

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
эколого-биологический факультет, кафедра общей химии

ИЛЬШЕВА АЛЬБИНА НИКОЛАЕВНА

ЗАЙЦЕВ ДМИТРИЙ ОЛЕГОВИЧ

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ

*Учебное пособие для студентов I-II курсов эколого-биологического факультета,
получающих педагогическое образование*

Петрозаводск

2016

Аналитическая химия имеет большое практическое значение в различных областях знаний, промышленности, сельского хозяйства, защите окружающей среды. Для будущих учителей химии и биологии знакомство с основами аналитической химии необходимо не только в плане закрепления теоретического материала, но будет полезно при дальнейшей работе в школе, так как даст им возможность заниматься с учащимися исследовательской работой, что повышает интерес к изучению предмета, развивает аналитическое мышление, способность к обучению.

Настоящее пособие является руководством по проведению лабораторных работ по качественному анализу катионов. В конце каждой лабораторной работы для студентов даются контрольные вопросы для самостоятельного выполнения, что способствует лучшему усвоению пройденного материала.

Главной задачей качественного химического анализа катионов является открытие того или иного иона в анализируемом образце. Катионы - это положительно заряженные ионы, образованные s-, p- или d-элементами в результате отдачи валентных электронов. Аналитическая классификация катионов по группам основывается на химических свойствах катионов, которые определяются положением образующих их элементов в периодической системе, т.е. от заряда ядра атомов, строения внешней электронной оболочки, величины радиуса и других факторов.

Для подавляющего большинства катионов отсутствуют специфичные реакции, которые позволяли бы открывать одни ионы в присутствии других, наоборот существует реагенты, которые дают сходные аналитические эффекты с определенной группой ионов. Данные реакции и реагенты называют групповыми. Групповые реакции и реагенты служат для выделения из сложной смеси ионов определенных групп, называемых аналитическими. Аналитическая группа – совокупность ионов, имеющие общие аналитические признаки в реакциях с определенным реагентом (групповой реагент). Деление катионов на аналитические группы связано с различной растворимости их соединений и базируется на разном отношении к групповым реагентам. Наибольшее распространение получили три аналитические классификации катионов по группам: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная и кислотно-основная. Но следует отметить, что не существует такой аналитической классификации катионов, которая охватывала бы все известные катионы. В предлагаемом практикуме используется кислотно-основная классификация катионов, так как она не требует большого количества реактивов, кроме того, одной из положительных сторон данной классификации является быстрота выполнения экспериментальной работы по сравнению с сульфидной и аммиачно-фосфатной классификациями.

Кислотно-основная классификация катионов по группам

Данная классификация катионов по группам основана на использовании в качестве групповых реагентов водных растворов кислот и оснований – хлороводородной кислоты HCl, серной кислоты H₂SO₄, гидроксидов натрия NaOH или калия KOH (в присутствии пероксида водорода H₂O₂) и аммиака NH₃ (см. табл. 4). Эта классификация менее совершенна, чем сероводородная, и разработана менее детально, однако при ее использовании не требуется получение и применение токсичного сероводорода. Катионы, открываемые в рамках кислотно-основной классификации, подразделяют на шесть аналитических групп.

Таблица 4. Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Нет
II	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Растворы HCl
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Растворы H_2SO_4
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+}	Раствор NaOH в присутствии H_2O_2
V	Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	Раствор NaOH или 25% водный раствор аммиака
VI	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	25% водный раствор аммиака

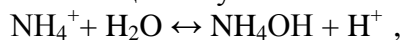
Перед практическим занятием вам рекомендуется внимательно изучить характеристику катионов по предлагаемой лабораторной работе, составить план работы и ответить на контрольные вопросы. Успешной работы!

Лабораторная работа №1

Качественные реакции и анализ смеси катионов

I аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+).

К первой группе катионов относятся катионы калия, натрия и аммония. Большинство их солей хорошо растворимы в воде. Группового реагента, осаждающего все три катиона данной группы, нет. Так как ионы K^+ , Na^+ гидролизу не подвергаются, соли, образованные этими катионами и анионами сильных кислот, имеют нейтральную реакцию раствора, а анионами слабых кислот – щелочную. Катион аммония гидролизует



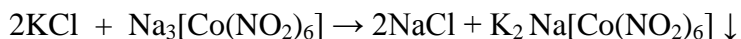
поэтому растворы солей, образованных катионом аммония и анионами сильных кислот, имеют кислую среду, а растворы солей аммония и анионов слабых кислот – нейтральную, слабокислую или слабощелочную, в зависимости от константы диссоциации слабой кислоты.

Катионы I группы не проявляют способности к комплексообразованию, но могут входить во внешнюю сферу комплексных соединений. Они бесцветны, окраска их солей определяется только окраской анионов. Но катионы K^+ и Na^+ окрашивают пламя, что используется для их определения.

Так как K^+ и Na^+ имеют постоянную устойчивую степень окисления, они не проявляют окислительно-восстановительных свойств. Катион аммония может быть окислен до свободного азота только очень сильными окислителями (хлорная вода, царская водка и др.). Следовательно, характерными для этих ионов являются реакции обмена. Так как соли этих ионов способны образовывать пересыщенные растворы, при выполнении аналитических реакций, сопровождающихся образованием осадков, необходимо тщательно перемешивать реакционную смесь.

Реакции катиона K^+

1. Гексанитрокобальтат натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с катионами K^+ желтый осадок комплексной соли кобальта.



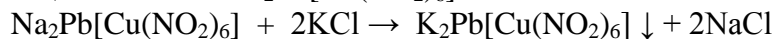
Опыт. К 3 каплям раствора соли калия прибавьте 3-6 капель раствора гексанитрокобальтата натрия. Образуется осадок ярко-желтого цвета, растворимый в сильных кислотах. Присутствие щелочей мешает реакции, так как щелочи, разлагая реактив, образуют темно-бурый осадок $Co(OH)_3$.

Следует иметь в виду, что гексанитрокобальтат натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ сравнительно быстро разлагается, поэтому данный опыт следует выполнять со свежеприготовленным раствором гексанитрокобальтата натрия. Катион NH_4^+ образует такой же осадок.

Сделайте вывод об условиях открытия катиона K^+ этим реактивом.

2. Микрокристаллическая реакция.

Гексанитрокупрат натрия свинца $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ с катионами K^+ образует кубические кристаллы темного цвета состава: $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.



Опыт. Каплю раствора соли калия поместите на предметное стекло и досуха выпарьте ее на горелке. После того как соль остынет, обработайте ее реактивом $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Образуются характерные кубические кристаллы черного или коричневого цвета.

Рассмотрите эти кристаллы под микроскопом. Реакцию проводят при $pH = 6-7$ данной реакции мешают ионы NH_4^+ , так как они образуют аналогичные кристаллы.

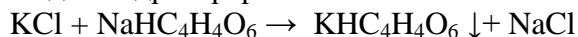
3. Окрашивание пламени.

Катионы калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет.

Опыт. Платиновую или нихромовую проволоку тщательно очистите от следов натрия, для этого смочите ее в соляной кислоте и прокалите в пламени горелки (до полного исчезновения окраски пламени). Прикоснитесь раскаленной проволокой к кристаллам соли калия. Приставшие к проволоке крупинки соли внесите в пламя горелки. Посмотрите

на окрашивание пламени через синее стекло или через плоский флакон с раствором индиго.

4. Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ дает с нейтральными растворами солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия.



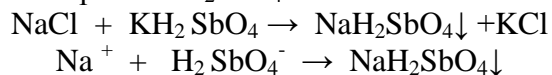
Осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ растворяется в горячей воде, в сильных кислотах и щелочах.

Опыт. В пробирку поместите 4-5 капель раствора соли калия и столько же раствора реактива. Если осадок не выпадет, потрите стеклянной палочкой внутренние стенки пробирки, охлаждая пробирку водой под краном. Трение ускоряет образование осадка, так как оторвавшиеся мелкие кусочки стекла служат центрами кристаллизации. Полученный осадок с раствором взболтать, мутную смесь разлить поровну в три пробирки. В одну добавить 2-3 капли соляной кислоты, в другую 2-3 капли едкой щелочи (NaOH) в третью 3-4 капли дистиллированной воды. Нагреть третью пробирку на водяной бане.

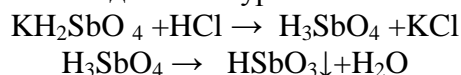
Гидротартрат натрия дает осадок и с катионом аммония ($\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), который по всем свойствам аналогичен $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Следовательно, ион NH_4^+ мешает открытию иона K^+ указанным реактивом. Сделайте вывод об условиях открытия катиона калия этой реакцией.

Реакции катиона Na^+

1. Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 образует с катионами Na^+ белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия NaH_2SbO_4



Опыт. Возьмите 5-6 капель раствора соли натрия, прибавьте такой же объем раствора дигидроантимоната калия KH_2SbO_4 и потрите стенки внутри пробирки стеклянной палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия. Убедитесь, что осадок кристаллический. Концентрация раствора соли натрия должна быть достаточной, поэтому разбавленные растворы упаривают, среда раствора должна быть нейтральной или слабощелочной, так как кислоты разлагают дигидроантимонат калия с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты.



Поэтому появление аморфного осадка еще не говорит о присутствии катионов Na^+ в растворе. Реакцию следует вести на холоде, открываемый минимум 0,3 мг.

2. Окрашивание пламени.

Опыт. Очистите платиновую или нихромовую проволоку, смочите ее исследуемым раствором и внесите в бесцветное пламя горелки. Пламя горелки окрашивается в желтый цвет. Способ очень чувствительный, поэтому о присутствии натрия можно судить лишь в том случае, если интенсивно желтая окраска не исчезает через 10-15 сек.

Реакции катиона NH_4^+

1. Щелочи разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака.



Опыт. В пробирку поместите 4-6 капель раствора соли аммония добавьте 4-6 капель раствора щелочи, слегка нагрейте. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Обнаружить аммиак можно и влажной фенолфталеиновой бумажкой, которую держат над пробиркой во время протекания реакции. Реакцию следует проводить при $\text{pH} > 9$ при нагревании. Индикаторную бумажку надо держать так, чтобы она не касалась стенок пробирки и жидкости.

2. Реактив Несслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH) образует с катионом NH_4^+ красно-бурый осадок:



Опыт. К капле разбавленного раствора соли аммония на предметном стекле добавьте 1—2 капли реактива Несслера, при этом выпадает осадок. Реакция очень чувствительна. При выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония. Открытию NH_4^+ мешают катионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др., в присутствии этих катионов реакцию ведут, добавляя 50-процентный раствор тартрата калия натрия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, который с большинством указанных катионов дает комплексные соли.

Анализ смеси катионов первой аналитической группы.

Катионы NH_4^+ и Na^+ можно открыть в отдельных пробах анализируемого раствора в присутствии катиона калия K^+ .

Катион NH_4^+ можно открыть в присутствии катионов K^+ и Na^+ реактивом Несслера или при помощи щелочи. Выполните определение, как указывалось ранее.

Катион Na^+ обнаруживается дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4 в присутствии катионов K^+ и NH_4^+ .

Обнаружение катиона Na^+ .

Возьмите 3-4 капли концентрированного путем выпаривания исследуемого раствора, прибавьте в пробирку такое же количество дигидроантимоната калия KH_2SbO_4 и потрите о стенки внутри пробирки стеклянной палочкой. Убедитесь, что осадок кристаллический. Не забудьте соблюсти все условия открытия катиона Na^+ .

Открытие катиона K^+ мешает катион NH_4^+ . Поэтому если в исследуемом растворе обнаружен катион NH_4^+ , то перед открытием катиона K^+ его следует удалить из раствора.

Для этого возьмите 10-15 капель исследуемого раствора, поместите в фарфоровую чашку и выпарьте досуха. Остаток прокалите до полного прекращения выделения белого «дыма». Охладите содержимое и обработайте 8-10 каплями дистиллированной воды, тщательно перемешайте, проверьте на полноту удаления солей аммония, для этого возьмите 2 капли полученного после отгонки аммиака раствора на предметное стекло и добавьте необходимое количество реактива Несслера. Только после отрицательной реакции с реактивом Несслера можно приступать к открытию катиона K^+ . Если же реакция будет положительной, раствор в фарфоровой чашке заново выпаривают и прокаливают до тех пор пока не останется следов солей аммония.

Обнаружение катиона K^+ .

На 2-3 капли исследуемого раствора, не содержащего катионов аммония, подействуйте 3-4 каплями раствора гексонитрокобальтата натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, дайте постоять. Желтый осадок гексонитрокобальтата натрия-калия $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ укажет на присутствие катиона K^+ .

Проверьте реакцию на катион K^+ с гексонитрокупратом натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)]$ и рассмотрите осадок под микроскопом.

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

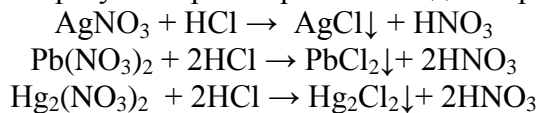
Контрольные вопросы.

1. Чем отличается I аналитическая группа катионов от других групп кислотно-основной классификации?
2. Можно ли обнаружить катион K^+ в присутствии катиона NH_4^+ ?
3. Можно ли обнаружить катион Na^+ в присутствии катиона NH_4^+ ?
4. Почему при обнаружении катиона NH_4^+ щелочами необходимо нагревание реакционной смеси и смачивание индикаторной бумаги?
5. Какие реактивы используются для обнаружения катиона K^+ ?
6. Почему анализ смеси катионов I аналитической группы начинают с обнаружения катиона NH_4^+ ?
7. Как можно удалить катион NH_4^+ из анализируемого раствора?
8. Как проверить полноту удаления иона NH_4^+ ?

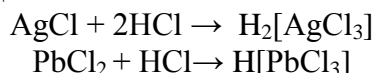
Лабораторная работа №2

Качественные реакции и анализ смеси катионов II аналитической группы.

Вторая аналитическая группа катионов включает ионы Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Групповым реагентом на вторую аналитическую группу является хлороводородная кислота, так как катионы Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ образуют нерастворимые в воде хлориды:

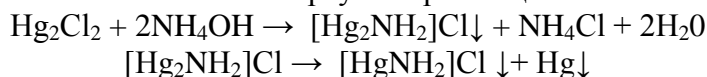


При выделении катионов этой группы следует избегать избытка хлороводородной кислоты или использовать концентрированную кислоту, так как могут образовываться растворимые комплексные соединения:



Растворимость хлоридов различна. Наибольшая растворимость у PbCl_2 , она значительно увеличивается с повышением температуры и при 100°C достигает величины 0,12 моль/л. Благодаря этому, можно отделять хлорид свинца от хлоридов серебра и ртути. Вторую группу катионов можно выделить соляной кислотой из смеси катионов всех аналитических групп, но при этом **полного осаждения катиона свинца не происходит**, при анализе смеси катионов всех аналитических групп, оставшиеся ионы Pb^{2+} осаждаются серной кислотой и частично попадают в III группу.

Катионы Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ при действии щелочей образуют неустойчивые гидроксиды, которые разлагаются с образованием оксидов. Катион Pb^{2+} , взаимодействуя со щелочью, образует амфотерный гидроксид, растворяющийся в избытке щелочи, что используется для растворения некоторых соединений свинца. Оксид серебра, также как и хлорид серебра, растворяется в аммиаке, образуя комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, осадок гидроксида свинца (II) в аммиаке не растворяется. При взаимодействии хлорида ртути (I) с раствором аммиака получается комплексное амидное соединение ртути, которое разлагается с выделением металлической ртути черного цвета:

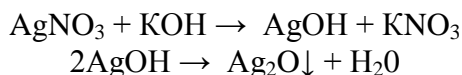


Катионы второй группы подвергаются гидролизу, водные растворы их солей имеют кислую реакцию.

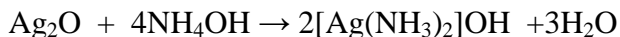
Часть 1. Качественные реакции

Реакции катиона Ag^+

1. Щелочи образуют с катионом Ag^+ гидроксид серебра, который превращается в бурый осадок оксида серебра Ag_2O :

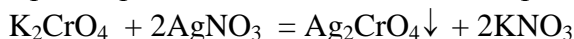


Оксид серебра растворяется в аммиаке:



Опыт. К 2 каплям раствора AgNO_3 добавьте 1-2 капли 2М раствора KOH. Обратите внимание на цвет осадка, затем прибавьте к нему по каплям раствор NH_4OH до растворения осадка.

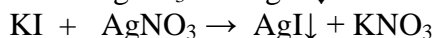
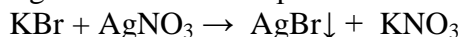
2. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионом Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета, растворимый в азотной кислоте и в растворе аммиака:



Опыт. Возьмите в пробирку 2-3 капли раствора нитрата серебра и добавьте 3-4 капли дистиллированной воды и 1-2 капли хромата калия. Обратите внимание на цвет осадка и проверьте его растворимость. Реакцию следует проводить при $\text{pH}=6,5-7,5$, в аммиачной и

сильнокислой среде осадок не образуется. Ионы Pb^{2+} , Ba^{2+} и др., образующие с CrO_4^{2-} осадки, мешают проведению реакции.

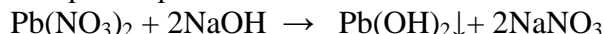
3. Бромид и иодид калия образуют с катионом Ag^+ бледно-желтый творожистый осадок бромида серебра $AgBr$ и желтый творожистый осадок иодида серебра AgI :



Осадки не растворяются в азотной кислоте. В отличие от хлорида серебра в аммиаке бромид серебра лишь незначительно растворяется, а иодид серебра не растворяется.

Реакции катиона Pb^{2+} .

1. Щелочи образуют с катионом Pb^{2+} белый осадок $Pb(OH)_2$, растворимый как в кислотах, так и в концентрированных растворах щелочей:

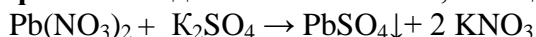


При действии избытка щелочи образуется тетрагидроксоплюмбат натрия:



Опыт. К 3-4 каплям раствора $Pb(NO_3)_2$ прибавьте 1-2 капли раствора щелочи. Получившийся осадок взмутите и разделите на три части. К первой части прибавьте 2-3 капли 2М раствора HNO_3 , ко второй 2-3 капли раствора щелочи, к третьей 2-3 капли раствора аммиака. Объясните наблюдаемые эффекты, записав уравнения соответствующих реакций.

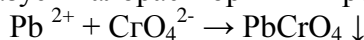
2. Серная кислота и сульфаты осаждают катионы Pb^{2+} , выпадает белый осадок $PbSO_4$.



При нагревании сульфатов свинца с растворами едких щелочей осадок растворяется, образуя комплексную соль:

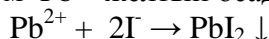


3. Хромат калия K_2CrO_4 образует малорастворимый хромат свинца желтого цвета:



Осадок $PbCrO_4$ растворим в едких щелочах, но не растворим в уксусной кислоте.

4. Иодид калия образует с катионом Pb^{2+} желтый осадок иодида свинца (II):



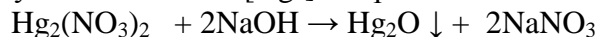
Опыт. К 1-2 каплям раствора $Pb(NO_3)_2$ прибавьте 1-2 капли раствора KI . К выпавшему осадку прибавьте несколько капель воды, 2 н. раствора уксусной кислоты и нагрейте на водяной бане. Осадок растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде блестящих золотистых кристалликов. Реакцию проводят при $pH=3-5$, нельзя брать избыток KI , в избытке реагента осадок PbI_2 растворяется, образуя комплексное соединение $K_2[PbI_4]$.

Эта реакция является специфической на катионы Pb^{2+} , так как позволяет открыть их в присутствии катионов всех аналитических групп.

Реакции катиона $[Hg_2]^{2+}$

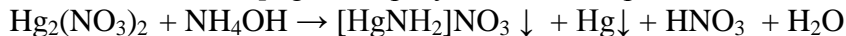
Растворы солей ртути (I) содержат катионы $[Hg_2]^{2+}$ в которых ртуть двухвалентна, но имеет степень окисления +1, так как два положительных заряда приходятся в этом ионе на два атома ртути $[-Hg-Hg-]^{2+}$.

1. Щелочи образуют с катионом $[Hg_2]^{2+}$ черный осадок оксида ртути (I):

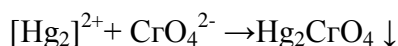


Опыт. В пробирку поместите 1-2 капли раствора $Hg_2(NO_3)_2$, прибавьте равный объем 2м раствора щелочи.

2. Раствор аммиака с катионом $[Hg_2]^{2+}$ образует осадок черного цвета:

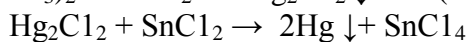
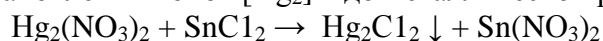


3. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионами $[Hg_2]^{2+}$ красно-бурый осадок Hg_2CrO_4 , нерастворимый в щелочах и в разбавленной азотной кислоте.

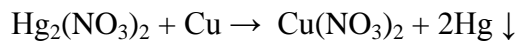


4. Восстановление $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути.

При действии на каплю раствора соли ртути 2-3 каплями свежеприготовленного раствора хлорида олова SnCl_2 образуется белый осадок Hg_2Cl_2 , который при стоянии темнеет вследствие восстановления ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути:



Восстановить $[\text{Hg}_2]^{2+}$ можно и металлом:



Опыт. На медную, предварительно очищенную наждачной бумагой, пластинку поместите каплю раствора соли ртути и дайте постоять. Через некоторое время на пластинке образуется серое пятно – металлическая ртуть. Обмойте пластинку водой и протрите пятно тряпочкой или фильтровальной бумагой, оно становится блестящим. Сильные окислители мешают проведению реакции. Ионы Hg^{2+} , восстанавливающиеся этой реакцией, должны быть удалены.

Часть 2. Анализ смеси катионов второй аналитической группы.

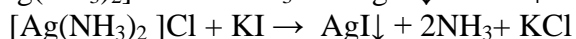
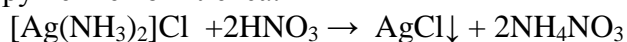
Практически нет ни одного реактива, которым можно было бы открывать тот или иной катион второй группы в присутствии других катионов. Поэтому для анализа катионов второй группы необходимо применить систематический ход анализа, то есть последовательно выделить каждый катион этой смеси и затем открывать его.

В пробирку поместите 20-30 капель исследуемого раствора и, помешивая, добавьте равный объем 2 н. раствор соляной кислоты. Через 1-2 мин осадок отфильтруйте, в фильтрате проверьте полноту осаждения катионов второй группы. Осадок на фильтре промойте холодной водой, содержащей несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты. Фильтрат и промывные воды не используются. Осадок содержит хлориды катионов второй аналитической группы, обработайте его горячей водой. При этом хлорид свинца PbCl_2 переходит в раствор, а хлорид серебра AgCl и хлорид ртути Hg_2Cl_2 остаются в осадке. Эту операцию можно выполнять следующим образом: воронку с фильтром, на котором находится осадок катионов второй группы, поместите над чистой пробиркой и обработайте 2-3 раза по каплям горячей водой. В пробирке будет собираться раствор, содержащий катионы Pb^{2+} , а на фильтре останутся хлориды серебра и ртути. Избыток воды нежелателен, чтобы раствор, содержащий Pb^{2+} , не оказался слишком разбавленным. В этом растворе после охлаждения открывают катион Pb^{2+} , а осадок оставляют для обнаружения катионов Ag^+ и $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

Открытие катиона Pb^{2+} . К 3-5 каплям раствора, полученного растворением хлорида свинца добавьте столько же раствора иодида калия, образуется желтый осадок иодида свинца PbI_2 , который при нагревании растворяется, а по охлаждению вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов.

Открытие катиона $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Оставшийся на фильтре осадок еще раз промойте горячей водой (чтобы не осталось следов PbCl_2). Фильтр с осадком помещаем над чистой пробиркой и медленно обрабатываем раствором аммиака (7-10 капель). Если присутствует катион $[\text{Hg}_2]^{2+}$, то осадок чернеет. Соль $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ и ртуть остаются на фильтре. Хлорид серебра под действием раствора аммиака переходит в раствор в виде комплексной соли.

Открытие катиона Ag^+ . Раствор, полученный после обработки осадка аммиаком, разделите на две части и к одной из них прилейте раствор иодида калия KI , а к другой азотной кислоты. При наличии катиона Ag^+ в первой пробирке выпадает желтый осадок иодида серебра AgI , во второй - белый осадок хлорида серебра AgCl . В том и другом случае происходит разрушение комплекса:



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

Контрольные вопросы.

- 1. Какой вывод следует сделать, если осадок хлоридов второй аналитической группы катионов, отмытый от хлорида свинца, полностью растворяется в растворе аммиака?*
- 2. Какие реакции и в какой последовательности будут протекать, если на смесь солей хлорида серебра, иодида серебра и бромида серебра подействовать водным раствором аммиака?*
- 3. Какова роль азотной кислоты при открытии катиона серебра?*
- 4. Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида серебра с раствором аммиака в молекулярном, полном ионно-молекулярном и сокращенном ионно-молекулярном виде.*
- 5. Как выполняется специфическая реакция обнаружения катиона свинца?*
- 6. Какой аналитический эффект наблюдается при обработке белого осадка сульфата свинца избытком щелочи?*

Лабораторная работа №3

Качественные реакции и анализ смеси катионов III аналитической группы

Третья аналитическая группа катионов включает в себя катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Ион SO_4^{2-} с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Pb^{2+} образует осадки, а с катионами других аналитических групп (в пределах определенных концентраций) осадка не дает.

Разбавленная серная кислота может служить групповым реактивом на катионы III аналитической группы. Она осаждает катионы третьей группы в виде сульфатов, нерастворимых и в кислотах и в щелочах, но полностью осадить сульфат кальция не удастся, для понижения его растворимости добавляют спирт или ацетон. С анионами других сильных кислот эти катионы образуют растворимые в воде соли. Сульфаты, карбонаты, фосфаты, хроматы и оксалаты этих катионов труднорастворимы в воде и растворимость уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона.

Для катионов этой группы не характерны окислительно-восстановительные реакции, так как они находятся в устойчивых степенях окисления, а также не характерны реакции комплексообразования с неорганическими реагентами. В растворах солей гидролиз по катиону не возможен. Сами катионы третьей группы не окрашены, окраска возможна за счет аниона.

Опыт.

Возьмите три пробирки, прибавьте по 3 – 5 капель растворов солей:

в первую – хлорида бария

во вторую – хлорида стронция

в третью – хлорида кальция

и добавьте в каждую из них по 3 капли раствора H_2SO_4 , нагрейте на водяной бане и наблюдайте за образованием осадков.

С повышением температуры растворимость солей $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ изменяется мало, более полное осаждение происходит при стоянии в течение 20 минут.

Обратите внимание на скорость выпадения осадков при комнатной температуре. После охлаждения в пробирку, содержащую сульфат кальция $CaSO_4$, добавьте 5 капель ацетона или этилового спирта и проверьте, увеличивается ли количество осадка. Дайте объяснение. Проверьте растворимость осадков в соляной и азотной кислотах.

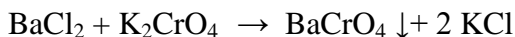
Карбонат натрия (Na_2CO_3) и другие растворимые соли угольной кислоты дают с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} белые осадки, растворимые в кислотах (HCl , HNO_3 , CH_3COOH). Проверьте действие раствора карбоната натрия Na_2CO_3 или карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ на катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и исследуйте растворимость образовавшихся осадков в соляной и уксусной кислотах.

Часть 1. Качественные реакции

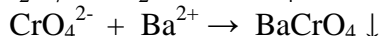
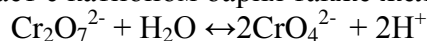
Реакции катиона Ba^{2+}

Особо характерных реакций на катион бария указать трудно, но наиболее широко используют следующие:

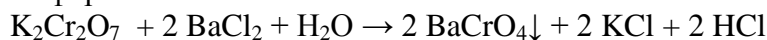
1. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионом Ba^{2+} желтый осадок хромата бария $BaCrO_4$, нерастворимый в уксусной кислоте:



Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ дает с катионом бария также желтый осадок хромата бария:



или в молекулярной форме:



Опыт 1. Возьмите в пробирку 3 капли раствора $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$, добавьте 2 – 3 капли раствора K_2CrO_4 и нагрейте на водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический

осадок BaCrO_4 . Реакция протекает в нейтральной или слабокислой среде. В присутствии ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} реакцию проводят в уксуснокислой среде при $\text{pH} = 4-5$. Нагревание способствует выпадению осадка. Катионы Pb^{2+} и другие, дающие с хромат-ионом осадки, мешают проведению реакции.

Опыт 2. Возьмите три пробирки и поместите в первую 3 капли раствора хлорида бария BaCl_2 , во вторую – 3 капли раствора хлорида стронция SrCl_2 и в третью – 3 капли раствора хлорида кальция CaCl_2 и добавьте в каждую по капле раствора хромата калия K_2CrO_4 и по капле раствора уксусной кислоты. Жидкости в пробирках перемешайте стеклянной палочкой и наблюдайте за результатами реакции. Проведите такой же опыт, но вместо уксусной кислоты добавьте 2 – 3 капли соляной кислоты.

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

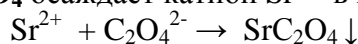
Реакции катиона Sr^{2+}

Катион Sr^{2+} , так же как и катион Ba^{2+} , не имеет специфических реакций.

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

Опыт. В пробирку налейте 4 капли раствора нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, и добавьте 5 – 6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане и наблюдайте образование осадка. Реакция с гипсовой водой может применяться при отсутствии катионов Ba^{2+} , а также и других катионов, которые дают трудно растворимые осадки с этим реагентом. Нагревание ускоряет образование осадка. Осадок SrSO_4 появляется в течение 10-15 минут.

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

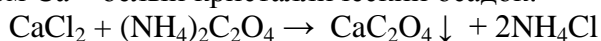


3. Окрашивание пламени. Соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

Реакции катиона Ca^{2+}

Для открытия катиона Ca^{2+} используют общие аналитические реакции, из которых можно применить следующие:

1. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (и другие растворимые соли щавелевой кислоты) образуют с катионом Ca^{2+} белый кристаллический осадок:



Опыт 1 В пробирку налейте 3 капли раствора CaCl_2 и добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты, затем прилейте 3 капли оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 1 – 2 капли раствора аммиака. Выпадает белый кристаллический осадок. Осаждение лучше вести вначале при $\text{pH} = 5 - 6$, затем под конец при $\text{pH} = 7 - 8$. Ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} мешают проведению реакции. Катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} дают также белый кристаллический осадок с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, но произведения растворимости этих соединений различны:

$\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,57 \cdot 10^{-9}$, $\text{PP}(\text{SrC}_2\text{O}_4) = 5,6 \cdot 10^{-8}$, $\text{PP}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,6 \cdot 10^{-7}$;

Следовательно, осадок CaC_2O_4 можно считать практически нерастворимым в воде. Оксалат кальция нерастворим в уксусной кислоте, а оксалат стронция растворяется, хотя и немного. Оксалат бария растворяется в уксусной кислоте в несколько большей степени, чем оксалат стронция. Оксалаты бария, стронция, кальция растворимы в сильных минеральных кислотах (HCl и HNO_3).

Опыт 2. Возьмите три пробирки. В первую налейте 3 капли раствора хлорида бария BaCl_2 , во вторую – 3 капли раствора хлорида стронция SrCl_2 и в третью – 3 капли раствора хлорида кальция CaCl_2 и прилейте в каждую по 3 – 4 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Наблюдайте образование осадков. После этого добавьте в каждую пробирку по 6 капель раствора уксусной кислоты и посмотрите, где будет происходить частичное

растворение осадка. Затем повторите опыт, но вместо уксусной кислоты добавьте 4 – 6 капель раствора соляной кислоты. Отметьте, что происходит с осадками.

2. Микрокристаллоскопическая реакция.

Образование осадка сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии катиона Ca^{2+} с серной кислотой можно легко заметить, если проводить реакцию на предметном стекле, наблюдая выпавшие кристаллы под микроскопом.

Опыт. Одну каплю раствора соли кальция поместите на предметное стекло, добавьте каплю 2Н раствора серной кислоты и осторожно нагрейте на маленьком пламени спиртовки до появления белой каймы. По краям капли образуются игольчатые кристаллы в виде пучков или звездочек. При наличии в растворе катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} поступают следующим образом: в пробирку вносят 3 – 4 капли испытуемого раствора, добавляют 4 капли 2Н раствора серной кислоты, нагревают 5 – 6 минут на водяной бане, затем фильтруют. Каплю фильтрата помещают на предметное стекло и упаривают до появления белой каймы, а затем рассматривают полученные кристаллы под микроскопом.

3. Окрашивание пламени.

Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

Часть 2. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы

Нет аналитических реакций, позволяющих открывать катионы третьей группы дробным методом, поэтому анализ выполняется систематическим способом.

Так как катион Ba^{2+} мешает открытию катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} , *работу начинают* с обнаружения этого катиона. В пробирку отбирают 2-3 капли анализируемого раствора и прибавляют равные объемы растворов ацетата натрия и дихромата калия, размешивают. Образование желтого кристаллического осадка указывает на присутствие катиона бария. В этом случае *следующим этапом работы* является удаление катиона бария из исследуемого раствора. Ввиду того, что дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает в уксуснокислой среде осадок только с катионом бария Ba^{2+} , то обычно катионы Ba^{2+} отделяют от катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} , добавляя к испытуемому раствору ацетат натрия и раствор дихромата калия. При этом катионы Ba^{2+} переходят в осадок BaCrO_4 , а катионы Sr^{2+} и Ca^{2+} и избыток дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ остаются в растворе. В пробирку помещают 20-25 капель анализируемого раствора, по каплям добавляют раствор ацетата натрия до pH=4-5 и 20-25 капель раствора дихромата калия, перемешивают. Проверяют полноту осаждения, добавляя к отстоявшемуся раствору каплю $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Добившись полноты осаждения, осадок отделяют фильтрованием. Осадок выбрасывают, а в *фильтрате проводят определение Sr^{2+} и Ca^{2+}* . Но так как после отделения бария фильтрат окрашен в оранжевый цвет, потому что кроме катионов кальция и стронция, содержит избыток $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, это затрудняет дальнейшее выполнение анализа. К полученному фильтрату добавляют раствор карбоната калия или карбоната натрия до щелочной реакции при нагревании на водяной бане. Образовавшийся осадок карбонатов SrCO_3 и CaCO_3 , после охлаждения отфильтровывают и промывают 2 раза дистиллированной водой. Промытый осадок медленно растворяют в 2М растворе уксусной кислоты. В полученном растворе, содержащем ацетаты стронция и кальция, *определяют присутствие стронция*. Для этого отбирают 2-3 капли его и помещают в чистую пробирку, добавляют 3-4 капли гипсовой воды, нагревают на водяной бане 8-10 минут. Если при стоянии выпадает осадок, то в растворе находятся катионы Sr^{2+} (содержание катионов Ba^{2+} в фильтрате очень мало – 0,0022 г/л, и поэтому гипсовая вода будет давать осадок только при наличии катионов Sr^{2+} , катионы Ca^{2+} при действии гипсовой воды не осаждаются).

Если в растворе есть катионы Sr^{2+} , то к остальному раствору, который не содержит гипсовой воды, добавляют избыток насыщенного раствора сульфата аммония и нагревают 10 минут и *отделяют выпавший осадок сульфата стронция* фильтрованием. Осадок отбрасывают, а в фильтрате *открывают катион кальция*, для этого фильтрат делят на две части, к одной части добавляют равный объем ацетата аммония, а к другой ацетон или спирт; появление осадка указывает на присутствие катиона кальция.

Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей группы

К испытываемому раствору добавляют CH_3COOH и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, если выпадает осадок(I), его отделяют фильтрованием.		
2. Осадок (I) BaCrO_4 не исследуется	3. Фильтрат (I) может содержать катионы Sr^{2+} , Ca^{2+} и анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.	
	4. Осаждают катионы Sr^{2+} и Ca^{2+} действием Na_2CO_3 ($\text{pH} > 10$)	
	5. Осадок (II) SrCO_3 , CaCO_3 отделяют фильтрованием, промывают водой и растворяют в CH_3COOH	6. Фильтрат (II) не исследуется
	7. В фильтрате (III) ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) открывают катионы Sr^{2+} раствором CaSO_4 при нагревании и если он обнаружен отделяют Sr^{2+} действием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
8. Осадок(III) SrSO_4 . Катион Sr^{2+} проверяют реакцией окрашивания пламени.	Фильтрат (IV) Ca^{2+} , открывают катионы Ca^{2+} раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ или с помощью спирта или ацетона	

Самостоятельно предложите вариант анализа раствора, содержащего третью группу катионов, если

- а) отсутствует катион бария;
- б) отсутствует катион стронция.

Контрольные вопросы

1. Какой осадок выпадает первым, если к исследуемому раствору, содержащему катион бария, стронция и кальция в равных концентрациях, постепенно приливать раствор серной кислоты?
2. Соли каких катионов окрашивают пламя горелки в желто-зеленый цвет?
3. Соли каких катионов окрашивают пламя горелки в карминово-красный цвет?
4. Соли каких катионов окрашивают пламя горелки в кирпично-красный цвет?
5. Какое заключение можно сделать о содержании катионов в растворе по игольчатым кристаллам, образующимся при добавлении к нему серной кислоты и наблюдаемым под микроскопом?
6. Как проводится открытие катиона бария в присутствии катионов стронция и кальция?
7. Действием какого реагента можно разделить катионы бария и кальция?
8. Действием какого реагента можно разделить катионы кальция и стронция?
9. Как повысить чувствительность реакции обнаружения катиона кальция серной кислотой?

Лабораторная работа № 4

(контрольная работа).

Анализ смеси катионов первой, второй, третьей аналитических групп

В данной работе предлагается выполнить анализ смеси катионов первых трех групп, не содержащей осадка.

Схема анализа

1. В отдельной пробе проводят качественную реакцию на катион NH_4^+	
2. К исследуемому раствору для отделения катионов второй группы добавляют раствор HCl . Отфильтровывают образовавшийся осадок (1).	
3. Осадок (1) может состоять из AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 . Его промывают водой, подкисленной раствором HCl и анализируют, как указано в лабораторной работе №2.	4. Фильтрат (1) может содержать катионы первой аналитической группы, третьей и частично катионы Pb^{2+} . В этом фильтрате осаждают катионы третьей группы и Pb^{2+} сульфатом аммония при нагревании на водяной бане и отстаивании. Через 10 минут осадок (2) отфильтровывают.
5. Осадок (2) может содержать BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 и PbSO_4 . Для удаления PbSO_4 осадок обрабатывают раствором щёлочи или горячим 30% раствором ацетата аммония, затем промывают водой. В осадке (3) остаются соли BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 .	6. Фильтрат (2) может содержать катионы первой группы K^+ , Na^+ , NH_4^+ и частично катионы Ca^{2+} . Проверяют наличие Ca^{2+} в отдельной порции фильтрата (2) ацетоном или спиртом. а) Если катион кальция не обнаружен, в отдельной порции фильтрата (2) выполняют качественную реакцию на катион натрия. В оставшемся фильтрате (2) удаляют катион аммония и проверяют наличие катиона калия. б) Если в фильтрате (2) обнаружен катион кальция, то его необходимо удалить. Для этого фильтрат (2) делят на две части. В одной части фильтрата катион кальция осаждают раствором K_2CO_3 , осадок отфильтровывают, а в фильтрате (3) определяют наличие катиона Na^+ . В другой части фильтрата (2) Ca^{2+} осаждают Na_2CO_3 , осадок CaCO_3 отфильтровывают, а в фильтрате (4) необходимо определить наличие катиона K^+ . Для этого в фильтрате (4) удаляют катион NH_4^+ выпариванием и прокаливанием раствора и затем проверяют наличие катиона калия.
7. Сульфаты третьей группы, содержащиеся в осадке (3), переводят в карбонаты.	
8. Карбонаты третьей группы переводят в раствор и анализируют как смесь катионов 3 группы.	

Рекомендации по выполнению анализа

При выполнении работы следует обращаться к методикам анализа соответствующих групп катионов, тщательно соблюдать указанные условия выполнения качественных реакций.

1. Катион аммония открывают в отдельной пробе нагреванием с раствором щёлочи.
2. Для выполнения систематического анализа при осаждении 2 группы катионов берут приблизительно 1,5 мл исследуемого раствора и добавляют к нему раствор соляной

кислоты до полного осаждения хлоридов. Чтобы проверить полноту осаждения, дождитесь пока хлориды осядут и добавьте ещё 2-3 капли HCl. Если нового осадка не образуется, значит, катионы второй группы осаждены полностью. Появление помутнения после добавления HCl свидетельствует о том, что осаждение было неполным. В этом случае к смеси добавьте ещё соляной кислоты и перемешайте.

3. Для отделения сульфата свинца от сульфатов 3 группы осадок сульфатов промывают холодной водой, подкисленной серной кислотой, затем переносят в пробирку, добавляют 10-15 капель 4М раствора щелочи и нагревают 10 минут на водяной бане. После этого осадок отделяют фильтрованием и промывают на фильтре холодной водой.
4. Перевод нерастворимых сульфатов 3 группы в карбонаты осуществляется следующим образом: промытый осадок перенесите в фарфоровую чашку, добавьте 3-4 мл раствора карбоната калия, перемешайте и кипятите 5 минут; после охлаждения добавьте в чашку 2-3 мл дистиллированной воды, перемешайте, дайте отстояться и слейте прозрачный слой жидкости. Затем снова к осадку, оставшемуся в чашке, добавьте карбонат калия и прокипятите 5 минут. Кипятить следует на асбестовой сетке, слабо нагревая, чтобы раствор не выпарился полностью. Затем осадок отфильтруйте, промойте теплой водой.
5. Осадок карбонатов катионов 3 группы растворяют в 10-12 каплях 2М раствора уксусной кислоты. Полученный раствор слегка разбавляют водой (5-6 капель) и анализируют, как указано в методике анализа смеси катионов 3 группы.

Успешной работы!

Контрольные вопросы

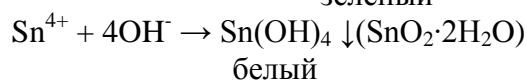
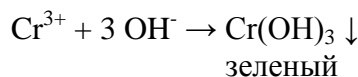
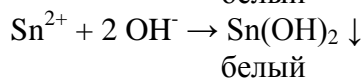
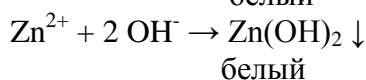
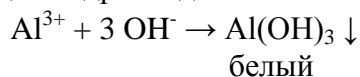
1. *Какой катион 2 группы оказывается вместе с катионами 3 группы при анализе смеси?*
2. *Как проверить полноту осаждения?*
3. *Для чего при осаждении сульфатов добавляют этанол?*
4. *Как переводят в раствор сульфаты 3 группы?*
5. *Как удалить катион свинца из осадка сульфатов третьей группы?*

Лабораторная работа №5

Качественные реакции и анализ смеси катионов IV аналитической группы

В состав четвертой аналитической группы входят катионы p-элементов главной подгруппы III и IV групп (Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}) и d-элементов побочных подгрупп II и VI групп (Zn^{2+} , Cr^{3+}) периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Групповой реагент – раствор гидроксида натрия или гидроксида калия взятый в избытке. При действии NaOH или KOH, взятых в эквивалентных количествах, образуются осадки гидроксидов:



Образующиеся гидроксиды обладают амфотерными свойствами и растворяются в избытке щелочей и кислот:

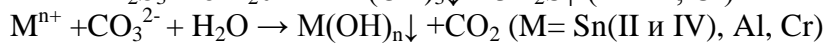


Опыт. Взаимодействие с групповым реагентом

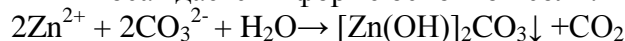
В четыре пробирки внесите по 4-5 капель раствора соответствующей соли – Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} . Добавьте по 4-5 капель 2н раствора NaOH или KOH, напишите уравнения химических реакций, отметьте цвет осадков. Далее в каждую пробирку добавьте по 6-8 капель раствора щелочи, проверьте растворение осадков в избытке реактива.

Обратите внимание на то, что гидроксид хрома в присутствии катионов Zn^{2+} не растворяется в избытке гидроксида NaOH вследствие образования цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ (или $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZnO}$). Это явление носит название соосаждения и может быть использовано при анализе.

Соли сильных кислот алюминия, олова, хрома и цинка растворимы в воде и гидролизуются по катиону ($\text{pH} < 7$), соли слабых и летучих кислот в водных растворах полностью гидролизуются или не существуют:



Zn^{2+} осаждается в форме основной соли:



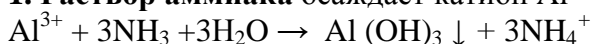
Водные растворы солей всех катионов, кроме Cr^{3+} , бесцветны. Катион хрома имеет недостроенный d-подуровень, сильно разбавленные растворы его солей окрашены в сине-фиолетовый цвет, более концентрированные – в зеленый цвет.

Катионы олова Sn^{2+} , соединения хрома Cr^{3+} (в щелочной среде) являются достаточно сильными восстановителями ($E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = -0,14\text{В}$, $E^\circ(\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-) = -0,13\text{В}$). При действии пероксида водорода в щелочной среде Sn^{2+} , Cr^{3+} окисляются соответственно до гексагидроксоантата $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и хромата CrO_4^{2-} .

Часть 1. Качественные реакции

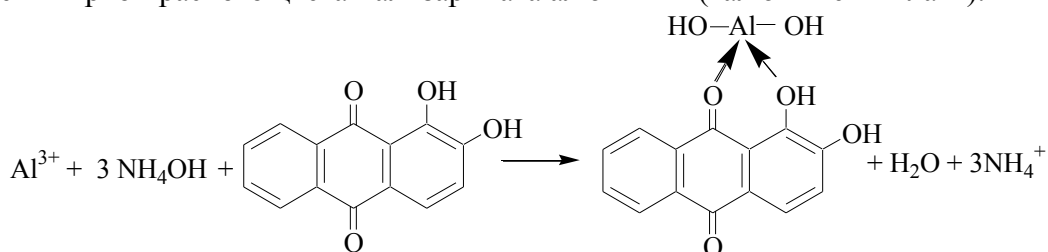
Частные реакции катиона Al^{3+}

1. Раствор аммиака осаждает катион Al^{3+} :



Гидроксид алюминия не растворяется в растворах солей аммония.

2. С ализарином (1,2-диоксиантрахиноном) с образованием внутримолекулярного соединения ярко-красного цвета - ализарината алюминия (“алюминевый лак”).



Опыт 1 (хроматографический способ): каплю раствора соли алюминия помещают на фильтровальную бумагу и держат ее над склянкой с концентрированным раствором аммиака, добавляют каплю щелочного раствора ализарина и снова обрабатывают парами аммиака, высушивают. На бумаге появляется розовое пятно.

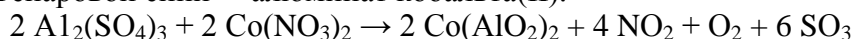
Мешающие ионы: Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и др. Их маскируют в малорастворимые соединения действием реагента - $K_4[Fe(CN)_6]$.

Опыт 2 На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, в центр пятна добавляют каплю исследуемого раствора, при этом образуется осадок малорастворимых гексацианоферратов (II). На осадок наносят каплю воды, обрабатывают пятно парами аммиака. Пятно по периферии обводят капилляром с раствором ализарина и снова обрабатывают парами аммиака. В присутствии Al^{3+} появляется розовое кольцо на фиолетовом фоне. Фильтровальную бумагу высушивают и наблюдают розовое кольцо на желтом фоне.

3. Алюминон (аммонийная соль ауриINTRИКАРБОНОВОЙ кислоты) образует с катионом Al^{3+} внутримолекулярную соль красного цвета.

Опыт. К 4-5 каплям исследуемого раствора добавьте 2—3 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и 4-5 капель раствора алюминона (0,1%-ного). Пробирку нагрейте на водяной бане, перемешайте, добавьте раствор аммиака до щелочной реакции, а затем 3—4 капли 2 н. раствора карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$. Если в испытуемом растворе имеется катион Al^{3+} , выпадает красный осадок или появляется красная окраска. Ионы Fe^{3+} и Bi^{3+} мешают проведению этой реакции. Реакция протекает при $pH = 8,5—9,5$

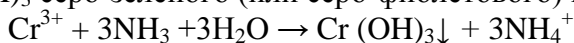
4. С раствором нитрата кобальта (II) $Co(NO_3)_2$ (пирохимическая реакция) с образованием “Тенаровой сини” - алюминат кобальта(II).



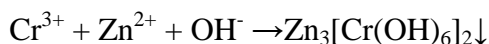
Опыт 1-2 капли исследуемого раствора добавляют на фильтровальную бумагу, наносят на пятно 1 каплю разбавленной азотной кислоты, сушат (можно над спиртовкой), после смачивают 0,05 н. раствором нитрата кобальта. При сжигании фильтровальной бумаги образуется пепел синего цвета. Мешающие ионы: ионы Zn^{2+} , образующие пепел зеленого цвета.

Частные реакции катиона хрома (III) Cr^{3+}

1. С раствором аммиака. Водный раствор аммиака образует с катионом Cr^{3+} осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_3$ серо-зеленого (или серо-фиолетового) цвета:



2. Реакция соосаждения. Гидроксиды $NaOH$ или KOH при действии на катион Cr^{3+} в присутствии катиона Zn^{2+} образуют осадок цинката хрома, нерастворимого в избытке осадителя.



Опыт. Возьмите 3 капли раствора соли Cr^{3+} и 3 капли соли Zn^{2+} , перемешайте и добавьте 10-12 капель раствора гидроксида натрия.

3. Реакции окисления катиона Cr^{3+}

а) Реакция окисления Cr^{3+} в CrO_4^{2-} в щелочной среде.

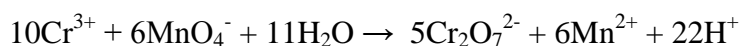
Окисление хрома (III) до хрома (VI) пероксидом водорода в щелочной среде



Опыт: к 5 каплям раствора соли хрома (III) добавляют избыток концентрированного раствора щелочи до растворения выпадающего осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а затем 3-5 капель 3% раствора пероксида водорода, нагревают на кипящей водяной бане 1-2 минуты до появления желтой окраски раствора.

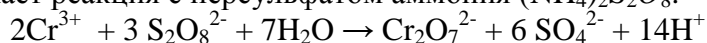
б) Окисление катиона Cr^{3+} в кислой среде

перманганат калия KMnO_4 в сернокислой среде при нагревании окисляет Cr^{3+} до аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Опыт. К 4-5 каплям раствора сульфата или нитрата (но не хлорида! Cl^- окисляется KMnO_4) хрома (III), добавьте 3-4 капли раствора 2н H_2SO_4 и 10 капель 0,1 н. раствора перманганата калия KMnO_4 , пробирку со смесью нагрейте несколько минут на водяной бане. Малиновый цвет раствора переходит в оранжевый. (Нельзя использовать избыток перманганата, т.к. окисляется катион Mn^{2+} с образованием осадка $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

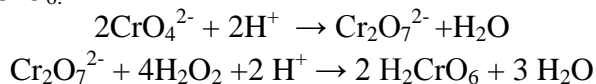
Аналогично протекает реакция с персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Опыт. К 5-6 каплям раствора персульфата аммония добавьте 1 каплю 2н H_2SO_4 и каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 , выступающего в роли катализатора, а затем 2—3 капли раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ или нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Пробирку нагрейте на водяной бане. Раствор приобретает оранжевый цвет за счет появления дихромат-аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

4. Образование надхромовой кислоты

Окисление катионов Cr^{3+} до CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ подтверждают реакцией образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 .

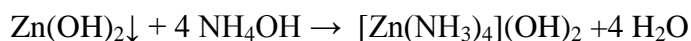
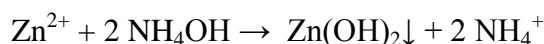


Опыт. Желтый раствор, полученный в опыте 3а, нагревают до кипения, охлаждают (можно под струей холодной воды). К охлажденному раствору добавляют 3-5 капель 3% раствора пероксида водорода, 5 капель амилового спирта или смеси его с диэтиловым эфиром и по каплям добавляют 1М серной кислоты до кислой реакции. Раствор встряхивают, органический слой окрашивается в синий цвет. Реакция образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 очень чувствительная и позволяет открывать катион Cr^{3+} и анионы CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Частные реакции катиона Zn^{2+}

1. С раствором аммиака

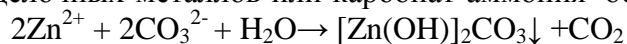
Образуется белый осадок гидроксида цинка, растворяющегося в избытке реагента с образованием бесцветного раствора комплексного соединения - гидроксида тетраамминцинка (II).



Реакция позволяет отделить Zn^{2+} от других катионов IV аналитической группы.

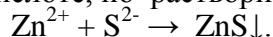
2. Образование основной соли

Карбонаты щелочных металлов или карбонат аммония образуют белый осадок основной соли:



3. С сульфидом натрия или сероводородом

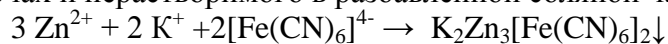
Реакция протекает с образованием осадка белого цвета, нерастворимого в избытке осадителя, в щелочах и уксусной кислоте, но растворимого в сильных кислотах.



Опыт. К 3-4 каплям раствора хлорида цинка $ZnCl_2$, добавьте 2-3 капли раствора ацетата натрия CH_3COONa и 5-7 капель сероводородной воды. Реакция протекает лучше в уксуснокислой среде в отсутствии окислителей.

4. С гексацианоферратом (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$

В ходе реакции образуется белый осадок гексацианоферрата (II) калия - цинка, растворимого в щелочах и нерастворимого в разбавленной соляной кислоте.



Данная реакция позволяет отличить катион Zn^{2+} от катиона Al^{3+} .

5. С дитизоном (дифенилтиокарбазоном)

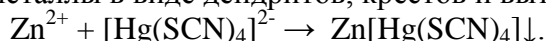
Раствор дифенилтиокарбазона (дитизона) в хлороформе или в четыреххлористом углероде образует с катионом Zn^{2+} внутрикомплексную соль красного цвета.

Данная соль окрашивает в щелочной среде не только хлороформный слой, но и верхний — водный, что позволяет открывать данной реакцией катион Zn^{2+} в присутствии других катионов.

Опыт. К 2-3 каплям анализируемого раствора, добавьте 5 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок (если он образуется) отфильтруйте. Каплю фильтрата поместите на предметное стекло и добавьте 2-3 капли раствора дитизона в хлороформе, перемешайте стеклянной палочкой до тех пор, пока весь растворитель не испарится. При наличии катиона Zn^{2+} водный раствор приобретает розовую или красную окраску. В том случае, если окраска появляется только в слое растворителя, то делать вывод о присутствии катиона Zn^{2+} нельзя.

6. Микрокристаллоскопическая реакция.

С тетрацианомеркуратом (II) аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ Zn^{2+} образует бесцветные кристаллы в виде дендритов, крестов и вытянутых треугольников.



Опыт. На предметное стекло добавьте каплю исследуемого раствора, подкисленного уксусной кислотой CH_3COOH , прибавьте каплю раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$, рассмотрите кристаллы тетрацианомеркурата (II) цинка $Zn[Hg(SCN)_4]$ под микроскопом.

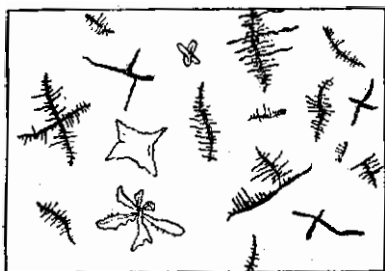
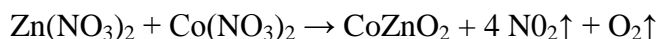


Рис. Кристаллы тетрацианомеркурата(II) цинка

7. С раствором нитрата кобальта (II) $Co(NO_3)_2$

Пирохимическая реакция с образованием “зелени Ринмана” - цинката кобальта (II).



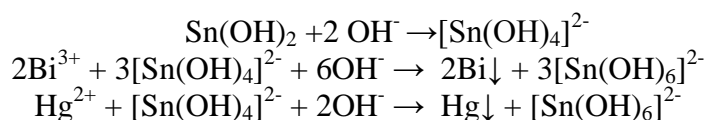
Реакцию проводят на фильтровальной бумаге, после сжигания которой образуется зола зеленого цвета.

Опыт. В пробирке смешивают по 5 капель растворов $Zn(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$. Смесь нагревают и кипятят в течение минуты. Горячим раствором смачивают кусочек фильтровальной бумаги, высушивают в пламени спиртовки и сжигают в фарфоровой чашке.

Частные реакции катиона Sn^{2+}

1. Восстановление

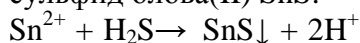
Восстановление можно осуществлять с помощью солей висмута и ртути. При добавлении к раствору $[Sn(OH)_4]^{2-}$ небольших количеств раствора нитрата висмута или хлорида ртути(II) образуются черные осадок металлических висмута или ртути:



Опыт. К 4 каплям раствора соли Sn^{2+} , добавьте 6—7 капель 2 н. раствора гидроксида натрия (в случае неполного растворения образующегося осадка, раствор отфильтруйте). К раствору (или фильтрату) добавьте 1—2 капли раствора нитрата висмута $\text{Bi(NO}_3)_3$ или раствора хлорида ртути (II). При наличии в растворе катиона Sn^{2+} выпадает черный осадок висмута или ртути.

2. Реакция с сероводородной водой

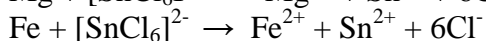
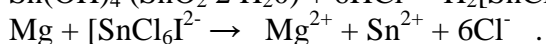
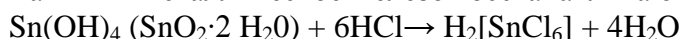
Раствор H_2S в кислой среде образует с катионом Sn^{2+} осадок темно-коричневого цвета - сульфид олова(II) SnS :



Частные реакции катиона Sn^{+4}

1. Реакция восстановления

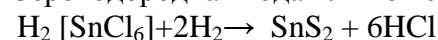
магний и металлическое железо восстанавливают соединения олова (IV) до олова (II)



Опыт. К 8-10 каплям раствора хлорида олова (IV), добавьте 2-3 капли концентрированной соляной кислоты и прибавьте немного стружки металлического магния или железа. Смесь нагревают до кипения, непрореагировавшие металлы отфильтровывают и открывают олово (II) как описано в предыдущем разделе.

2. Реакция с сульфид-ионами

Сероводородная вода или ток сероводорода образует с Sn^{+4} желтый осадок SnS_2 :



Осадок SnS_2 растворяется в концентрированной соляной кислоте.

Часть 2. Анализ смеси катионов четвертой группы

Систематический анализ

Ход анализа

К 8-10 каплям исследуемого раствора, добавляют 8 капель раствора аммиака и 6-7 капель перекиси водорода, смесь нагревают около 6-7 мин на водяной бане.

Если в исследуемом растворе присутствуют Al^{3+} и Sn^{4+} , то осадки гидроксида алюминия Al(OH)_3 и гидроксида олова $\text{Sn(OH)}_4 (\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ отделяют фильтрованием. Осадок на фильтре растворяют в 5-6 каплях соляной кислоты, из полученного раствора открывают алюминий и олово, разделив раствор на две части.

Катион Al^{3+} открывают с помощью ализарина или нитрата кобальта $\text{Co(NO}_3)_2$. Олово Sn^{+4} предварительно восстанавливают до Sn^{2+} , далее проводят реакцию с нитратом висмута $\text{Bi(NO}_3)_3$.

Фильтрат (I), в котором могут содержаться анионы CrO_4^{2-} и катион тетрааммин цинка - $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$, нейтрализуют уксусной кислотой (кислоту необходимо добавлять по каплям при перемешивании) и нагревают на водяной бане в течение 2-5 мин. К горячему раствору добавляют 5-6 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , если в растворе присутствует катион цинка, то образуется осадок гидроксосоли $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$. Осадок отфильтровывают, растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты, в полученном растворе катион Zn^{2+} открывают реакцией дитизоном или микрокристаллоскопической реакцией.

В фильтрате, после отделения осадка основной соли $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ может содержаться хромат-анион CrO_4^{2-} , его обнаруживают по образованию надхромовой кислоты

Дробный анализ.

1. Определение Sn^{2+} и Sn^{4+} . Данные катионы открывают из отдельной пробы реакцией с нитратом висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Sn^{4+} необходимо предварительно восстановить до Sn^{2+} .
 2. Катион Cr^{3+} открывают из отдельной пробы с помощью пероксида водорода, с последующим обнаружением надхромовой кислоты.
 3. Катион Zn^{2+} определяют по реакции с дитизионом или сероводородом;
 4. Al^{3+} — с помощью ализарина в присутствии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или с алюминоном.
- Следует отметить, что дробный анализ используется чаще только для предварительного анализа смеси катионов четвертой группы.
Точные определения следует выполнять, пользуясь систематическим ходом анализа.

Контрольные вопросы

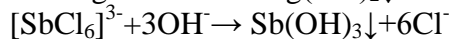
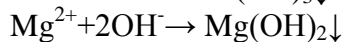
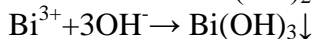
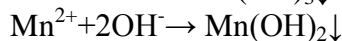
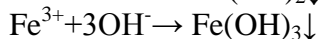
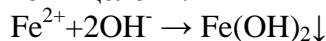
1. Чем характеризуется 4-я аналитическая группа катионов?
2. Какой из катионов 4-й аналитической группы можно открыть капельным методом с ализарином с использованием аналитической маскировки?
3. Какой из катионов 4-й группы в растворе окрашен?
4. Какая реакция является характерной на катион хрома?
5. С помощью какого реагента можно разделить катионы хрома и алюминия?
6. Отношение, к какому реагенту позволяет отличить цинкаты от алюминатов?
7. Составьте уравнение реакции взаимодействия сульфата хрома с избытком щелочи (ионно-молекулярная форма) и подсчитайте сумму коэффициентов.
8. Составьте уравнение реакции взаимодействия сульфата хрома с персульфатом аммония (молекулярная форма) и подсчитайте сумму коэффициентов.
9. Составьте уравнение реакции окисления хромит-иона в хромат-ион пероксидом водорода, подсчитайте сумму коэффициентов.
10. Составьте уравнение реакции окисления иона хрома (III) до дихромат-иона ионами перманганата и подсчитайте сумму коэффициентов.
11. Каким методом можно проводить анализ катионов 4-й аналитической группы?

Лабораторная работа № 6

Качественные реакции и анализ смеси катионов

V аналитической группы

К пятой аналитической группе относятся Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III) , Sb(V) . Атомы этих элементов за исключением висмута (Bi^{3+}) и магния (Mg^{2+}), имеют переменную степень окисления и способны к комплексообразованию, но в отличие от катионов шестой аналитической группы не образуют растворимых аминоккомплексов. Групповым реагентом на катионы пятой аналитической группы являются гидроксиды NaOH или KOH , так как эти катионы, кроме сурьмы (Sb), не обладают амфотерностью и количественно осаждаются избытком щелочи:

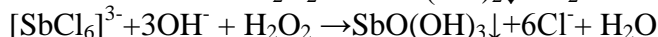
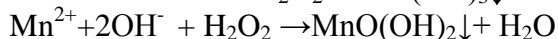
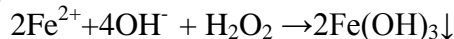


Растворимость гидроксидов катионов пятой группы различна:

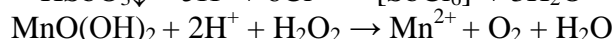
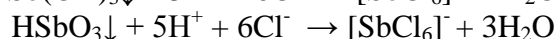
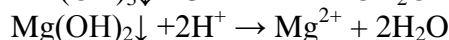
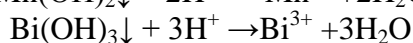
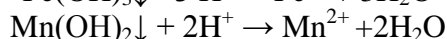
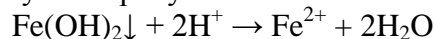
Гидроксид	Mg(OH)_2	Mn(OH)_2	Fe(OH)_2	Bi(OH)_3	Fe(OH)_3	Sb(OH)_3
S, моль/л	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$

Для наиболее растворимых гидроксидов требуется более высокое значение pH для осаждения, поэтому гидроксиды катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} не осаждаются в присутствии солей аммония, понижающих pH раствора вследствие гидролиза.

При действии на катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sb(III) растворов щелочей в присутствии окислителей происходит окислительно-восстановительная реакция и выпадают осадки гидроксидов соответствующих катионов в более высокой степени окисления:



Гидроксиды катионов пятой группы растворяются в разбавленных сильных кислотах, но не растворяются в избытке щелочи и в растворах аммиака. Для растворения MnO(OH)_2 кроме кислоты требуется присутствие восстановителя:



Катионы пятой аналитической группы гидролизуются, способность к гидролизу увеличивается в ряду Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} . Соли висмута и сурьмы настолько легко гидролизуются, что при их растворении в воде выпадают белые осадки основных солей.

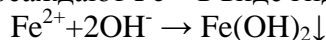
Ионы Mg^{2+} , Sb(III) , Bi^{3+} не окрашены, Fe^{2+} имеет бледно-зеленую окраску, Fe^{3+} негидролизированный - слабо-фиолетовую, а гидролизированный - желтую. Растворы солей Mn^{2+} окрашены в бледно-розовый цвет, а ион MnO_4^- имеет фиолетовую окраску.

Часть 1. Качественные реакции

Частные реакции катиона Fe^{2+}

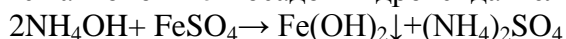
Растворы солей Fe^{2+} окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные растворы бесцветны.

1. Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают Fe^{2+} в виде гидроксида железа $Fe(OH)_2$:



Опыт. В пробирку налейте 2-3 капли раствора сульфата железа (II) – $FeSO_4$, добавьте 5 капель дистиллированной воды и 2 капли едкой щелочи NaOH или KOH. Обратите внимание на цвет и характер осадка.

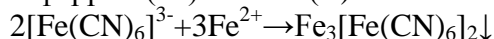
2. Раствор аммиака дает с катионом Fe^{2+} осадок гидроксида железа(II):



Реакцию надо проводить при $pH = 12-13$. Присутствие солей аммония препятствует выпадению осадка. Кислород воздуха вызывает изменение окраски вследствие частичного окисления катионов Fe^{2+} .

Опыт. В пробирку поместите 2 – 3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 4 – 5 капель 10% раствора хлорида аммония NH_4Cl , а затем 2 – 3 капли раствора аммиака NH_4OH . Проверьте, образуется ли осадок.

3. Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ дает с катионом Fe^{2+} синий осадок турнбулевой сини гексацианоферрата(III) железа (II):



Реакция дает хорошие результаты при $pH < 3$. NaOH, KOH вызывают разложение турнбулевой сини. Fe^{3+} и другие катионы пятой группы не мешают проведению реакции.

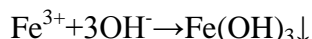
Осадок не растворяется в кислотах.

Опыт. Налейте в пробирку 2 – 3 капли раствора $FeSO_4$, добавьте 4 – 5 капель дистиллированной воды и 2 капли гексацианоферрата (III) калия. Обратите внимание на цвет осадка. Проверьте растворимость его в кислотах и щелочах.

Частные реакции катиона Fe^{3+}

Растворы солей, содержащих катион Fe^{3+} , имеют желтую или красно-бурюю окраску.

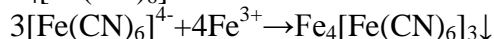
1. Едкие щелочи KOH, NaOH и NH_4OH образуют с катионом Fe^{3+} красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$:



Опыт. Возьмите 3-4 капли раствора хлорида железа (III) $FeCl_3$, добавьте 3 - 4 капли дистиллированной воды и 2 – 3 капли щелочи. Разделите раствор на две пробирки. В первую пробирку добавьте 5 – 7 капель раствора хлорида аммония NH_4Cl , а во вторую 4 – 5 капель соляной кислоты HCl . Наблюдайте растворение осадка.

Реакция протекает при $pH > 7$. Реакцию можно проводить в присутствии солей аммония.

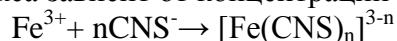
2. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с катионом Fe^{3+} темно-синий осадок берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]$:



Опыт. Возьмите в пробирку 2 – 3 капли раствора сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$, добавьте 3–4 капли дистиллированной воды, 1–2 капли HCl и 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется синий осадок или окрашивание.

Реакцию лучше выполнять в слабо кислых растворах, $pH < 3$. Щелочи разлагают берлинскую лазурь. Железо (II) и другие катионы не мешают открытию катионов. Избыток $K_4[Fe(CN)_6]$ не желателен, так как может вызвать образование растворимой формы берлинской лазури.

3. Роданид аммония NH_4CNS или калия образует с катионом Fe^{3+} комплекс кроваво-красного цвета, состав комплекса зависит от концентрации реагирующих веществ:

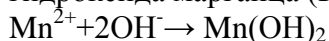


Опыт. В пробирку налейте 2 -3 капли сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, прибавьте 4 капли дистиллированной воды и 3-4 капли раствора роданида калия. Обратите внимание на окраску раствора. Так как реакция обратима, для полноты протекания реакции необходимо использовать концентрированные растворы NH_4CNS или KCNS , $\text{pH} < 3$. Наличие катионов Fe^{2+} не мешает протеканию реакции.

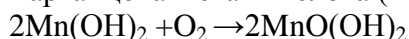
Частные реакции катиона Mn^{2+}

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

1. Едкие щелочи KOH , NaOH осаждают катион Mn^{2+} с образованием белого осадка гидроксида марганца (II), растворимого в кислотах, но не растворимого в щелочах:



Осадок на воздухе буреет вследствие перехода Mn^{2+} в Mn^{4+} , при этом образуется H_2MnO_3 марганцоватистая кислота ($\text{MnO}(\text{OH})_2$):



Опыт. Возьмите в пробирку 3–4 капли раствора сульфата марганца, добавьте 3–4 капли воды и 4–5 капель раствора щелочи. Образуется белый осадок, который изменяет свою окраску до желто-бурой. Наличие ионов Co^{2+} мешает проведению реакции. Осаждение лучше вести при $\text{pH} 9 - 10$. Осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в отличие от H_2MnO_3 растворим в разбавленной H_2SO_4 , для растворения H_2MnO_3 требуется добавить восстановитель.

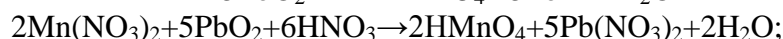
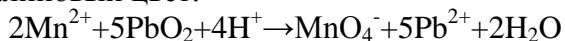
2. Раствор аммиака NH_4OH также осаждают катион Mn^{2+} с образованием белого осадка гидроксида марганца (II), но в присутствии солей аммония осаждения не происходит.

Опыт. Налейте в пробирку 2–3 капли раствора сульфата марганца MnSO_4 , добавьте 2–4 капли воды и 3 капли раствора аммиака. Получается белый осадок, растворимый в минеральных кислотах и избытке аммиака. Осаждение ведут при $\text{pH} = 9 - 10$, наличие ионов NH_4^+ способствует растворению осадка.

3. Окисление катиона Mn^{2+} в анион MnO_4^-

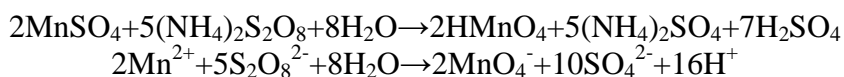
Эта реакция имеет большое значение для обнаружения катиона Mn^{2+} , так как позволяет открывать его в присутствии катионов всех аналитических групп. В качестве окислителей можно использовать оксид свинца (IV) PbO_2 , персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и другие окислители.

а) Окисление оксидом свинца PbO_2 . Катионы Mn^{2+} окисляются в марганцевую кислоту, имеющую характерный малиновый цвет:



Опыт. Так как реакция очень чувствительная, перед началом опыта проводят проверку чистоты реактивов. Для этого возьмите в пробирку лопаточкой немного оксида свинца PbO_2 , добавьте туда 5–7 капель азотной кислоты HNO_3 и нагрейте. Через 1–2 мин. отфильтруйте PbO_2 и обратите внимание на окраску раствора – фильтрата. Если окраска фильтрата будет малиновой, то PbO_2 содержит следы марганца и для опыта непригоден. Если же окраска отсутствует, можно проводить определение катионов Mn^{2+} . В чистую пробирку поместите оксид свинца (IV), добавьте туда 5–7 капель азотной кислоты HNO_3 и прибавьте каплю разбавленного в 10 раз исследуемого на катион Mn^{2+} раствора, перемешайте, нагрейте. Дайте осадку оксида свинца отстояться или отфильтруйте раствор. Наличие малиново-фиолетовой окраски говорит о присутствии в исследуемом растворе катионов марганца. Анионы восстановители мешают открытию ионов Mn^{2+} в виде MnO_4^- , поэтому их следует предварительно удалить. Хлорид марганца для выполнения этой качественной реакции брать нельзя, pH раствора при проведении реакции должен быть меньше 2.

б) Окисление персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора:

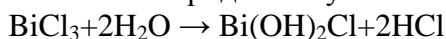


Опыт. Возьмите лопаточкой немного персульфата аммония и поместите в пробирку, прибавьте 8 капель 2Н раствора азотной кислоты, 2 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 и нагрейте. В нагретую смесь внесите на палочке разбавленного испытуемого на Mn^{2+} раствора и перемешайте. Если окраска слабая, то можно еще прибавить исследуемого раствора. Если же, наоборот, выпадает бурый осадок H_2MnO_3 , то, следовательно, концентрация катиона Mn^{2+} слишком велика. В этом случае опыт необходимо повторить, разбавив, испытуемый на катион Mn^{2+} раствор водой (1 капля раствора и 4 капли воды). Опыт проводится при рН меньше 2, обязательно присутствие катализатора и нагревание. Восстановители мешают проведению реакции.

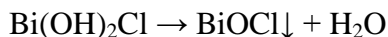
Частные реакции катиона Bi^{3+}

1. Гидролиз одна из характерных реакций на висмут. При разбавлении растворов солей висмута, особенно хлорида висмута, выпадает белый осадок основных солей.

Опыт. Возьмите раствор хлорида висмута BiCl_3 и сильно разбавьте водой. При этом выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута:



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

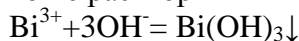


Реакция гидролиза лучше протекает с BiCl_3 , так как BiOCl менее растворим, чем BiONO_3

Если использовать $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, то необходимо к раствору добавить 2 – 3 капли NH_4Cl

Соли сурьмы мешают проведению реакции, так как гидролизуются в большей степени, чем соли висмута, но BiOCl не растворяется в винной кислоте в отличие от хлорида стибила SbOCl .

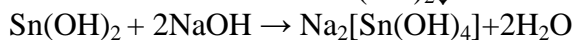
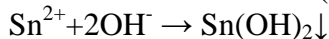
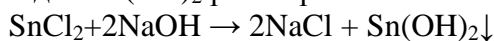
2. Гидроксиды KOH, NaOH дают с катионом Bi^{3+} белый осадок гидроксида висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах, но не растворимый в щелочах:



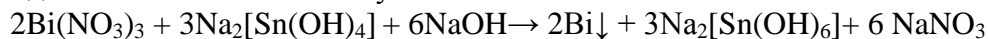
Опыт. В пробирку поместите 3–4 капли раствора хлорида висмута BiCl_3 и прибавьте 2–3 капли раствора щелочи. Выпадает белый осадок.

3. Восстановления катионов Bi^{3+} до металлического висмута (осадок черного цвета).

Опыт. Возьмите 3 капли раствора хлорида олова SnCl_2 , прибавьте избыток щелочи, чтобы первоначально выпавший осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворился:



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



Для проведения реакции берут свежеприготовленный раствор SnCl_2 . Не следует брать большого избытка щелочи. Проведению реакции мешают ионы Ag^+ , Hg^{2+} и др.

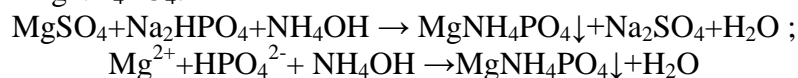
Частные реакции катиона Mg^{2+}

1. Гидроксиды KOH, NaOH образуют с катионом Mg^{2+} белый аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Гидроксид магния растворим в кислотах и в солях аммония.

Опыт. В первую пробирку возьмите 4 капли раствора соли магния, прибавьте 4 капли насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl . Во вторую пробирку возьмите 4 капли раствора соли магния и прибавьте 4 капли воды (чтобы концентрация растворов была

одинаковая). Затем в обе пробирки прибавьте осадитель – раствор щелочи или раствор аммиака NH_4OH . Наблюдайте образование осадка.

2. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с катионом Mg^{2+} в присутствии гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl белый кристаллический осадок фосфата магния- аммония MgNH_4PO_4 :

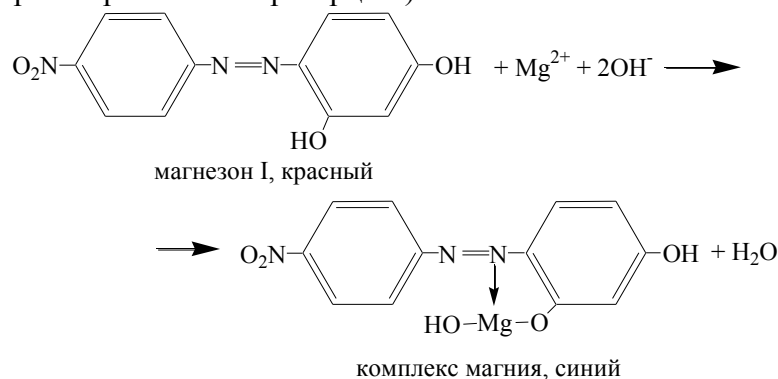


Опыт. Возьмите 3–4 капли раствора соли магния и смешайте с 4–6 каплями 2Н раствора соляной кислоты HCl и 3–5 каплями раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . После этого прибавляйте добавьте одну каплю фенолфталеина и добавляйте по одной капле 2Н раствор аммиака до слабо-розовой окраски, перемешивая раствор после каждой капли. Вначале аммиак нейтрализует прибавленную кислоту, причем образуется хлорид аммония NH_4Cl , который препятствует выпадению аморфного осадка гидроксида магния. Выпадает кристаллический осадок – фосфат магния-аммония MgNH_4PO_4 . При постепенном добавлении раствора аммиака к кислому раствору соли магния происходит медленное выпадение крупных кристаллов MgNH_4PO_4 . В зависимости от скорости осаждения могут получаться кристаллы разной формы. Кроме того, осадок MgNH_4PO_4 склонен к образованию пересыщенных растворов, поэтому осаждение необходимо проводить при энергичном перемешивании. Реакция проводится в аммиачной среде при $\text{pH} > 8$. Избыток NH_4Cl мешает выпадению осадка MgNH_4PO_4 . Не следует брать избыток HCl . Катионы всех аналитических групп, кроме первой, могут мешать проведению реакции.

Эту реакцию можно выполнить микрокристаллоскопическим способом

Опыт. Поместите на предметное стекло каплю раствора соли магния, добавьте каплю раствора хлорида аммония NH_4Cl , и обработайте их в парах 25% раствора аммиака. Затем поместите в каплю кристаллик гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , аккуратно перемешайте, покачивая предметное стекло, рассмотрите полученные кристаллы под микроскопом.

3. Магнезон I (пара-нитробензолазорезорцин)

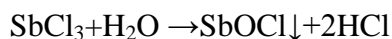


в щелочной среде с катионом Mg^{2+} образует адсорбционные соединения синего цвета. Эта реакция основана на свойстве гидроксида магния, адсорбировать некоторые красители.

Опыт. На предметное стекло поместите 1–2 капли анализируемого на катион Mg^{2+} раствора и добавьте 1–2 капли щелочного раствора реактива. Появляется синяя окраска или синий осадок. Если анализируемый раствор имеет сильно кислую реакцию, то появляется желтая окраска. В таком случае к раствору надо добавить несколько капель щелочи. Реакцию необходимо проводить в щелочной среде при $\text{pH} > 10$. Реакции мешают соли аммония, катионы Fe^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , которые могут быть удалены предварительным окислением.

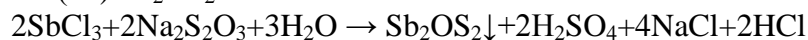
Частные реакции **Sb(III)**.

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



Опыт. Несколько капель раствора соли сурьмы разбавьте водой – выпадает белый осадок основной соли хлорида стибила или хлорида антимонила. pH среды должен быть не меньше 3-4. Нагревание усиливает гидролиз. Наличие винной кислоты в растворе препятствует выпадению осадка.

2. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дает с ионом Sb^{3+} при нагревании красный осадок серооксида сурьмы (III) Sb_2OS_2

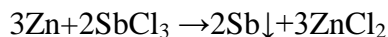


Опыт. В пробирку налейте 2 – 3 капли раствора хлорида сурьмы (III), добавьте каплю серной кислоты и 5 – 6 капель воды, бросьте кристаллик тиосульфата натрия и нагрейте. Выпадает осадок серооксида сурьмы.

Избыток серной кислоты разлагает реактив с образованием оксида серы (IV) SO_2 и желтой серы. При наличии ионов Bi^{2+} выпадает черный осадок, который маскирует красный осадок серооксида сурьмы. Наличие катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} и других, образующих труднорастворимые сульфиды, также мешает проведению реакции.

3. Восстановление Sb^{+3} до металлической сурьмы. Восстановить Sb^{+3} до металлической сурьмы можно металлами, стоящими в ряду напряжений левее сурьмы.

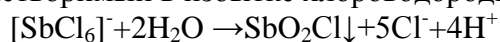
Опыт. На цинковую, алюминиевую или железную пластинку нанесите 1 каплю подкисленного хлороводородной кислотой анализируемого раствора. После некоторого времени поверхность пластинки под каплей становится черной (выделение металлической сурьмы):



Исследуемый раствор должен иметь кислую реакцию $\text{pH} = 1-2$, не должен содержать сильных окислителей. Почернение пластины происходит через 2 – 3 минуты.

Частные реакции иона Sb(V) .

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



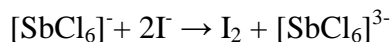
2. Гидроксиды NaOH , KOH и аммиак дают с Sb(V) белый осадок метасурьмяной кислоты:



3. Металлы Zn , Sn , Mg , Fe действуют на Sb(V) так же, как и на Sb^{3+} .

Опыт. На цинковую, алюминиевую или железную пластинку нанесите 1 каплю подкисленного хлороводородной кислотой анализируемого раствора. После некоторого времени поверхность пластинки под каплей становится черной (выделение металлической сурьмы).

4. Иодид калия восстанавливает в кислом растворе ионы Sb(V) до Sb(III) с выделением свободного иода:



Опыт. К 2-3 каплям исследуемого раствора добавить 3-4 капли раствора иодида калия и каплю крахмала. Выделившийся иод в присутствии крахмала окрашивает раствор в синий цвет. Проведению реакции мешают ионы железа и меди.

5. Метилловый фиолетовый в солянокислых средах дает с ионом $[\text{SbCl}_6]^-$ фиолетовое окрашивание.

Опыт. В пробирку возьмите 2 – 3 капли анализируемого раствора, 2–3 капли концентрированной HCl и 1-2 капли раствора нитрита натрия NaNO_2 (для окисления следов Sb^{3+}). Затем для разрушения избытка NaNO_2 добавьте насыщенного раствора мочевины и слегка нагрейте (до прекращения вспенивания). 2 капли приготовленного раствора поместите в пробирку и налейте 1 мл (0.01%) водного раствора реактива. При наличии Sb^{+5} раствор приобретает сине-фиолетовую окраску или образуется осадок. В отсутствие Sb^{+5} раствор имеет желто-зеленый цвет.

Часть 2. Ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы

При анализе смеси катионов пятой группы учитываются следующие особенности их соединений: гидролизуемость солей висмута и сурьмы, растворимость основных солей сурьмы в винной кислоте, нерастворимость оксида марганца MnO_2 в разб. азотной кислоте, растворимость гидроксида магния $Mg(OH)_2$ в растворе хлорида аммония.

Открытие катионов Fe^{2+} , Fe^{3+}

Катионы Fe^{2+} обнаруживают из отдельных проб исследуемого раствора в присутствии остальных катионов пятой группы раствором гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$.

Катионы Fe^{3+} обнаруживают раствором гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ – в солянокислой среде.

Открытие ионов сурьмы и висмута.

При наличии осадка его растворяют в хлороводородной кислоте, доводят pH раствора до 4–6, а затем добавляют пятикратный объем дистилл. воды, образовавшийся осадок (1) основных солей сурьмы и висмута отфильтровывают (фильтрат 1). Осадок (1) обрабатывают раствором винной кислоты (1Н). Основные соли сурьмы и гидроксид сурьмы при этом растворяются в винной кислоте (фильтрат 2), а производные висмута ($BiOCl$) остаются в осадке (2). В полученном виннокислом растворе (фильтрат 2) открывают ионы сурьмы любой характерной реакцией. Осадок 2, содержащий основные соли висмута, промывают дистиллированной водой и растворяют в концентрированной хлороводородной кислоте. Катионы Bi^{3+} открывают хлоридом олова (II) в щелочном растворе или другими частными реакциями.

Фильтрат 1, содержащий катионы железа (II), железа (III), марганец (II) и магний, обрабатывают раствором гидроксида $NaOH$ (KOH), добавляют перекись водорода, нагревают и фильтруют.

Открытие катионов Mg^{2+} , Mn^{2+} .

Полученный осадок гидроксида железа (III), оксида марганца и гидроксида магния обрабатывают раствором хлорида аммония для растворения $Mg(OH)_2$. Оставшийся осадок $Fe(OH)_3$, MnO_2 обрабатывают разбавленной азотной кислотой для растворения $Fe(OH)_3$. Осадок MnO_2 растворяют в хлороводородной или серной кислотах и открывают **катион Mn^{2+}** персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (см. опыт). Ионы Mn^{2+} можно открывать дробным путем этой же реакцией.

Ионы Mg^{2+} обнаруживают действием Na_2HPO_4 или магнезоном (I) в фильтрате, полученном после обработки осадков гидроксида железа (III), оксида марганца и гидроксида магния раствором хлорида аммония.

Контрольные вопросы.

1. Какими химическими свойствами обладают гидроксиды катионов 5-й аналитической группы?
2. Гидроксиды каких катионов 5-й аналитической группы быстро окисляются кислородом воздуха?
3. В какой среде проводится реакция на магний с гидрофосфатом натрия?
4. Что является причиной растворения гидроксида магния в растворе хлороводородной кислоты?
5. Что является причиной повышения растворимости гидроксида магния в присутствии хлорида аммония?
6. В какой среде выполняется реакция открытия катиона висмута хлоридом олова (II)?
7. При действии щелочи на реакционную смесь, содержащую катионы 5-й аналитической группы, выпадает белый осадок; наличие каких катионов возможно в растворе?
8. Напишите уравнение реакции обнаружения катиона марганца (II) оксидом свинца (IV) в кислой среде и подсчитайте сумму коэффициентов.

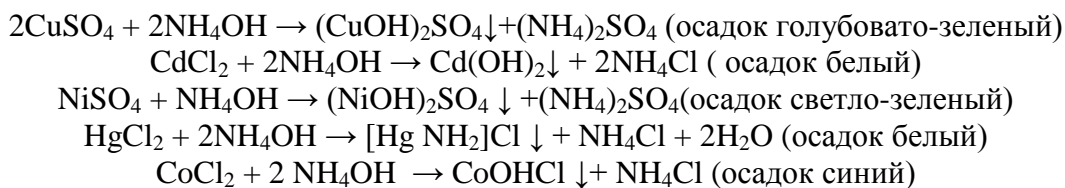
9. Напишите ионное уравнение реакции обнаружения катиона Mn^{2+} ионами персульфата и подсчитайте сумму коэффициентов.
10. Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции обнаружения катиона железа (III) в виде берлинской лазури и подсчитайте сумму коэффициентов.
11. Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции обнаружения катиона железа (II) в виде турнбулевой сини и подсчитайте сумму коэффициентов.
12. Соли каких катионов 5-й аналитической группы в большей степени подвергаются гидролизу и открываются реакцией гидролиза?
13. Почему в процессе систематического хода анализа катионов 5-й аналитической группы вместе с осаждающим реагентом (щелочью) добавляется пероксид водорода?

Лабораторная работа № 7

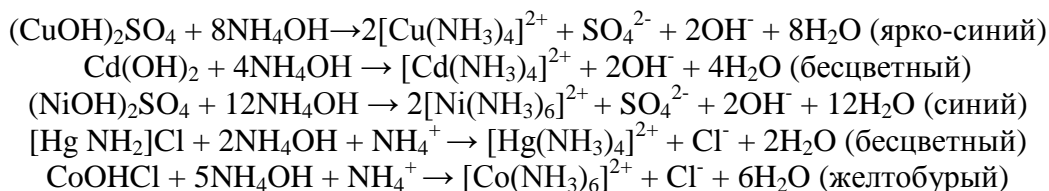
Качественные реакции и анализ смеси катионов VI аналитической группы

К шестой аналитической группе относятся катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , гидроксиды которых растворяются в избытке раствора аммиака с образованием аминокомплексов различного состава.

Групповым реагентом на катионы шестой группы является NH_4OH – гидроксид аммония в избытке. При взаимодействии с эквивалентным количеством аммиака эти катионы дают осадки гидроксидов, основных солей или амидокомплексов (Hg^{2+}):

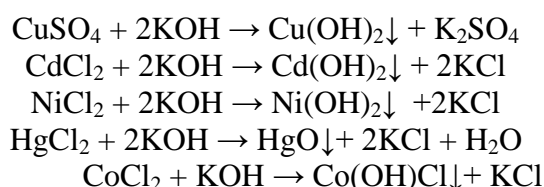


которые растворяются в избытке аммиака, образуя аминокомплексы различной окраски:



Аминокомплексы кобальта и ртути образуются в присутствии хлорида аммония при нагревании.

Едкие щелочи KOH и NaOH с растворами, содержащими катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , дают аморфные осадки гидроксидов, с катионами Hg^{2+} - оксиды, с катионами Co^{2+} - основные соли:



Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl , HNO_3 и H_2SO_4) и в избытке аммиака, кроме соединений ртути (II), которые растворяются в 25-ти процентном растворе аммиака лишь при добавлении солей аммония.

Растворы солей меди, кобальта и никеля окрашены, кадмия и ртути (II) бесцветны. В водных растворах катионы шестой группы находятся в гидратированном состоянии в виде аквакомплексов: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ розового цвета, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ синего цвета, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ зеленого цвета. Окраска аквакомплексов используется для обнаружения этих ионов в растворах.

Медь кобальт и ртуть могут проявлять в соединениях различную степень окисления, поэтому для их обнаружения могут использоваться и окислительно-восстановительные реакции.

Часть 1. Качественные реакции.

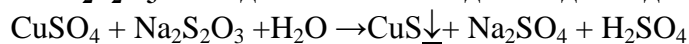
Частные реакции на Cu^{2+} .

1. Водный раствор аммиака, взятый в некотором избытке, дает аммиакат меди с катионом Cu^{2+} , имеющий сине-фиолетовую окраску:

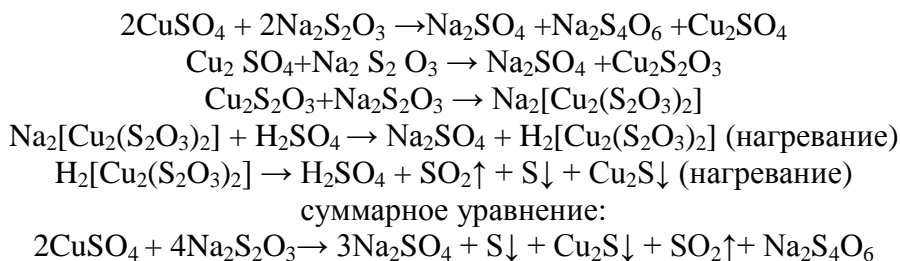


Опыт. В фарфоровую чашку поместите 4-5 капель раствора соли меди, выпарите досуха, охладите и на периферическую часть пятна нанести каплю концентрированного раствора аммиака. Появление интенсивной сине-фиолетовой окраски говорит о присутствии катиона Cu^{2+} . Эту реакцию удобно использовать для открытия катиона Cu^{2+} в присутствии катионов всех групп.

2. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осаждает катионы меди в виде осадка CuS черного цвета



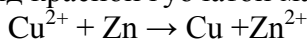
При избытке тиосульфата в подкисленном растворе осадок CuS не выпадает, раствор обесцвечивается, так как образуется комплексная соль $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ при нагревании полученного раствора образуется смесь темно-бурого осадка сульфида меди (I) Cu_2S и серы:



Опыт. Налейте в пробирку 2-3 капли раствора сульфата меди CuSO_4 , добавьте 4-5 капель воды, 2-3 капли 1 М раствора серной кислоты и бросьте 2-3 кристаллика тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемешайте и нагрейте. Образуется темно-бурый осадок сульфида меди (I) и серы.

Эта реакция может быть использована для отделения катиона Cu^{2+} от катиона Cd^{2+} и для отделения Cu^{2+} от Hg^{2+} , так как катион кадмия тиосульфатом не осаждается, а сульфид ртути HgS , получающийся при действии тиосульфата натрия, не растворяется в разбавленной азотной кислоте в то время как сульфид меди (II) CuS растворяется в разбавленной азотной кислоте.

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

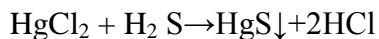


Опыт. На зачищенную металлическую пластинку (алюминиевую, железную, цинковую) нанесите каплю раствора соли меди, подкисленного серной кислотой. Через некоторое время появляется красноватое пятно меди. Реакцию следует проводить в кислой среде ($\text{pH}=1-2$). В присутствии азотной кислоты восстановление меди не происходит.

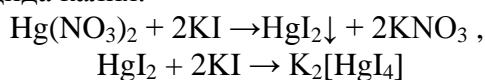
Частные реакции катиона Hg^{2+}

(Соли ртути ядовиты)

1. Сероводород и тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой среде с солями двухвалентной ртути при нагревании дают черный осадок сульфида ртути (II) HgS , нерастворимый в разбавленной азотной кислоте:



2. Иодид калия образует с катионом Hg^{2+} красный осадок иодида ртути HgI_2 , растворимый в избытке иодида калия.



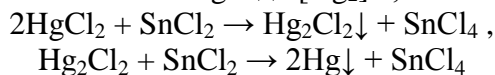
Опыт

а) В пробирку налейте 4-5 капель анализируемого раствора и осторожно опустите палочку, смоченную раствором иодида калия KI . Вокруг неё образуется ярко-красное кольцо иодида ртути, которое быстро исчезает.

б) На полоску фильтровальной бумаги нанесите одну каплю разбавленного раствора иодида калия. Затем возьмите капиллярную пипетку с раствором соли ртути(II) и коснитесь центра пятна. Пятно становится красным.

Этими реакциями можно определить катион Hg^{2+} в присутствии всех аналитических групп, кроме катионов Ag^+ и Pb^{2+} (которые предварительно удаляются). Катионы меди Cu^{2+} также мешают определению, так как они реагируют с иодидом калия, образуя свободный иод, поэтому их предварительно восстанавливают. Реакция протекает при $\text{pH} < 6$. Избыток иодида калия KI приводит к растворению осадка.

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

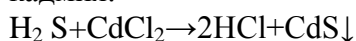


4. Металлическая медь также может восстанавливать катионы Hg^{2+} до свободной ртути.

Опыт. На медную пластинку нанесите капли испытуемого раствора. Через 4-5 минут на поверхности пластинки появляется черное пятно металлической ртути. Выполнению этой реакции мешают ионы Ag^+ , Bi^{3+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Sb^{3+} . При наличии в испытуемом растворе Sb^{3+} и Bi^{3+} реакция может протекать в присутствии анилина.

Частные реакции катиона Cd^{2+}

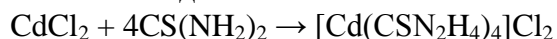
1. Сероводород в уксуснокислой среде с катионом Cd^{2+} дает желтый осадок сульфида кадмия:



Если в растворе присутствуют другие ионы, то Cd^{2+} можно обнаружить с помощью следующего опыта:

Опыт. В пробирку поместить 3-4 капли раствора, содержащего катион Cd^{2+} , добавить 6 капель серной кислоты и 2-3 кристаллика тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и нагреть на водяной бане 2-3 минуты. При этом сульфид ртути HgS и сульфид меди Cu_2S выпадают в осадок. В растворе остаются катионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} . Осадок отделить. В другую пробирку налейте 5-6 капель сероводородной воды и добавьте 2-3 капли фильтрата. При наличии катиона Cd^{2+} сейчас же выпадает желтый осадок сульфида кадмия CdS . Проверьте его растворимость в хлороводородной и уксусной кислотах. Реакцию образования сульфида кадмия проводят в уксуснокислой среде. Окислители мешают осуществлению реакции.

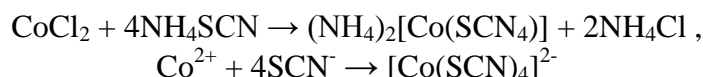
2. Тиомочевина образует с солями кадмия комплексные соли:



Опыт. В пробирку налейте 3-4 капли соли кадмия, добавьте 3-4 кристаллика тиомочевины, перемешайте, дайте постоять 2-3 минуты и затем добавьте 5-6 капель свежеприготовленной сероводородной воды. В присутствии катиона Cd^{2+} выпадает желто-оранжевый осадок. Эта реакция позволяет открывать ионы Cd^{2+} в присутствии ионов Cu^{2+} , которые дают прочный тиомочевинный комплекс.

Частные реакции катиона Co^{2+}

1. Роданид аммония (или калия) NH_4SCN (KSCN) образует с катионом Co^{2+} комплексную соль:



Получившийся тетрароданокобальтат (II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN}_4)]$ имеет красивую сине-голубую окраску. Ион $[\text{Co}(\text{SCN}_4)]^{2-}$ неустойчив и легко распадается в водных растворах, поэтому его экстрагируют органическими растворителями. Для смещения равновесия реакции в сторону образования окрашенного комплекса добавляют избыток реагента.

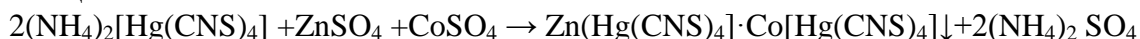
Опыт а) В пробирку налейте 2-3 капли раствора соли двухвалентного кобальта, добавьте 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония, 5-6 капель смеси эфира с

амиловым спиртом и взболтайте. Окрашивание верхнего слоя в ярко-синий цвет – признак присутствия катиона Co^{2+} .

Способ открытия катиона Co^{2+} в присутствии других катионов.

Опыт б). На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю концентрированного раствора роданида аммония, а на полученное пятно – одну каплю испытуемого раствора, затем бумажку подержите в парах аммиака (над горлышком склянки с концентрированным раствором аммиака) и подсушите. Если имеется катион Co^{2+} , то периферическая часть пятна окрашивается в интенсивно-синий цвет.

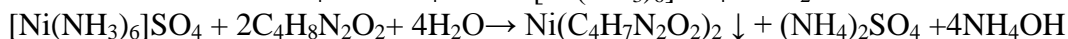
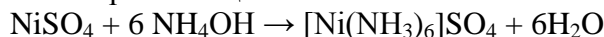
2. Тетрароданомеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ при действии на катион Co^{2+} образует синий осадок комплексной соли $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Реакция идет в присутствии катиона цинка:



Опыт. В пробирку возьмите 2-3 капли тетрароданомеркуриата аммония, прибавьте 2 капли двунормального раствора серной кислоты, прилейте 2 капли раствора сульфата цинка ZnSO_4 и 2 капли анализируемого раствора. Перемешайте, при наличии катиона Co^{2+} выпадает осадок сине-голубого цвета.

Частные реакции катиона Ni^{2+}

1. Диметилглиоксим (реактив Чугаева) в аммиачной среде дает с катионом Ni^{2+} осадок внутримолекулярной соли ало-красного цвета:

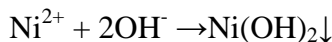


Опыт а). В пробирку налейте 4 капли раствора соли Ni^{2+} , добавьте 5-6 капель концентрированного раствора аммиака. Одну каплю раствора поместите на фарфоровую пластинку и добавьте каплю диметилглиоксима. Если присутствует катион Ni^{2+} , то раствор окрашивается в интенсивно розовый цвет, а затем образуется красный осадок. Если в растворе присутствуют ионы Fe^{2+} , то их необходимо окислить, для этого к анализируемому раствору добавляют 2-3 капли пероксида водорода и концентрированный раствор аммиака, получившийся осадок отфильтруйте. Каплю фильтрата поместите на фарфоровую пластинку и добавьте каплю реагента.

Если в растворе присутствуют ионы меди и кобальта, то они мешают проведению определения и анализ следует выполнить следующим образом:

Опыт б). На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , затем в центр пятна – каплю испытуемого раствора (при наличии катионов Fe^{2+} добавьте каплю пероксида водорода). После этого добавьте еще каплю гидрофосфата натрия и диметилглиоксима. В присутствии катиона Ni^{2+} все пятно или его периферическая часть окрашивается в розово-красный цвет.

2. Щелочи KOH и NaOH осаждают катионы Ni^{2+} в виде гидроксида никеля светло-зеленого цвета:



Опыт. В пробирку поместите 2-3 капли раствора соли никеля и добавьте такой же объем 2М раствора щелочи. Полученный осадок разделите на две части и исследуйте его растворимость в кислоте и избытке щелочи.

Часть 2. Ход анализа смеси катионов шестой группы

Катионы этой группы легко могут быть определены частными реакциями из отдельных проб, то есть дробным методом.

Открытие катиона Cu^{2+}

Целесообразно проводить действием концентрированного раствора аммиака.

Опыт. В фарфоровую чашку возьмите 4-5 капель исследуемого раствора, выпарьте досуха на сетке, охладите и на периферическую часть пятна нанесите одну каплю концентрированного раствора аммиака. Появление интенсивной сине-фиолетовой окраски

говорит о присутствии катиона Cu^{2+} . В том случае, если окраска получается недостаточно характерная для катиона Cu^{2+} , можно провести проверку. Для этого возьмите в пробирку 3-4 капли исследуемого раствора, прибавьте 2 капли раствора щелочи и образовавшийся осадок нагрейте на водяной бане 5 минут (в присутствии катионов Cu^{2+} осадок приобретает черный цвет вследствие образования CuO).

Открытие катионов Hg^{2+}

Производится из общего раствора, содержащего катионы шестой группы, иодидом калия.

Опыт. В пробирку налейте 4-5 капель анализируемого раствора и осторожно опустите палочку, смоченную раствором иодида калия KI . Вокруг палочки образуется ярко-красное кольцо иодида ртути, которая быстро исчезает или восстановлением хлоридом олова (II) SnCl_2 до металлической ртути.

Опыт. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю свежеприготовленного солянокислого раствора хлорида олова (II) и в центр пятна поместите сначала каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 , а затем каплю анализируемого раствора. В присутствии катионов Hg образуется черное пятно.

Открытие катиона Cd^{2+}

Удобно и надежно производить с сероводородной водой или тиосульфатом натрия.

Опыт. В пробирку возьмите 3-4 капли исследуемого раствора, добавьте 6 капель серной кислоты, 2-3 кристаллика тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и нагрейте на водяной бане 2-3 минуты. При этом сульфид ртути (II) HgS и сульфид меди (I) Cu_2S выпадают в осадок. Осадок отфильтруйте. В другую пробирку налейте 5-6 капель сероводородной воды и добавьте 2-3 капли фильтрата. При наличии катиона Cd^{2+} сейчас же выпадает желтый осадок сульфида кадмия CdS .

Открытие катионов Co^{2+}

проводится роданидом аммония NH_4CNS или калия KCNS .

Опыт. В пробирку налейте 2-3 капли исследуемого раствора, добавьте 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония, 5-6 капель смеси эфира с амиловым спиртом и взболтайте. Окрашивание верхнего слоя в ярко-синий цвет – признак присутствия катиона Co^{2+} .

Открытие катионов Ni^{2+}

проводится реакцией с диметилглиоксимом.

Опыт. В пробирку налейте 4 капли анализируемого раствора, добавьте 1-2 капли раствора перекиси водорода и 5-6 капель концентрированного раствора аммиака, осадок отфильтруйте. Одну каплю фильтрата поместите на фарфоровую пластинку и добавьте каплю диметилглиоксима. Если присутствует катион Ni^{2+} , то раствор окрашивается в интенсивно-розовый цвет.

Контрольные вопросы.

1. Какими химическими свойствами обладают гидроксиды 6-й аналитической группы катионов?
2. Какие химические соединения образуются при действии концентрированного раствора аммиака на растворы, содержащие катионы 6-й аналитической группы?
3. Какие из катионов 6-й аналитической группы с разбавленным раствором аммиака образуют гидроксоли? Напишите уравнения реакций.
4. Какие из катионов 6-й аналитической группы в растворе окрашены?
5. Какие из катионов 6-й аналитической группы в растворе бесцветны?
6. Какой из катионов 6-й аналитической группы присутствует в растворе, если при действии раствора щелочи на реакционную смесь образовался голубой осадок, чернеющий при нагревании?

7. Какой из катионов, 6-й аналитической группы, присутствует в растворе, если при действии концентрированного раствора аммиака исследуемый раствор приобретает сине-фиолетовую окраску?
8. Какой из катионов 6-й аналитической группы присутствует в растворе, если при действии раствора аммиака образуется синий осадок, растворимый в избытке аммиака с окрашиванием реакционной смеси в буро-желтый цвет?
9. Какой из катионов 6-й аналитической группы присутствует в растворе, если при действии раствора аммиака образуется зеленый осадок, растворимый в избытке аммиака с окрашиванием раствора в синий цвет?
10. Какой из катионов 6-й аналитической группы присутствует в растворе, если при добавлении к реакционной смеси роданида аммония и амилового спирта с эфиром образуется кольцо, окрашенное в сине-голубой цвет?
11. Какой из катионов 6-й аналитической группы присутствует в растворе, если при добавлении сероводородной воды образуется черный осадок, а с иодидом калия, выпадает красно-оранжевый осадок, легко растворимый в избытке реагента?
12. Какой из катионов 6-й аналитической группы с сероводородной водой дает осадок желтого цвета?

После успешного выполнения лабораторных работ данного пособия, рекомендуем вам выполнить лабораторные работы, представленные в учебном пособии по анализу анионов.