ацетатного буфера.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 2 капли раствора соли алюминия, добавьте 3 капли раствора CH_3COONa . Выпадает осадок оксихинолината алюминия, растворимый в минеральных кислотах.

Реакция сухим путем. Раствор нитрата кобальта при реакции с сухими солями алюминия образует алюминат кобальта $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, имеющий синий цвет и называемый "тенаровой синью":



Условия проведения реакции

1. Раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ должен быть очень разбавленным, так как при прокаливании образуется черный оксид кобальта, который маскирует "тенаровую синь".

2. Проведению этой реакции мешают катионы Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} .

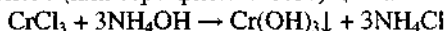
Выполнение реакции

Немного сухой соли алюминия поместите в ушко нихромовой проволоки, смочите 1–2 каплями раствора соли кобальта и прокалите в пламени горелки.

2.6.2. РЕАКЦИИ ИОНА Cr^{3+}

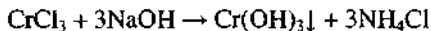
Хром образует два ряда устойчивых солей: соли хрома (III) и соли хромовой или двуххромовой кислот. Растворы солей, содержащие ионы Cr^{3+} , имеют зеленую или фиолетовую окраску; растворы, содержащие хромат-ион (CrO_4^{2-}) – желтую; дихромат-ион ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) – оранжевую.

Аммиак NH_4OH образует с ионами Cr^{3+} осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого (или серо-фиолетового) цвета:



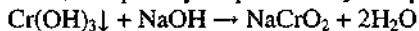
Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

Гидроксид натрия NaOH образует с ионами Cr^{3+} осадок гидроксида хрома:

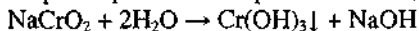


Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

При избытке щелочи гидроксид хрома растворяется с образованием хромита NaCrO_2 , имеющего красивую ярко-зеленую окраску:



Хромит натрия NaCrO_4 , в отличие от алюмината натрия NaAlO_2 , гидролизуетсся водой при нагревании с образованием гидроксида хрома:



Выполнение реакции

Налейте в первую пробирку 3–4 капли раствора хлорида хрома, а во вторую – 3–4 капли раствора хлорида алюминия, в каждую пробирку добавьте 10–12 капель 2н раствора 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 вновь осадка не образуется.

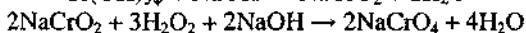
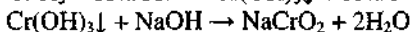
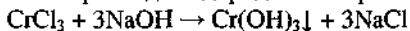
Реакция соосаждения. Гидроксиды NaOH и KOH при действии на ион Cr^{3+} в присутствии иона Zn^{2+} образуют осадок цинката хрома, не растворимый в избытке осадителя.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора CrCl_3 , добавьте 3 капли раствора ZnCl_2 , перемешайте и прилейте 10–12 капель раствора гидроксида натрия.

Задание: опишите результаты опыта и напишите уравнение реакции.

Реакции окисления иона Cr^{3+} в CrO_4^{2-} -ион могут протекать в щелочной среде при действии пероксида водорода или пероксида натрия:



Чувствительность реакции – 0,05 мг/мл.

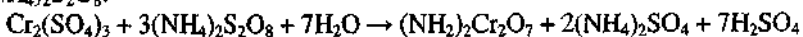
Условия проведения реакции

1. Окисление Cr^{3+} до CrO_4^{2-} должно протекать в щелочной среде.
2. Превращение CrO_4^{2-} в H_2CrO_6 протекает в кислой среде при действии дополнительного количества пероксида.

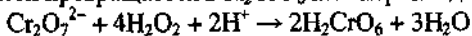
Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 4 капли раствора соли хрома (III), добавьте 3 капли раствора H_2O_2 и 4 капли раствора NaOH. Нагревайте 3–4 минуты. В присутствии CrO_4^{2-} раствор над осадком окрасится в желтый цвет. После охлаждения осадок отфильтруйте и к фильтрату добавьте HNO_3 до появления оранжевой окраски, затем прилейте 6–8 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом и 2–3 капли H_2O_2 . Смесь перемешайте. Появление интенсивно-синей окраски верхнего слоя указывает на образование надхромовой кислоты H_2CrO_6 (CrO_5).

Реакции окисления Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ могут протекать в кислой среде при действии перманганата калия KMnO_4 или персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Если далее на полученный раствор подействовать пероксидом водорода, то $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ион превращается в H_2CrO_6 или пероксид хрома CrO_5 :



Чувствительность реакции с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 0,05 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при $\text{pH} = 1-2$.
2. Нагревание ускоряет реакцию.
3. Ионы-восстановители мешают реакции.
4. Реакция идет в присутствии катализатора ионов Ag^+ .
5. Надхромовая кислота H_2CrO_6 неустойчива в водных растворах, поэтому реакцию проводят в присутствии смеси изоамилового спирта и эфира, в которой она хорошо растворима.

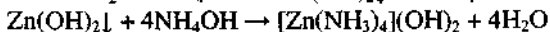
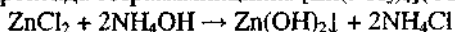
Выполнение реакции

Возьмите 5 капель персульфата аммония, прибавьте 1 каплю 2н серной кислоты и 1 каплю раствора AgNO_3 , а затем 3 капли раствора сульфата хрома (хлорид хрома нельзя брать, так как Cl^- -ион окисляется сильными окислителями до свободного хлора). Смесь нагрейте. После нагревания смесь приобретает оранжевый цвет вследствие образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона. Если этот раствор охладить и добавить к нему 3 капли пероксида водорода, смесь изоамилового спирта с эфиром и быстро взболтать, то верхний слой окрашивается в синий цвет вследствие образования надхромовой кислоты или пероксида хрома (CrO_5).

Реакция образования пероксида хрома CrO_5 очень чувствительна и позволяет открыть ионы Cr^{3+} , CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в присутствии катионов всех аналитических групп.

2.6.3. РЕАКЦИИ ИОНА Zn^{2+}

Аммиак NH_4OH образует с ионом Zn^{2+} белый осадок гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения – гидроксида тетраамминцинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:



Гидроксид цинка, обладая сравнительно большой величиной произведения растворимости, растворяется также в NH_4Cl . Поэтому ион Zn^{2+} в присутствии соли аммония не осаждается в виде гидроксида. Проведите опыт.

Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок основной соли, состав которой зависит от температуры и концентрации раствора.

Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Сероводород образует с ионами Zn^{2+} белый осадок сульфида цинка ZnS :



Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

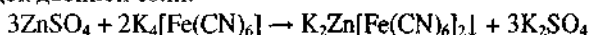
Условия проведения реакции

1. Реакция протекает лучше в уксусно-кислой среде.
2. Присутствие окислителей мешает реакции.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида цинка, 2 капли раствора CH_3COONa и добавьте 5 капель сероводородной воды. Наблюдайте выпадение осадка.

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



Эта реакция позволяет отличить Zn^{2+} от Al^{3+} , который с гексацианоферратом (II) калия осадка не образует.

Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Дитизон (дифенилтиокарбазон), применяемый в виде раствора в хлороформе или четыреххлористом углероде, образует с ионом Zn^{2+} внутрикомплексную соль красного цвета.

Предельное разбавление – 1:10000.

Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят в щелочной среде.

Данная реакция позволяет обнаружить цинк в присутствии других катионов, так как образующаяся соль окрашивает не только органический, но и водный слой.

2. Если окрашивание наблюдается только в слое растворителя, то это еще не говорит о присутствии иона цинка.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 2 капли раствора соли цинка и 5 капель 2н раствора $NaOH$. Выпавший осадок отцентрифугируйте. Каплю центрифугата поместите на предметное стекло или в маленькую фарфоровую чашечку и обработайте 2–3 каплями дитизона, перемешивайте смесь стеклянной палочкой до тех пор, пока весь растворитель не испарится. При наличии Zn^{2+} водный раствор приобретает розовую или красную окраску.

При отсутствии Zn^{2+} в анализируемом растворе можно наблюдать появление желтой окраски, вызванной образованием дитизоната натрия.

Микрокристаллоскопическая реакция. Тетрароданомеркурат (II) аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ образует с ионами Zn^{2+} кристаллы в форме треугольников и клиньев.

Чувствительность реакции – 0,003 мг/мл.

Условия проведения реакции

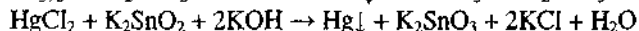
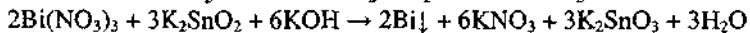
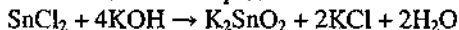
1. Испытуемый раствор необходимо подкислить.
2. Реакцию следует проводить с растворами умеренной концентрации.
3. Наличие в испытуемом растворе катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и других мешает открытию Zn^{2+} .
4. В присутствии ионов кобальта осадок окрашивается в синий цвет.

Выполнение реакции

На предметное стекло нанесите каплю исследуемого раствора, подкисленного CH_3COOH . Затем прибавьте раствор $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Выпавшие кристаллы наблюдайте под микроскопом.

2.6.4. РЕАКЦИИ ИОНОВ Sn (II)

Восстановление ионом Sn (II) солей висмута и ртути (II). Ион Sn^{2+} является довольно сильным окислителем, способным восстанавливать многие ионы металлов из растворов их солей до свободных металлов. Реакции часто протекают в щелочной среде:



Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. К анализируемому раствору прибавляют гидроксид натрия или калия до образования Na_2SnO_2 или K_2SnO_2 соответственно.
2. Если в растворе присутствуют ионы Sb (III), то обнаружение ионов Sn (II) проводят в присутствии анилина.

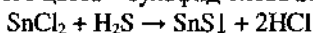
Выполнение реакции

В пробирку налейте 4 капли раствора $SnCl_2$ и 6 капель 2н раствора NaOH. Если осадок образуется, отцентрифугируйте его. 3 капли центрифугата поместите в пробирку и добавьте 2 капли раствора нитрата висмута. Подобный опыт проведите с $HgCl_2$.

При наличии в растворе ионов Sn (II) выпадет черный осадок висмута или серый осадок ртути.

Если в исследуемом растворе присутствуют ионы Sb (III), то поступают следующим образом: на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора нитрата висмута, высушивают, туда же помещают каплю исследуемого раствора и затем каплю анилина $C_6H_5NH_2$. При наличии в растворе ионов Sn (II) через некоторое время на бумаге проявляется темное пятно. Этой реакцией можно обнаружить Sn (II) в присутствии катионов всех аналитических групп.

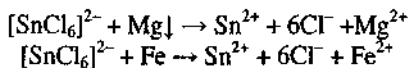
Сероводородная вода в кислых растворах образует с ионами Sn (II) осадок темно-коричневого цвета – сульфид олова SnS :



Осадок растворим в концентрированной HCl , но не растворим в щелочном растворе $(NH_4)_2S$ и Na_2S .

2.6.5. РЕАКЦИИ ИОНОВ Sn (IV)

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

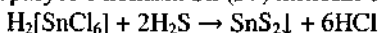


Реакции протекают в кислой среде. Образовавшиеся в результате восстановления ионы Sn^{2+} можно обнаружить по реакции восстановления Hg^{2+} и Bi^{3+} .

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 5 капель раствора $SnCl_4$, добавьте 2 капли концентрированной HCl и бросьте 2 стружки металлического магния, нагрейте. К полученному раствору добавьте 8 капель 2н $NaOH$ и отцентрифугируйте образовавшийся осадок $Fe(OH)_2$. 3 капли центрифугата перенесите в пробирку и добавьте 2 капли раствора нитрата висмута. При наличии в растворе ионов Sn (III) выпадает черный осадок висмута.

Сероводород образует с ионами Sn (IV) желтый осадок SnS_2 :



Осадок SnS_2 , в отличие от SnS , растворим как в соляной кислоте, так и в щелочных растворах сульфида аммония и сульфида натрия.

Лабораторная работа № 7. ПЯТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

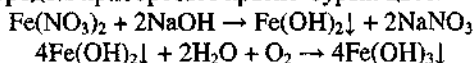
Цель работы: знакомство с групповыми и характерными реакциями катионов магния, марганца, железа (II, III), висмута, сурьмы (III, V)

Элементы, образующие катионы пятой аналитической группы, за исключением висмута и магния, имеют переменную степень окисления и обладают склонностью к комплексообразованию. Гидроксиды катионов пятой группы, кроме гидроксида сурьмы (III), не обладают амфотерностью и не образуют растворимых аммиакатов. Катионы этой группы количественно осаждаются избытком гидроксидов NaOH и KOH, которые являются групповым реагентом.

2.7.1. РЕАКЦИИ ИОНА Fe²⁺

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

Щелочи NaOH и KOH осаждают ионы Fe²⁺ в виде гидроксида железа (II) Fe(OH)₂ белого цвета, который на воздухе в результате частичного окисления кислородом приобретает красно-бурый цвет:



Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 2 капли раствора соли железа (II), добавьте 5 капель дистиллированной воды и 2 капли раствора NaOH. Обратите внимание на цвет и характер осадка.

Аммиак NH₄OH образует с ионом Fe²⁺ осадок гидроксида железа (II):



Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

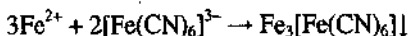
Условия проведения реакции

1. Реакция должна проводиться при pH = 12–13.
2. Присутствие солей аммония препятствует выпадению осадка.
3. Кислород воздуха вызывает изменение окраски осадка вследствие частичного окисления иона Fe²⁺.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 2 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 4 капли дистиллированной воды, 5 капель раствора хлорида аммония, а затем 3 капли раствора гидроксида аммония. Проверьте, образуется ли осадок.

Гексацианоферрат (III) калия образует с ионами Fe^{2+} синий осадок "турнбулевой сини" (гексацианоферрата (III) железа (II)), не растворимый в кислотах:



Чувствительность реакции – 0,25 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакция дает хорошие результаты при $\text{pH} = 3$.
2. Свободные гидроксиды NaOH и KOH вызывают разложение "турнбулевой сини".
3. Ионы Fe^{2+} и другие катионы пятой аналитической группы не мешают проведению реакции.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 2 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 5 капель дистиллированной воды и 3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Обратите внимание на цвет осадка.

Задание: проверьте растворимость осадка в кислотах и щелочах.

Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с ионами Fe^{2+} внутримолекулярную соль карминово-красного цвета.

Условия проведения реакции

1. Реакция проводится в аммиачной среде при $\text{pH} = 9$ в присутствии винной кислоты, прибавляемой для связывания в комплекс ионов Fe^{2+} , которые с аммиаком могут образовывать осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
2. Обнаружению ионов Fe^{2+} мешают ионы Ni^{2+} .

Выполнение реакции

На предметное стекло поместите каплю анализируемого раствора, добавьте каплю раствора реактива Чугаева, каплю раствора гидроксида аммония и каплю раствора винной кислоты. В присутствии катионов Fe^{2+} раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

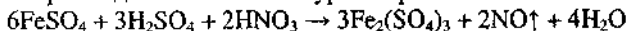
Окисление иона Fe^{2+} в ион Fe^{3+}

Условия проведения реакции

1. Реакция проводится при pH меньше 7.
2. Для окисления берут концентрированную азотную кислоту.
3. Реакция протекает лучше при нагревании.

Выполнение реакции

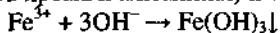
Возьмите в пробирку 3 капли раствора соли железа (II), прибавьте 3 капли 2н раствора серной кислоты и 2–3 капли раствора азотной кислоты, смесь нагрейте до исчезновения бурой окраски:



2.7.2. РЕАКЦИИ ИОНА Fe

Растворы солей железа (III) имеют желтую или красно-бурую окраску.

Щелочи NaOH, KOH и гидроксид аммония образуют с ионами железа красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, не растворимый в избытке щелочи (в отличие от гидроксидов хрома и алюминия) и солей аммония:



Чувствительность реакции – 0,25 мг/мл.

Условия проведения реакции

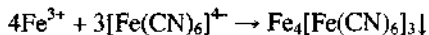
1. Реакцию проводят при pH больше 7.
2. Реакцию можно проводить в присутствии солей аммония.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида железа (III), добавьте 3 капли дистиллированной воды и 3 капли раствора щелочи. Обратите внимание на характер и цвет осадка.

Задание: половину осадка вместе с жидкостью перенесите в другую пробирку. В первую пробирку добавьте 5 капель раствора хлорида аммония, а во вторую – 4 капли хлороводородной кислоты. Наблюдайте, где будет растворяться осадок. Напишите уравнение реакции.

Гексацианоферрат (II) калия образует с ионом железа (III) темносиний осадок "берлинской лазури" (гексацианоферрата (II) железа (III)) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

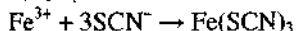
Условия проведения реакции

1. Реакция проводится при pH меньше 3.
2. Свободные щелочи разлагают "берлинскую лазурь".
3. Избыток гексацианоферрата (II) калия нежелателен, так как может вызвать образование растворимой формы "берлинской лазури".

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 2 капли раствора сульфата железа (III), добавьте 3 капли дистиллированной воды, 1 каплю раствора HCl и 2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Образуется синий осадок или окрашивание.

Роданид (тиоцианат) аммония NH_4SCN образует с ионом Fe^{3+} роданид железа кроваво-красного цвета:



Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакция проводится при pH меньше 3.
2. Для полноты протекания реакции следует использовать концентрированные растворы NH_4SCN или KSCN .

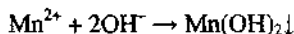
Выполнение реакции

В пробирку налейте 3 капли раствора сульфата железа (III), прилейте 2 капли раствора роданида калия или аммония. Обратите внимание на окраску раствора.

2.7.3. РЕАКЦИИ ИОНА Mn^{2+}

Растворы солей марганца (II) имеют бледно-розовую окраску, разбавленные растворы бесцветны.

Щелочи NaOH, KOH осаждают ионы Mn^{2+} с образованием белого осадка гидроксида марганца (II), растворимого в кислотах, но не растворимого в щелочах:



Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакция проводится при pH = 9–10.
2. Кислород воздуха вызывает изменение окраски осадка вследствие перехода Mn (II) в Mn (IV). При этом образуется марганцоватистая кислота H_2MnO_3 .

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора сульфата марганца, добавьте 3 капли воды и 4 капли раствора щелочи. Образуется белый осадок, который меняет окраску до желто-бурой.

Аммиак NH_4OH осаждают ионы Mn^{2+} в виде $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Чувствительность реакции – 0,5 мг/мл.

Условия проведения реакции

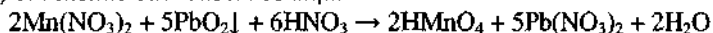
1. Реакция проводится при pH = 9–10.
2. В присутствии солей аммония осадка не образуется, так как они способствуют его растворению.

Выполнение реакции

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

Окисление иона Mn^{2+} в MnO_4^- -ион диоксидом свинца PbO_2 и персульфатом аммония:

а) окисление диоксидом свинца:



Чувствительность реакции – 0,05 мг/мл.

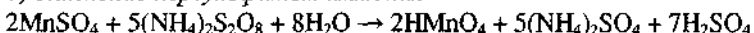
Условия проведения реакции

1. Реакция должна проводиться при pH меньше 2.
2. Хлорид марганца брать нельзя, так как восстановители мешают проведению реакции.
3. В диоксиде свинца не должно быть примесей марганца (II).
4. Умеренное нагревание способствует проведению реакции.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку немного диоксида свинца, добавьте 5 капель азотной кислоты и нагрейте. Если окраска раствора не станет малиновой (значит, нет примеси солей марганца в PbO_2), то добавьте каплю разбавленного в 10 раз раствора соли Mn (II) и перемешайте его. При этом ион Mn^{2+} окисляется в $HMnO_4$, имеющую характерную малиновую окраску.

б) окисление персульфатом аммония



Чувствительность реакции – 0,05 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Опыт проводится при pH меньше 2.
2. Реакция протекает в присутствии катализатора – ионов Ag^+ .
3. Концентрация раствора соли марганца должна быть минимальной.
4. Хлорид марганца брать нельзя, так как восстановители мешают проведению реакции.
5. Нагревание способствует протеканию реакции.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку немного раствора персульфата аммония, прибавьте 8 капель 2н раствора HNO_3 , 2 капли раствора нитрата серебра и нагрейте. В нагретую смесь внесите на палочке каплю разбавленного испытуемого раствора соли марганца (II) и перемешайте. Происходит окисление ионов Mn^{2+} в марганцовую кислоту, имеющую характерный малиновый цвет.

Реакции окисления иона Mn^{2+} в MnO_4^{2-} -ион имеют большое значение для обнаружения иона Mn^{2+} , так как позволяют обнаружить его в присутствии катионов всех аналитических групп.

2.7.4. РЕАКЦИИ ИОНА Bi^{3+}

Гидролиз – одна из характерных реакций на висмут.

Условия проведения реакции

1. Реакцию гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута, так как образующийся при реакции хлорид висмутила BiOCl менее растворим, чем нитрат висмутила BiONO_3 .

2. Соли сурьмы мешают проведению реакции.

3. Хлорид висмутила не растворяется в винной кислоте (в отличие от хлорида антимонита SbOCl).

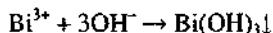
Выполнение реакции

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



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

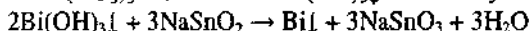
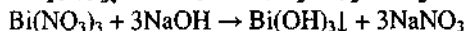
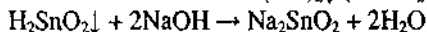
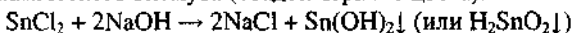
Щелочи NaOH и KOH образуют с ионами Bi^{3+} белый осадок гидроксида висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах, но не растворимый в щелочах:



Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида висмута и прибавьте 2 капли раствора щелочи. Выпадает белый осадок.

Станниты натрия и калия Na_2SnO_2 и K_2SnO_2 восстанавливают ион Bi^{3+} до металлического висмута (осадок черного цвета):



Чувствительность реакции – 0,05 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Для проведения реакции берется свежеприготовленный раствор хлорида олова (II).

2. Не следует брать большой избыток щелочи.

3. Проведению реакции мешают ионы Ag^+ , Hg^{2+} и другие.

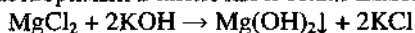
Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида олова (II), прибавьте избыток раствора NaOH , чтобы первоначально выпавший осадок раство-

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

2.7.5. РЕАКЦИИ ИОНА Mg^{2+}

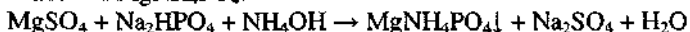
Щелочи $NaOH$ и KOH образуют с ионами магния белый аморфный осадок $Mg(OH)_2$, растворимый в кислотах и солях аммония:



Эта реакция может быть использована для отделения в ходе анализа иона магния.

Чувствительность реакции – 0,05 мг/мл.

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с ионами Mg^{2+} в присутствии аммиака и хлорида аммония белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$:



Чувствительность реакции – 0,01 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакция проводится в аммиачной среде при $pH = 8$.
2. Избыток ионов NH_4^+ мешает проведению реакции (выпадению осадка $MgNH_4PO_4$).
3. Не следует брать избыток хлороводородной кислоты.
4. Катионы всех аналитических групп, кроме первой, могут мешать проведению реакции.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора соли магния и смешайте с 4 каплями 2н HCl и 3 каплями раствора гидрофосфата натрия. После этого к раствору прибавляйте по каплям 2н раствор аммиака до образования белого осадка $MgNH_4PO_4$.

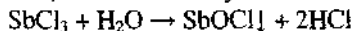
Микрокристаллоскопическая реакция. Ион Mg^{2+} обнаруживают, пользуясь реакцией образования фосфата магния-аммония.

Выполнение реакции

Каплю раствора соли магния, содержащую немного хлорида аммония, поместите на предметное стекло и обработайте в парах аммиака. Затем поместите в каплю кристаллик гидрофосфата натрия $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и рассмотрите кристаллы под микроскопом.

2.7.6. РЕАКЦИИ ИОНОВ $Sb(III)$

Гидролиз. Соли сурьмы при действии на них воды подвергаются гидролизу в большей степени, чем соли висмута:



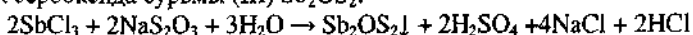
Условия проведения реакции

1. pH среды должен быть не меньше 3–4. В избытке кислоты осадок может не выделиться.
2. Нагревание способствует образованию осадка.
3. Наличие винной кислоты в растворе препятствует образованию осадка (в отличие от соединений висмута).

Выполнение реакции

Несколько капель раствора соли сурьмы разбавьте водой – выпадет белый осадок хлорида антимония (или хлороксида сурьмы).

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образует с ионами сурьмы (III) красный осадок серооксида сурьмы (III) Sb_2OS_2 :



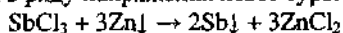
Условия проведения реакции

1. Избыток серной кислоты разлагает реактив.
2. Реакцию проводят при нагревании.
3. Наличие ионов Bi^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и других, образующих труднорастворимые сульфиды, мешает проведению реакции.

Выполнение реакции

В пробирку налейте 2 капли раствора хлорида сурьмы (III), добавьте каплю раствора серной кислоты и 5–6 капель воды, бросьте кристаллик тиосульфата натрия и нагрейте. Наблюдайте появление осадка.

Восстановление Sb^{3+} до металлической сурьмы можно произвести металлами, стоящими в ряду напряжения левее сурьмы:



Чувствительность реакции с цинком – 0,5 мг/мл.

Условия проведения реакции

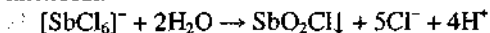
1. Реакцию проводят при pH = 1–2.
2. Испытуемый раствор не должен содержать сильных окислителей.
3. Почернение пластины происходит через 2–3 минуты.

Выполнение реакции

На хорошо очищенную наждачной бумагой цинковую, алюминиевую или железную пластинку нанесите каплю подкисленного хлороводородной кислотой анализируемого раствора. Через некоторое время поверхность пластинки под каплей становится черной.

2.7.7. РЕАКЦИИ ИОНОВ Sb (V)

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



Щелочи NaOH, KOH и аммиак NH₄OH образуют с Sb (V) белый осадок метасурьмяной кислоты:



Металлы (цинк, олово, магний, железо) действуют на Sb (V) так же, как на Sb (III).

Лабораторная работа № 8. ШЕСТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

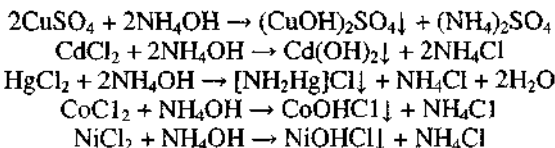
Цель работы: знакомство с групповыми и характерными реакциями катионов меди, кадмия, никеля, кобальта, ртути (II)

Катионы шестой аналитической группы характеризуются способностью к комплексообразованию. Групповым реагентом на катионы этой группы является NH₄OH, взятый в избытке. Растворы солей меди, кобальта и никеля окрашены, кадмия и ртути – бесцветны.

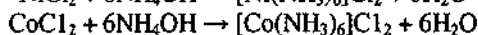
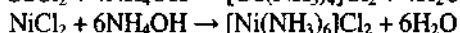
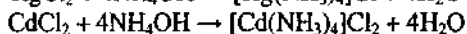
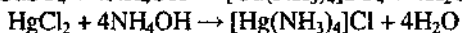
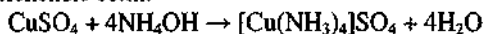
Гидроксиды NaOH и KOH образуют с растворами, содержащими катионы Cu²⁺, Cd²⁺ и Ni²⁺, аморфные осадки гидроксидов, с катионами Hg²⁺ – оксид, с катионами Co²⁺ – основные соли. Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl, HNO₃, H₂SO₄) и в избытке аммиака, кроме соединений ртути (II), которые растворяются в 25 %-ном растворе аммиака лишь при добавлении солей аммония.

Задание: проведите опыты, напишите уравнения реакций.

Раствор аммиака (в эквивалентном количестве) взаимодействует с катионами шестой аналитической группы с образованием следующих соединений:



Концентрированный раствор аммиака (в избытке) образует растворимые комплексные соли:



Образование аммиакатов ртути (II) и кобальта происходит при нагревании и добавлении к раствору хлорида аммония (избыток иона NH_4^+ сдвигает реакцию вправо).

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

Сероводород из нейтральных растворов осаждает все катионы шестой аналитической группы в виде сульфидов. Сульфиды меди, ртути (II), никеля и кобальта окрашены в черный цвет. Сульфид кадмия имеет желтую окраску.

2.8.1. РЕАКЦИИ ИОНА Cu^{2+}

Аммиак NH_4OH , взятый в некотором избытке, образует аммиакат меди, имеющий сине-фиолетовую окраску.

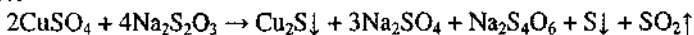
Чувствительность реакции – 0,25 мг/мл.

Выполнение реакции

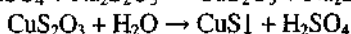
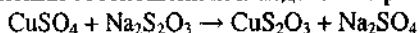
В фарфоровую чашечку поместите 5 капель раствора соли меди, осторожно выпарьте досуха, охладите и на периферическую часть пятна нанесите каплю концентрированного раствора аммиака. Появление интенсивной сине-фиолетовой окраски указывает на присутствие иона Cu^{2+} . Эту реакцию удобно использовать для обнаружения иона Cu^{2+} в присутствии катионов всех групп.

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образует с ионами Cu^{2+} осадок смеси сульфида меди Cu_2S с серой.

Реакция иона Cu^{2+} с тиосульфатом натрия протекает с образованием различных продуктов в зависимости от количества реагента. При избытке реагента ее суммарное уравнение может быть представлено следующим образом:



При эквивалентных соотношениях и недостатке реагента:



Условия проведения реакции

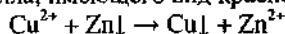
1. Реакцию проводят в присутствии серной кислоты и при нагревании.
2. Азотная кислота должна отсутствовать, так как она окисляет тиосульфат натрия до Na_2SO_4 и S.

Выполнение реакции

Налейте в пробирку 3 капли раствора сульфата меди, добавьте 5 капель воды и 3 капли раствора серной кислоты и бросьте 3 кристаллика тиосульфата натрия. Наблюдается обесцвечивание раствора вследствие образования комплексной соли. Перемешайте смесь стеклянной палочкой и нагрейте. Образуется темно-бурый осадок смеси сульфида меди (II) и серы.

Эта реакция может быть использована для отделения иона Cu^{2+} от иона Cd^{2+} (катион кадмия в кислой среде не осаждается тиосульфатом натрия) и для отделения иона Cu^{2+} от иона Hg^{2+} (сульфид меди растворяется в разбавленной азотной кислоте, сульфид ртути не растворяется).

Металлические алюминий, железо, цинк восстанавливают ионы Cu^{2+} до свободного металла, имеющего вид красной губчатой массы:



Условия проведения реакции

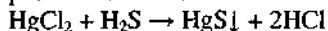
1. Реакцию следует проводить в кислой среде (pH = 1–2).
2. В присутствии азотной кислоты осаждение меди не происходит.

Выполнение реакции

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

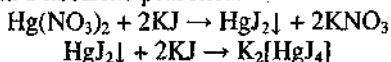
2.8.2. РЕАКЦИИ ИОНА Hg^{2+}

Сероводород H_2S и тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой среде при нагревании образуют с солями ртути (II) черный осадок сульфида ртути (II) HgS , не растворимый в разбавленной азотной кислоте:



Открываемый минимум – 5 мкг.

Иодид калия KJ образует с ионами Hg^{2+} красный осадок иодида ртути HgJ_2 , растворимый в избытке реагента:



Условия проведения реакции

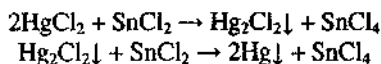
1. Реакция протекает при pH меньше 6.
2. Избыток иодида калия приводит к растворению осадка.

3. Катионы всех аналитических групп, кроме Ag^+ и Pb^{2+} , не мешают проведению реакции.

Выполнение реакции

В пробирку налейте 5 капель раствора нитрата ртути (II) и осторожно опустите в нее палочку, смоченную раствором иодида калия. Вокруг палочки образуется ярко-красное кольцо иодида ртути, которое быстро исчезает.

Хлорид олова SnCl_2 восстанавливает Hg^{2+} до $[\text{Hg}_2]^{2+}$, а затем до металлической ртути:



Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при pH меньше 5.
2. При выполнении опыта необходимо использовать свежеприготовленный раствор хлорида олова.
3. Сильные окислители мешают проведению реакции.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида олова, прибавьте 2 капли раствора хлорида ртути. Сначала образуется белый осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 , который затем в избытке реактива постепенно сереет, восстанавливаясь до металлической ртути.

Восстановление иона Hg^{2+} до свободной ртути можно проводить металлической медью.

Условия проведения реакции

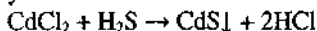
1. Выполнению реакции мешают ионы Ag^+ , Bi^{3+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Sb^{3+} .
2. При наличии в испытуемом растворе Sb^{3+} и Bi^{3+} реакция может протекать в присутствии анилина.

Выполнение реакции

На медную пластинку нанесите каплю испытуемого раствора. Через 4–5 минут на поверхности пластинки появляется черное пятно металлической ртути.

2.8.3. РЕАКЦИИ ИОНА Cd^{2+}

Сероводород образует с ионами Cd^{2+} желтый осадок сульфида кадмия:



Чувствительность реакции – 0,1 мг/мл.

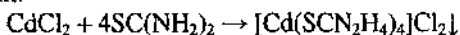
Условия проведения реакции

1. Реакцию образования сульфида кадмия проводят в уксуснокислой среде.

2. Окислители мешают проведению реакции.

Задание: проделайте опыт. Проверьте растворимость сульфида кадмия в хлороводородной и уксусной кислотах.

Тиомочевина $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ образует с солями кадмия малорастворимые комплексные соли:



Комплексные соли кадмия легко разлагаются сероводородом даже при избытке тиомочевины.

Выполнение реакции

В пробирку налейте 4 капли раствора соли кадмия, добавьте 4 кристаллика тиомочевины, перемешайте палочкой, дайте постоять 2–3 минуты и затем добавьте 6 капель свежеприготовленной сероводородной воды.

В присутствии иона Cd^{2+} выпадает желто-оранжевый осадок. Эта реакция позволяет обнаруживать ион Cd^{2+} в присутствии иона Cu^{2+} , который дает прочный тиомочевинный комплекс.

2.8.4. РЕАКЦИИ ИОНА Co^{2+}

В водных растворах соли кобальта имеют розовую окраску.

Роданид аммония NH_4SCN (или калия KSCN) образует с ионами Co^{2+} комплексную соль тетрацианокобальтата (II) аммония:



Ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ неустойчив и легко распадается в водных растворах.

Чувствительность реакции – 0,05 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Для уменьшения ионизации комплекса вводят большой избыток роданида аммония.

2. Реакцию ведут в присутствии амилового спирта.

3. Реакции мешает присутствие катионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , V^{3+} .

Выполнение реакции

В пробирку налейте 3 капли раствора соли кобальта (II), добавьте 10 капель амилового спирта (или смеси его с эфиром) и взболтайте. Слой органического растворителя окрашивается в синий цвет.

Реактив Ильинского (α -нитрозо- β -нафтол) окисляет ионы Co^{2+} до ионов Co^{3+} с образованием объемистого красно-бурого осадка внутрикмплексной соли $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$.

Чувствительность реакции – 0,05 мг/мл.

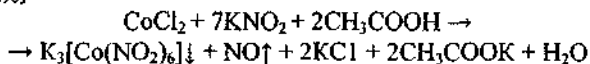
Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят в присутствии уксусной кислоты при нагревании.
2. Реакции мешают ионы железа (III).

Выполнение реакции

В пробирку возьмите 3 капли раствора соли кобальта (II), добавьте 2 капли уксусной кислоты, 3 капли реактива Ильинского и нагрейте содержимое пробирки. Наблюдайте появление осадка.

Нитрит калия KNO_2 образует с солями кобальта (II) в присутствии уксусной кислоты желтый кристаллический осадок комплексной соли $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



Условия проведения реакции

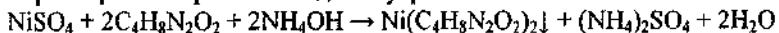
1. Раствор соли кобальта (II) должен быть не слишком разбавлен (в разбавленных растворах осадок появляется при нагревании и стоянии).
2. Исследуемый раствор подкисляют уксусной кислотой.

Проделайте опыт. Эта реакция позволяет отличить Co^{2+} от Ni^{2+} и может применяться для их разделения.

2.8.5. РЕАКЦИИ ИОНА Ni^{2+}

В водных растворах соли никеля имеют зеленую окраску.

Реактив Чугаева (диметилглиоксим) образует с ионами никеля характерный розово-красный осадок внутрикмплексной соли:



Чувствительность реакции – 0,01 мг/мл.

Условия проведения реакции

1. Реакция протекает при $\text{pH} = 6-9$ (аммиачная среда).
2. При наличии в исследуемом растворе Fe (II) его предварительно окисляют пероксидом водорода до Fe (III).

3. Ионы Cu^{2+} и Co^{2+} мешают проведению реакции, так как образуют с диметилглиоксимом окрашенные соединения, поэтому они должны быть удалены из раствора.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 2 капли раствора соли никеля, добавьте 2 капли концентрированного аммиака и 2 капли диметилглиоксима. Наблюдайте появление осадка.

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует зеленый осадок $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимый в кислотах, в том числе и уксусной. Осадок растворим также в аммиаке, но нерастворим в едких щелочах.

Чувствительность реакции – 0,2 мг/мл.

Лабораторная работа № 9. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Цель работы: анализ смеси катионов IV–VI аналитических групп (индивидуальное контрольное задание)

Анализ начинают с предварительных наблюдений и испытаний.

Прежде всего, обращают внимание на цвет раствора и определяют pH.

По цвету раствора можно сделать вывод о наличии или отсутствии катионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

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

1. Предварительные испытания

В отдельных порциях раствора обнаруживают ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

2. Отделение катионов IV группы от катионов V и VI групп

15–20 капель исследуемого раствора помещают в коническую пробирку, добавляют несколько капель 3 %-ного раствора H_2O_2 (для окисления Mn (II) и Sb (III)) и избыточное количество 2N раствора гидроксида натрия (до щелочной реакции), нагревают в течение 3–5 минут и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 1
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2MnO_3 , $\text{Co}(\text{OH})_3$,
 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$,
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HgO , $\text{Bi}(\text{OH})_3$,
 $\text{SbO}(\text{OH})_3$

Раствор 1
 AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} ,
 CrO_4^{2-} -ионы

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

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

Осадок 2
 $Al(OH)_3, Sn(OH)_4$

Раствор 2
 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}, CrO_4^{2-}$

4. Обнаружение ионов Al^{3+} и $Sn(IV)$.

Осадок 2 обрабатывают 2н раствором HCl . Полученный раствор, содержащий ионы Al^{3+} и $[SnCl_6]^{2-}$, делят на две части. В каждой порции раствора открывают ионы Al^{3+} и $[SnCl_6]^{2-}$ какими-либо характерными реакциями.

5. Обнаружение ионов Zn^{2+} .

Раствор 2 нагревают с концентрированным раствором Na_2CO_3 до полного удаления аммиака. Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 3
 $Zn_2(OH)_2CO_3$

Раствор 3
 CrO_4^{2-}

Осадок 3 обрабатывают 2н раствором HCl . В полученном растворе открывают ионы Zn^{2+} дитизином или какой-либо другой характерной реакцией.

6. Обнаружение CrO_4^{2-} -ионов.

Желтая окраска раствора 3 указывает на присутствие ионов CrO_4^{2-} .

Подтвердить это можно какой-либо характерной реакцией, например, добавлением к раствору 6н раствора серной кислоты до кислой реакции, затем 3 %-ного раствора H_2O_2 и эфира. Осторожно встряхивают, синяя окраска слоя эфира подтверждает присутствие хрома.

7. Отделение и обнаружение ионов сурьмы (V).

Осадок 1 обрабатывают при слабом нагревании небольшим количеством 2н раствора азотной кислоты в присутствии 3 %-ного раствора пероксида водорода. Центрифугируют полученную смесь.

Осадок 4
 H_2SbO_3

Раствор 4
 $Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+},$
 $Ni^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}$

Осадок 4 обрабатывают сероводородной водой. Вследствие образования Sb_2S_5 осадок окрашивается в оранжево-красный цвет.

8. Отделение катионов V группы от катионов IV группы.

К раствору 4 добавляют при нагревании концентрированный раствор NH_4OH . Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 5
 $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Bi(OH)_3,$
 $Fe(OH)_3, Fe(OH)_2$

Раствор 5
Аммиакаты
 $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$

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

К осадку 5 добавляют 2н раствор NH_4Cl (для растворения $Mg(OH)_2$) и 3 %-ный раствор H_2O_2 (для окисления $Mn(II)$ до $Mn(IV)$). Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 6	Раствор 6
$MnO(OH)_2, Fe(OH)_3, Bi(OH)_3$	Mg^{2+}

В растворе 6 обнаруживают ионы Mg^{2+} .

10. Отделение и обнаружение ионов $Mn(VII)$.

Осадок 6 обрабатывают 2н раствором HNO_3 . Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 7	Раствор 7
$Mn(OH)_4$	$Fe(NO_3)_3, Bi(NO_3)_3$

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

11. Обнаружение иона Bi^{3+} .

К раствору 7 добавляют 2н раствора NH_4OH до появления осадка $BiOCl$, затем добавляют несколько капель 2н раствора HCl и кипятят. Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 8	Раствор 8
$BiOCl$ (белый)	(не исследуют)

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

12. Разрушение аммиаатов катионов VI группы. Отделение ионов Cu^{2+} и Hg^{2+} .

К раствору 5 добавляют до кислой реакции 2н раствор H_2SO_4 , затем при нагревании концентрированный раствор $Na_2S_2O_3$. Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 9	Раствор 9
Cu_2S, Hg_2S, S	$NiSO_4, CdSO_4, CoSO_4$

13. Отделение и обнаружение ионов Cu^{2+} .

Осадок 9 обрабатывают при нагревании 2н раствором HNO_3 . Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 10	Раствор 10
HgS	Cu^{2+}

В растворе 10 открывают ионы Cu^{2+} реакцией с NH_4OH по синему окрашиванию раствора вследствие образования $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

14. Обнаружение ионов Hg^{2+} .

Осадок 10 растворяют в царской водке (3 части концентрированной HCl и 1 часть концентрированной HNO_3). Полученный раствор упаривают до небольшого объема, разбавляют дистиллированной водой в три раза. Обнаруживают ионы Hg^{2+} реакцией с SnCl_2 по образованию смеси белого и черного осадков ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$).

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

Раствор 9 делят на три части. В одной из них открывают кобальт реакцией с α -нитрозо- β -нафтолом или с NH_4SCN (KSCN). Во второй открывают никель реакцией с диметилглиоксимом. В третьей при $\text{pH} = 0,5$ осаждают желтый осадок CdS сероводородом.

Лабораторная работа № 10. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Цель работы: анализ смеси катионов I-VI аналитических групп (индивидуальное контрольное задание)

Прежде чем приступать к анализу, обращают внимание на окраску и реакцию раствора.

Отсутствие окраски указывает на то, что в растворе нет ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

При нейтральной реакции раствора в нем отсутствуют катионы Sn (II), Sn (IV), Bi^{3+} , Hg^{2+} .

Затем в отдельных порциях раствора проводят реакции с хлороводородной кислотой, серной кислотой и хлоридом олова (II).

Если при добавлении к отдельной пробе исследуемого раствора хлороводородной кислоты осадка не образуется, то в растворе отсутствуют катионы Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и, вероятно, ионы Pb^{2+} .

Если не выпадает осадок при добавлении серной кислоты, то можно сделать вывод, что в растворе нет ионов Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и, возможно, Ca^{2+} .

Если же при добавлении к отдельной порции раствора гидроксида натрия и хлорида олова (II) не появляется черного осадка, то, следовательно, в растворе отсутствуют катионы Bi^{3+} , Hg^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

Испытуемый раствор может быть с осадком и без него.

2.10.1. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ БЕЗ ОСАДКА (один из вариантов)

1. Предварительные испытания.

В отдельных порциях анализируемого раствора обнаруживают ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ .

2. Отделение катионов II аналитической группы.

10–15 капель анализируемого раствора помещают в коническую пробирку, добавляют по каплям бн раствор хлороводородной кислоты. Через 5–10 минут осадок отделяют центрифугированием, промывают дистиллированной водой, содержащей несколько капель бн раствора хлороводородной кислоты.

Осадок 1	Раствор 1
AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2	Катионы I, III, IV, V, VI аналитических групп, часть ионов Pb^{2+}

3. Обнаружение ионов Pb^{2+} .

Осадок 1 помещают в фарфоровую чашку, обрабатывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды и нагревают почти до кипения. Горячую смесь центрифугируют, ионы Pb^{2+} переходят в раствор.

Осадок 2	Раствор 2
AgCl , Hg_2Cl_2	Ионы Pb^{2+}

В растворе 2 обнаруживают ионы Pb^{2+} реакцией с иодидом калия или другой характерной реакцией.

4. Обнаружение ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Ag^+ .

Осадок 2 обрабатывают 25 %-ным раствором аммиака и хорошо перемешивают полученную смесь. При наличии ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осадок моментально чернеет.

Осадок 3	Раствор 3
$\text{Hg} + \text{NH}_2\text{HgCl}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

В растворе 3 обнаруживают ионы Ag^+ реакцией с KJ или другой характерной реакцией.

5. Отделение катионов II аналитической группы.

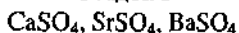
К раствору 1 добавляют при нагревании 2н раствор H_2SO_4 . Полученную смесь центрифугируют.

Осадок 4	Раствор 4
CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4	Катионы I, IV, V, VI групп и часть ионов Ca^{2+}

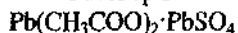
6. Отделение ионов Pb^{2+} .

Осадок 4 обрабатывают несколькими каплями 30 %-ного раствора ацетата натрия (или аммония) и нагревают полученную смесь почти до кипения. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 5



Раствор 5



В растворе 5 подтверждают присутствие ионов Pb^{2+} какой-либо характерной реакцией.

7. Превращение сульфатов $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$ в карбонаты $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$.

Осадок 5 обрабатывают насыщенным раствором Na_2CO_3 и кипятят полученную смесь. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 6



Раствор 6

(не исследуют)

Осадок 6 обрабатывают при нагревании 2н раствором уксусной кислоты, происходит растворение осадка. Если небольшая часть осадка не растворится, то ее отбрасывают.

8. Обнаружение и отделение ионов Ba^{2+} .

К капле раствора, полученного после растворения осадка 6, добавляют по капле растворов CH_3COONa и $K_2Cr_2O_7$. Образование желтого осадка $BaCrO_4$ указывает на присутствие ионов Ba^{2+} .

Ко всему раствору добавляют CH_3COONa до $pH = 5-6$, затем по каплям – раствор $K_2Cr_2O_7$ до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 7



Раствор 7

Ионы Ca^{2+} , Sr^{2+}
и избыток $K_2Cr_2O_7$

9. Осаждение ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

К раствору 7 добавляют до щелочной реакции (pH меньше 10) твердый Na_2CO_3 и содержимое пробирки нагревают 2–3 минуты на водяной бане. Полученный раствор отделяют центрифугированием.

Осадок 8



Раствор 8

(не исследуют)

10. Растворение $CaCO_3$, $SrCO_3$, отделение ионов Sr^{2+} и обнаружение ионов Ca^{2+} .

Осадок 8 растворяют в 4–6 каплях 2н раствора CH_3COOH и, если раствор не совсем прозрачен, осадок (муть) отделяют центрифугированием и отбрасывают.

К 1–2 каплям полученного раствора добавляют 2–3 капли насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ и нагревают на водяной бане. Появление через некоторое время белой мути $SrSO_4$ указывает на присутствие ионов Sr^{2+} .

Если ионы Sr^{2+} присутствуют, то ко всему раствору прибавляют избыток (8–10 капель) раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и несколько капель NH_4OH и нагревают 10–15 минут. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 9

SrSO_4

Раствор 9

Ионы Ca^{2+}

В растворе 9 обнаруживают ионы Ca^{2+} .

11. Отделение катионов IV–VI групп и CaCO_3 .

Раствор 4 делят на две части. К одной части раствора добавляют по каплям концентрированный раствор NH_4OH до слабощелочной реакции. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 10

Гидроксиды, основные соли,
карбонаты катионов IV–VI
групп и CaCO_3

Раствор 9

Катионы I группы

12. Обнаружение ионов Na^+ и K^+ .

Раствор 10 делят на две части. К одной из них добавляют 2н раствор K_2CO_3 и кипятят до полного удаления солей аммония. Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают. Раствор нейтрализуют 2н раствором CH_3COOH до $\text{pH} = 7$ и обнаруживают ионы Na^+ реакцией с KH_2SbO_4 .

К другой части раствора 10 добавляют 2н Na_2CO_3 и кипятят до полного удаления солей аммония. Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают. К раствору прибавляют 2н раствор CH_3COOH до $\text{pH} = 4\text{--}5$ и обнаруживают ионы K^+ реакцией с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

13. Отделение катионов IV группы от катионов V и VI групп и дальнейший анализ полученной смеси во второй части раствора 4 проводят так же, как в ходе анализа смеси катионов IV–VI аналитических групп.

2.10.2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ С ОСАДКОМ

(один из вариантов)

Анализируемый раствор с осадком тщательно взбалтывают. В отдельных порциях раствора проводят предварительные испытания на присутствие ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ .

Затем помещают в коническую пробирку 2–3 мл анализируемого раствора, добавляют 6–7 капель 2н раствора H_2SO_4 , перемешивают, нагревают на водяной бане, охлаждают, добавляют 5 капель концентрированного раствора HCl , дают постоять 2–3 минуты и центрифугируют полученную смесь.

Осадок I

PbCl_2 , PbSO_4 , AgCl , Hg_2Cl_2 ,

BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4

Раствор I

Катионы I, IV–VI

аналитических групп, ионы Ca^{2+}

Далее отдельно анализируют раствор и осадок.

Лабораторная работа № 11. АНАЛИЗ АНИОНОВ

Цель работы: знакомство с аналитическими классификациями анионов, выполнение реакций, используемых для разделения и обнаружения анионов

Процедура анализа анионов существенно отличается от аналогичной процедуры для катионов. Для анионов не существует строго систематического хода анализа.

Различные классификации анионов основаны на реакциях осаждения, разложения, комплексообразования, окисления-восстановления. В качестве групповых реагентов используются соли бария, серебра, кальция, свинца, цинка. Анионы легкоразлагаемых кислот можно разделить с помощью растворов кислот (CH_3COOH , HCl). Различие в окислительно-восстановительных свойствах анионов позволяет разделить их на группы, действуя окислителями ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) или восстановителями ($\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$). Число групп анионов в различных классификациях колеблется от трех до семи.

Принятая в данном пособии классификация основана на различном отношении анионов к двум реагентам: нитрату серебра и хлориду бария. Все анионы разделяются по отношению к этим реагентам на три группы:

1) анионы, образующие с групповым реагентом AgNO_3 осадок, который не растворяется в HNO_3 (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}). С хлоридом бария эти анионы осадков не образуют;

2) анионы, образующие с групповым реагентом BaCl_2 осадок, который не растворяется в HNO_3 (CO_3^{2-} , BO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-}). С нитратом серебра анионы этой группы образуют осадки, растворимые в HNO_3 ;

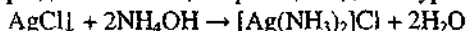
3) анионы, не образующие осадков с AgNO_3 и BaCl_2 (NO_3^- , NO_2^- , CH_3CCOO^-). Группового реагента эта группа не имеет.

2.11.1. ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Групповым реагентом первой группы анионов является AgNO_3 в присутствии разбавленной HNO_3 .

РЕАКЦИИ ИОНА Cl^-

Нитрат серебра AgNO_3 образует с Cl^- -ионом белый творожистый осадок хлорида серебра, который затем вследствие разложения может почернеть. Осадок не растворим в воде и кислотах, но растворим при действии веществ, способных связывать ион Cl^- в комплекс, например NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN . При действии NH_4OH реакция идет по уравнению:



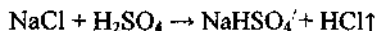
При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок.

Предельное разбавление – 1:125000.

Выполнение реакции

В пробирку возьмите 5 капель раствора NaCl, прибавьте 4 капли раствора нитрата серебра. Полученный осадок испытайте действием 2н раствора HNO₃ и NH₄OH.

Концентрированная серная кислота при нагревании разлагает все хлориды с образованием газообразного хлороводорода, который обнаруживается по запаху, образованию дыма около палочки, смоченной NH₄OH, а также по покраснению синей лакмусовой бумаги, поднесенной к отверстию пробирки:

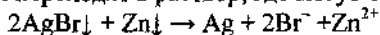


Выполнение реакции

В пробирку возьмите на кончике шпателя сухой соли NaCl и подействуйте концентрированной серной кислотой. Выделяющийся хлороводород обнаружьте вышеуказанными способами.

РЕАКЦИИ ИОНА Br⁻

Нитрат серебра образует с растворами бромидов желтоватый осадок бромида серебра AgBr, растворимый в HNO₃ и слабо растворимый в NH₄OH (в отличие от AgCl). Бромид серебра легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды, образуя осадок серебра черного цвета, а ионы брома при этом переходят в раствор, где могут быть обнаружены:



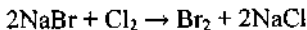
Предельное разбавление – 1:100000.

Выполнение реакции

В пробирку возьмите 5 капель раствора NaBr, прибавьте 4 капли раствора AgNO₃.

Задание: полученный осадок подвергните действию азотной кислоты, NH₄OH и цинковой пыли в присутствии воды.

Хлорная вода при взаимодействии с Br⁻-ионами окисляет их до свободного брома:



Предельное разбавление – 1:2860.

Условия проведения реакции

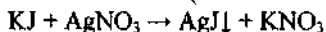
1. Реакция протекает при $\text{pH} = 5-7$.
2. Избыток хлорной воды может вызвать образование хлорида брома.
3. Ионы-восстановители мешают проведению реакции, поэтому должны быть удалены из раствора или окислены.
4. Вместо бензола могут быть использованы хлороформ или бензин.

Выполнение реакции

В пробирку поместите 1–2 капли раствора бромид натрия, подкислите 3 каплями 2н H_2SO_4 , прибавьте 1–2 капли хлорной воды. Вследствие выделения свободного брома раствор приобретает бурую окраску. Добавьте 5–6 капель бензола и взболтайте. Слой бензола окрашивается в красновато-бурый цвет, а при избытке хлорной воды становится лимонно-желтым вследствие образования хлорида брома.

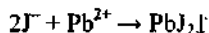
РЕАКЦИИ ИОНА J

Нитрат серебра образует с иодид-ионами желтый осадок AgJ , не растворимый в азотной кислоте и аммиаке (в отличие от AgCl):



Проделайте опыт. Осадок подвергнете действию азотной кислоты и аммиака.

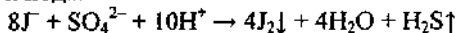
Соли свинца выделяют из растворов иодидов осадок золотисто-желтого цвета PbJ_2 :



Выполнение реакции

В пробирку возьмите 5 капель раствора KJ , прибавьте 4 капли раствора ацетата свинца. Образуются блестящие золотистые кристаллы PbJ_2 .

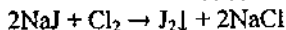
Концентрированная серная кислота разлагает иодиды с выделением сероводорода и йода:



Выполнение реакции

В пробирку возьмите 5 капель раствора KJ , прибавьте 2 капли концентрированной серной кислоты. Образующийся йод выделяется на холоде в виде темно-серого осадка или окрашивает раствор в бурый цвет. Если содержимое пробирки нагреть, выделяются фиолетовые пары йода.

Хлорная вода, как и в случае бромид-ионов, является важнейшим реагентом на иодид-ионы. Она окисляет иодид-ион до элементарного йода:



Выделяющийся йод можно обнаружить при помощи крахмала (синее окрашивание раствора) или взбалтывая раствор с органическим растворителем, приобретающим в присутствии J_2 красно-фиолетовую окраску.

Предельное разбавление - 1:12500.

Выполнение реакции

1. Возьмите 2 капли раствора КJ, прибавьте 10 капель раствора крахмала и 1-2 капли хлорной воды. Смесь взболтайте. В присутствии иодид-ионов раствор окрашивается в синий цвет.

2. Возьмите в пробирку 2 капли раствора КJ, добавьте 10 капель 2н раствора H_2SO_4 , 10 капель бензола (или другого органического растворителя) и 2-3 капли хлорной воды. Смесь энергично взболтайте и дайте отстояться. Слой органического растворителя в присутствии иодид-ионов окрашивается в красно-фиолетовый цвет. В избытке хлорной воды окраска исчезает, так как свободный йод окисляется до йодноватой кислоты.

Обнаружение ионов Br^- и J^- при совместном их присутствии

Применение в качестве окислителя хлора позволяет обнаружить как иодид-, так и бромид-ионы при их совместном присутствии.

Условия проведения реакции

1. Если в растворе присутствуют более сильные восстановители (сульфид-, сульфит-ионы и т. д.), то окисление ионов брома и йода будет начинаться только после того, как эти анионы будут окислены.

2. При выполнении этой реакции следует брать очень немного исследуемого раствора и прибавлять хлорную воду по каплям. В противном случае на окисление всего йода потребуется очень много хлорной воды и можно недооткрыть бромид-ион или же появившаяся окраска J_2 сразу исчезнет и будет недооткрыт иодид-ион.

Выполнение реакции

Смешайте по капле растворов КВг и КJ, разбавьте водой в 2 раза, подкислите 2 каплями 2н серной кислоты, прилейте несколько капель органического растворителя и добавляйте по каплям хлорную воду, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. При этом в соответствии с окислительными потенциалами сначала окисляется иодид-ион. Появляется характерная для йода фиолетовая окраска слоя органического растворителя. Вслед за исчезновением фиолетовой окраски йода появляется красно-бурая окраска брома, сменяющаяся затем на лимонно-желтую окраску хлорида брома.

2.11.2. ВТОРАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Групповым реагентом второй группы анионов является хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе ($pH = 7-9$).

РЕАКЦИИ ИОНА SO^{2-}

Хлорид бария BaCl_2 образует с сульфат-ионами белый осадок сульфата бария, не растворимый в кислотах (в отличие от всех других солей бария).

Предельное разбавление – 1:10000.

Условия проведения реакции

Тиосульфат- и сульфид-ионы мешают проведению реакции, так как в их присутствии при подкислении раствора выделяется белый осадок серы, не растворимый в кислотах.

Выполнение реакции

В пробирку возьмите 3 капли раствора Na_2SO_4 , прибавьте 7 капель 2н раствора HNO_3 и 2 капли раствора BaCl_2 . Образуется белый осадок, который при добавлении новой порции кислоты не растворяется.

Отличить осадок сульфата бария от серы можно, используя способность сульфата бария к образованию с KMnO_4 смешанных кристаллов розоватого цвета.

Условия проведения реакции

Тиосульфат- и сульфит-ионы мешают проведению реакции, так как окисляются перманганатом до сульфат-иона, который таким образом может быть переоткрыт.

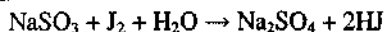
Выполнение реакции

В пробирку возьмите 3 капли раствора Na_2SO_4 , добавьте 6 капель раствора KMnO_4 и раствор BaCl_2 . Затем избыток KMnO_4 восстановите действием H_2O_2 . При этом раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый цвет, что служит доказательством присутствия сульфата бария. Соосажденный KMnO_4 не реагирует с пероксидом водорода, потому что находится внутри кристаллов сульфата бария.

РЕАКЦИИ ИОНА SO_3^{2-}

Хлорид бария образует с ионами SO_3^{2-} белый осадок сульфита бария BaSO_3 , растворимый в кислотах с образованием сернистого ангидрида. Сернистый ангидрид обнаруживается по характерному запаху горячей серы и по способности обесцвечивать раствор KMnO_4 или йода. Проведите опыт в приборе для обнаружения газов.

Йодная или бромная вода при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:



Предельное разбавление – 1:2000.

Условия проведения реакции

1. Реакцию можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах. Она протекает полнее при pH меньше 7.
2. Ионы-восстановители и ионы-окислители мешают проведению реакции.

Выполнение реакции

В пробирку возьмите 5 капель раствора Na_2SO_3 , добавьте 5 капель раствора H_2SO_4 , 3 капли раствора йода. Раствор йода обесцвечивается.

Фуксин обесцвечивается растворами сульфитов.

Условия проведения реакции

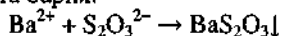
1. Реакцию проводят при pH = 7–8.
2. Кислые растворы предварительно нейтрализуют гидрокарбонатом натрия.
3. Сульфид-ион мешает проведению реакции, так как он тоже обесцвечивает раствор фуксина.

Выполнение реакции

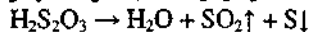
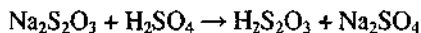
Поместите каплю раствора фуксина в пробирку и туда же прибавьте каплю нейтрального исследуемого раствора. В присутствии сульфит-иона произойдет обесцвечивание раствора.

РЕАКЦИИ ИОНА $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Хлорид бария, прибавленный в избытке, образует с тиосульфат-ионом осадок тиосульфата бария:



Кислоты (разбавленные) разлагают тиосульфат-ион с образованием серы и сернистого газа:



Предельное разбавление – 1:2000.

Условия проведения реакции

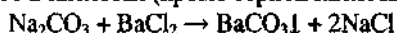
1. Раствор тиосульфата должен быть достаточно концентрированным.
2. Реакция идет лучше при нагревании.

Выполнение реакции

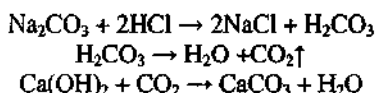
Возьмите в пробирку 5 капель раствора тиосульфата натрия, добавьте 5 капель серной кислоты, раствор мутнеет. По этому помутнению отличают тиосульфат-ион от сульфит-иона.

РЕАКЦИИ ИОНА CO_3^{2-}

Хлорид бария осаждает ион CO_3^{2-} с образованием белого осадка BaCO_3 , растворимого в кислотах (кроме серной кислоты):



Кислоты разлагают соли угольной кислоты с выделением CO_2 , который можно обнаружить по помутнению известковой воды (насыщенный раствор Ca(OH)_2):



Условия проведения реакции

1. Реакцию следует проводить при pH меньше 7.
2. Известковая вода должна быть свежеприготовленной и прозрачной.
3. Сульфит-ион мешает проведению реакции.

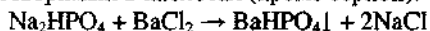
Выполнение реакции

Возьмите пробирку для определения газов. В левое колено пробирки поместите 8 капель раствора Na_2CO_3 в правое – 10 капель известковой воды. Затем в левое колено пробирки добавьте 8 капель 2н HCl . Горлышко пробирки плотно закройте пробкой. Наблюдайте помутнение известковой воды. Следует иметь в виду, что помутнение скоро может исчезнуть вследствие образования кислой соли $\text{Ca(HCO}_3)_2$.

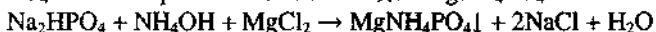
Обнаружение иона CO_3^{2-} в присутствии сульфит-иона. Сульфит-ион мешает обнаружению карбонат-иона, так как выделяющийся при действии кислот SO_2 может дать с известковой водой белый осадок сульфита кальция. Поэтому, обнаружив ион SO_3^{2-} в растворе, его необходимо окислить в ион SO_4^{2-} . Для этого перед обнаружением иона CO_3^{2-} необходимо добавить 4–6 капель H_2O_2 и далее открывать ион CO_3^{2-} .

РЕАКЦИИ ИОНА PO_4^{3-}

Хлорид бария образует с ионом PO_4^{3-} белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 , растворимый в кислотах (кроме серной):



Магнезиальная смесь (смесь MgCl_2 с NH_4OH и NH_4Cl) образует с ионом PO_4^{3-} белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 :



Предельное разбавление – 1:12500.

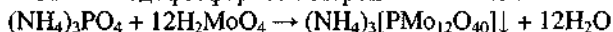
Условия проведения реакции

Следует избегать избытка хлорида аммония, который может вызвать образование комплексных ионов.

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 6 капель магниезиальной смеси, прибавьте несколько капель раствора гидрофосфата натрия. Образуется белый кристаллический осадок.

Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3) образует с ионом PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок аммонийной соли 12-молибдофосфорной гетерополиокислоты:



Предельное разбавление – 1:3 0000.

Условия проведения реакции

1. Реакцию проводят при pH не больше 1.
2. Умеренное нагревание способствует образованию осадка.
3. Анионы-восстановители (SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и т. д.), а также Cl^- -ион мешают проведению реакции, так как они восстанавливают Mo (VI) до молибденовой сини (смеси соединений молибдена различных степеней окисления). Для окисления восстановителей и удаления части иона Cl^- исследуемый раствор необходимо прокипятить с концентрированной HNO_3 , а затем провести реакцию обнаружения иона PO_4^{3-} .

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 3 капли молибденовой жидкости, добавьте 3 капли раствора фосфата натрия, перемешайте стеклянной палочкой и слегка нагрейте (до 40–60 °С), обратите внимание на характер и цвет осадка.

2.11.3. ТРЕТЬЯ ГРУППА АНИОНОВ

Группового реагента на анионы третьей группы нет.

РЕАКЦИИ ИОНА NO_3^-

Дифениламин ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ при реакции с ионом NO_3^- дает интенсивно-синее окрашивание раствора.

Условия проведения реакции

1. Окислители и иодид-ион, который может окисляться серной кислотой до J_2 , мешают проведению реакции.

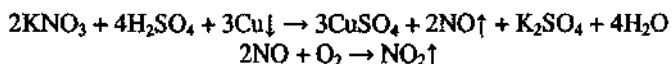
2. Анионы-восстановители (SO_3^{2-} , S^{2-} и др.) также мешают обнаружению иона.

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

Выполнение реакции

На чистое стекло поместите 4–5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда же стеклянной палочкой каплю испытуемого раствора и перемешайте. Появляется интенсивно-синяя окраска раствора вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

Металлическая медь в присутствии концентрированной серной кислоты восстанавливает ион NO_3^- до NO , который на воздухе окисляется до NO_2 :



Условия проведения реакции

1. Медные стружки берутся обезжиренными и свободными от загрязнений.

2. При наличии ионов NO_2^- их предварительно удаляют нагреванием с хлоридом аммония, так как они мешают проведению реакции.

РЕАКЦИИ ИОНА NO_2^-

Иодид калия в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется ионами NO_2^- до свободного йода.

Предельное разбавление – 1:200000.

Выполнение реакции

К 4 каплям подкисленного серной кислотой раствора соли нитрита прибавьте столько же раствора KI . Выделяется свободный йод, который обнаруживают по посинению крахмальной бумажки.

Реактив Грисса (сульфаниловая кислота и α -нафтиламин) при взаимодействии с ионами NO_2^- образует окрашенный в красный цвет азокраситель.

Предельное разбавление – 1:200000.

Условия проведения реакции

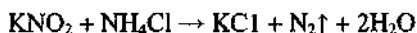
1. Окислители, которые могут окислить ион NO_2^- , мешают проведению реакции.

2. Реакцию целесообразно проводить при малых концентрациях иона NO_2^- .

Выполнение реакции

Возьмите 3 капли нейтрального или уксуснокислого раствора соли нитрита, добавьте столько же реактива Грисса. Появляется красное окрашивание раствора.

Удаление нитрит-иона можно осуществить путем нагревания с хлоридом аммония:

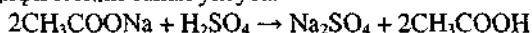


Выполнение реакции

К 4 каплям исследуемого раствора прибавьте несколько кристалликов NH_4Cl и осторожно нагрейте. При этом образовавшийся нитрит аммония полностью разрушается с выделением азота.

РЕАКЦИИ ИОНА CH_3COO^-

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



Выполнение реакции

В пробирку возьмите 5 капель раствора ацетата натрия, добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте. Обнаружьте ацетат-ион по запаху.

В присутствии спиртов на второй стадии реакции образуются эфиры, обнаруживаемые по запаху:



Условия проведения реакции

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 минут (до образования амилацетата).

Выполнение реакции

Возьмите в пробирку 4 капли раствора ацетата натрия, добавьте 4 капли концентрированной серной кислоты и столько же спирта, смесь нагрейте, после чего вылейте смесь в стакан с холодной водой. Образуется амилацетат с характерным приятным запахом.

Лабораторная работа № 12. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ I-III ГРУПП

Цель работы: анализ смеси анионов I-III аналитических групп (индивидуальное контрольное задание)

Чаще всего в аналитической практике обнаружение анионов проводят дробным методом, то есть в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности. Только в сравнительно редких случаях приходится прибегать к реакциям отделения.

Наиболее целесообразно начинать анализ с ряда предварительных испытаний для установления отсутствия в растворе некоторых анионов и тем самым упрощения дальнейшего анализа. К таким испытаниям, подробно описанным ниже, относятся пробы:

- а) групповыми реагентами BaCl_2 и AgNO_3 ;
- б) на присутствие восстановителей (растворами KMnO_4 и J_2) и окислителей (раствором KJ);
- в) на выделение газов при подкислении раствора 2н серной кислотой.

Следует иметь в виду, что раствор, в котором обнаруживают анион, может содержать лишь катионы калия, натрия и аммония. Все остальные катионы, начиная с магния, образуют со многими анионами труднорастворимые соли, мешают их обнаружению и должны быть предварительно удалены из раствора кипячением с карбонатом натрия. В более сложных случаях необходимо обращаться к специальной литературе.

Предварительные испытания

1. Определение pH анализируемого раствора.

2-3 капли анализируемого раствора нанесите на индикаторную бумагу и по окраске приблизительно определите pH раствора. Если pH раствора не больше двух, то в нем не могут присутствовать анионы летучих кислот.

2. Проверка присутствия анионов летучих кислот.

К 2-3 мл анализируемого раствора или сухого вещества, взятого в виде измельченного порошка, прилейте 2-3 мл HCl , смесь взболтайте и нагрейте. Если при этом будет выделяться газ, то в анализируемой смеси возможно присутствие ионов CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- . Если добавление раствора HCl к анализируемому раствору, не содержащему катионов подгруппы серебра, вызывает появление осадка или мути, это указывает на присутствие ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

3. Обнаружение ионов CO_3^{2-} .

Отдельную порцию исследуемого раствора подкислите разбавленной 2н серной кислотой и наблюдайте, не вызывает ли это выделение CO_3^{2-} , обнаруживаемого по помутнению известковой воды. Если в растворе присутствуют ионы SO_3^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, их предварительно удаляют прибавлением KMnO_4 или H_2O_2 (окисление).

4. Отделение ионов тяжелых металлов.

К 3–5 мл исследуемого раствора или 1–2 г сухого вещества добавьте 3–5 мл 3н раствора Na_2CO_3 . Смесь осторожно прокипятите, помещивая ее стеклянной палочкой в течение 3–5 минут и добавляя, по мере испарения жидкости, дистиллированную воду. Смесь профильтруйте и отцентрифугируйте. Осадок сохраните для анализа на анионы, которые не перешли в раствор при этой обработке. Полученный раствор, не содержащий катионов тяжелых металлов, используйте для обнаружения анионов.

5. Проба на присутствие окислителей.

К 1 мл раствора прибавьте 2н раствор HCl до кислой реакции, 0,5 мл крахмала и 0,5 мл 2н раствора KI . Посинение раствора укажет на присутствие анионов-окислителей и отсутствие анионов-восстановителей.

6. Проба на присутствие восстановителей.

К 1 мл раствора добавьте 2н раствор HCl до кислой реакции и по каплям прилейте раствор йода. Обесцвечивание йода – признак присутствия восстановителей и отсутствия окислителей.

7. Проба на присутствие анионов первой группы.

К 1 мл раствора добавьте 1 мл 6н азотной кислоты и 1 мл 0,1н раствора нитрата серебра. Образование осадка солей серебра, не растворяющегося при дальнейшем прибавлении HNO_3 , указывает на присутствие анионов первой группы. Если образуется осадок белого цвета, постепенно чернеющий, это указывает на присутствие иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

8. Проба на присутствие анионов второй группы.

К 1 мл раствора добавьте 1 мл воды и по каплям 2н раствор CH_3COOH до кислой реакции, затем добавьте еще 0,5 мл CH_3COOH . Прокипятите раствор в течение 2–3 минут до полного удаления CO_2 , смесь охладите и добавьте 0,5 мл 2н раствора BaCl_2 . Образование осадка укажет на присутствие анионов второй группы.

2.12.1. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА АНИОНОВ

При систематическом ходе анализа не рекомендуется проводить характерные реакции на анионы, присутствие которых было ранее точно установлено.

1. Обнаружение ионов NO_2^- проводят с реактивом Грисса.

2. Обнаружение иона NO_3^- проводят с дифениламином.

Остальные анионы обнаруживают в отдельных пробах раствора, не содержащего солей тяжелых металлов.

3. Обнаружение анионов первой группы.

Действуют групповым реагентом. При обнаружении анионов первой группы открывают их в отдельных порциях раствора характерными реакциями.

4. Обнаружение анионов второй группы.

Действуют групповым реагентом. При обнаружении анионов второй группы открывают их в отдельных порциях раствора характерными реакциями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Аналитическая химия: лабораторный практикум / под ред. В.П. Васильева. 3-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2006. 415 с.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. М.: Бином, 2009. Т. 1. - 623 с, Т. 2. - 504 с.
3. Аналитическая химия: в 3 т. / под ред. Л.Н. Москвина. М.: Академия, 2008. Т. 1. - 576 с; Т. 2.-304 с; 2010. Т. 3. - 368 с.
4. Основы аналитической химии: в 2 т. / под ред. акад. РАН Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 1996. Т. 1. - 384 с; Т. 2.-461 с.

Учебное издание

Лобачев Анатолий Леонидович,
Лобачева Ирина Викторовна,
Редькин Николай Анатольевич

Качественный анализ. Химические методы

Лабораторный практикум

Редактор Е.А. Будячевская
Компьютерная верстка, макет Т.В. Кондратьевой

Подписано в печать 18.04.11. Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 4,0; уч.-изд. л. 4,25. Гарнитура Times.

Тираж 100 экз. Заказ №21)34

Издательство «Самарский университет», 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Тел. 8 (846) 334-54-23

Отпечатано на УОП СамГУ