

Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Г. Н. Шрайбман

О. Н. Булгакова

Н.В. Иванова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Кемерово 2007

УДК 543(076.1):378.147.227

ББК Г4я73-41

Ш – 85

Печатается по решению редакционно-издательского и научно-методического советов ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Шрайбман, Г. Н.

Ш-85 Аналитическая химия. Учебно-метод. пособие / Г. Н. Шрайбман, О. Н. Булгакова, Н. В. Иванова; ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет» – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007.– 121 с.

Учебно-методическое пособие составлено на основе Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по специальности «Химия» и соответствует программе по аналитической химии химических и биологических факультетов университетов. В каждом разделе пособия дано краткое теоретическое введение, методика решения типовых задач по основным разделам аналитической химии: химическому равновесию в гомогенных и гетерогенных системах, титриметрическому анализу. В пособии приведены лабораторные работы по качественному и количественному анализу, физико-химическим методам анализа, рекомендуемые для выполнения в подкрепление изучаемого теоретического материала. Пособие предназначено для студентов биологического факультета, изучающих общий курс аналитической химии.

© Г. Н. Шрайбман, О. Н. Булгакова,
Н. В. Иванова, 2007

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2007

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей качественного анализа является установление состава вещества, то есть выяснение из каких атомов, молекул, ионов и т.д. состоит вещество. Качественный анализ можно проводить химическими, физико-химическими и физическими методами.

Химические методы основаны на использовании аналитических реакций, проводимых с анализируемым веществом с помощью реактивов. Аналитическая реакция должна сопровождаться такими изменениями в системе, которые можно зафиксировать визуально или с помощью того или иного прибора. Если изменение, на основании которого можно сделать вывод о наличии в анализируемом веществе определенных компонентов, отмечается визуально, то соответствующий метод относится к классическому химическому методу. Если изменение в системе при выполнении аналитической реакции регистрируется с помощью физического прибора, то применяемый метод является *физико-химическим*.

Качественный анализ может быть осуществлен и без помощи аналитической реакции, а путем проведения определенных физических операций. Соответствующие методы относятся к *физическим*. Так как при проведении анализа физико-химическими и физическими методами применяют специальные приборы, эти методы часто называют *инструментальными*.

Макро-, полумикро-, микрометоды анализа

В зависимости от массы анализируемого вещества и объема растворов методы анализа делят на макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро-, субмикро- и субультрамикрометоды. Соответственно различают и технику выполнения отдельных операций.

Наиболее широкое применение в качестве анализа получил полумикрометод с элементами микроанализа. Этот метод имеет ряд преимуществ: для выполнения реакции расходуется небольшое количество анализируемого вещества и реактивов; сокращается время, затрачиваемое на выполнение анализа, за счет замены фильтрования осадков центрифугированием; резко сокращается выброс вредных газообразных веществ, тем самым улучшаются санитарно-гигиенические условия работы.

«Сухой» метод анализа

При выполнении анализа «сухим» методом исследуемые вещества и реактивы находятся в твердом состоянии. Большинство подобных определений связаны с нагреванием и образуют группу пирохимических методов анализа. К ним относят метод окрашивания пламени, метод окрашивания «перлов» буры, соды и других соединений, метод нагревания в калильной трубке и др. К «сухим» методам анализа относят и метод растирания порошков.

Метод окрашивания пламени основан на способности некоторых элементов и их соединений (щелочные, щелочноземельные металлы, медь, бор и др.) окрашивать пламя в определенный цвет. Например:

натрий – желтый,
калий – фиолетовый,
кальций – кирпично-красный,
стронций – карминово-красный,
барий – желтовато-зеленый,
медь – ярко-зеленый.

Пробу на присутствие иона проводят с помощью тщательно очищенной платиновой или нихромовой проволоки, один конец которой вплавлен в стеклянную трубку небольшого диаметра, а другой согнут в маленькую петлю (ушко). Ушко раскаленной проволоки вводят в анализируемое вещество, а затем вносят в наиболее горячую часть газовой горелки.

Метод образования окрашенных «перлов». Некоторые вещества при сплавлении с тетраборатом натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, «фосфатной солью» $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и другими соединениями дают окрашенные стекла – «перлы». Для получения «перла» буры ушко раскаленной платиновой проволоки вводят в твердую буру, нагревают в пламени горелки до прекращения вспучивания, охлаждают и, коснувшись полученным «перлом» анализируемого вещества, вновь вводят ушко проволоки в пламя горелки, а затем охлаждают. По окраске «перла» судят о присутствии того или иного элемента.

Если вещество совсем не возгоняется, в его составе отсутствуют летучие компоненты. Судить о присутствии тех или иных

соединений можно по окраске возгона. Так, соли аммония, хлорид и бромид ртути, оксиды мышьяка и сурьмы дают белый возгон, сернистые соединения ртути и мышьяка, иодид ртути, сера – желтый возгон; другие соединения ртути, мышьяка, иодиды – серый или черный возгон.

Наряду с возгонкой при нагревании может происходить выделение различных газов и паров, что даст информацию о качественном составе вещества. Например, кислород выделяется, если в анализируемой пробе присутствуют перманганаты, нитраты, пероксиды и др.; оксид углерода (IV) CO_2 выделяется при разложении карбонатов; оксиды азота – при разложении нитратов и нитритов; пары воды – при разложении кристаллогидратов, гидроксидов, органических соединений и т. д.

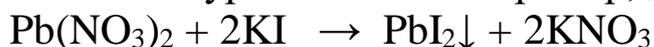
Калильная трубка представляет собой пробирку из тугоплавкого стекла или кварца длиной 5–6 см, диаметром 0,5 см. Небольшое количество анализируемого вещества насыпают в трубку, медленно и осторожно нагревают в пламени горелки и наблюдают за происходящим явлением.

Метод растирания порошков. Присутствие ионов того или иного элемента обнаруживают по образованию соединений с характерным цветом или запахом. Так, при растирании смеси тиоцианата аммония NH_4NCS или тиоцианата калия KNCS с солями Fe^{3+} появляется красно-бурое окрашивание, а с солями Co^{2+} – синее. Растирание проводят в фарфоровой ступке или на специальной фарфоровой пластинке.

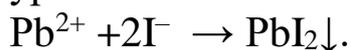
Все «сухие» методы анализа используют только для вспомогательных или проверочных определений.

«Мокрый» метод анализа

Большинство аналитических реакций выполняют «мокрым» методом, т. е. проводят реакции с растворами. При анализе неорганических веществ реакции проходят между ионами, присутствующими в растворах анализируемых веществ и реактивов. Следовательно, механизм протекающих реакций может быть представлен только ионным уравнением. Например, для реакции



уравнение в ионной форме имеет вид:



Из ионного уравнения видно, что осадок PbI_2 образуется при взаимодействии катионов Pb^{2+} и анионов I^- .

Один и тот же элемент может существовать в растворах в виде разных ионов: $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$; $\text{Zn}^{2+} - \text{ZnO}_2^{2-}$; $\text{Mn}^{2+} - \text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$; $\text{Sn}^{2+} - \text{SnO}_2^{2-} - \text{SnO}_3^{2-}$ и т. д. Каждый из этих ионов имеет свои характерные реакции.

Выполняют реакции «мокрым» методом в химических или центрифужных пробирках и на фильтровальной бумаге.

Способы выполнения качественных реакций

По способу выполнения различают пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные реакции. Большинство реакций осуществляют пробирочным методом.

Пробирочный метод состоит в том, что реактивы смешивают в специальных (центрифужных) пробирках. В них наблюдают образование осадков, окрашенных соединений, выделение газов. В пробирках же производят центрифугирование осадков, чтобы впоследствии отделить центрифугат от осадка для дальнейших операций.

Микрокристаллоскопические реакции позволяют обнаружить ионы, которые при взаимодействии с соответствующими реактивами образуют соединения, имеющие характерную форму и окраску кристаллов. Изучение полученных кристаллов проводят с помощью микроскопа. Эти реакции выполняют на тщательно вымытом и обезжиренном стекле. Техника выполнения реакции состоит в том, что каплю раствора анализируемого вещества помещают на предметное стекло, рядом наносят каплю реактива соединяют обе капли стеклянной палочкой, не перемешивая растворы. Через несколько минут рассматривают под микроскопов образовавшиеся в месте соприкосновения капель кристаллы.

Микрокристаллоскопические реакции, как правило, имеют достаточно низкий предел обнаружения. Для его понижения каплю исследуемого раствора подсушивают или упаривают и только после этого добавляют реактив. Техника выполнения микрокристаллоскопических реакций для разных ионов различна.

Достоинствами этого метода также являются малый расход исследуемого вещества и реактива, быстрота и простая техника выполнения реакций. Недостаток метода – необходимость предварительного удаления из анализируемого раствора всех ионов, мешающих образованию характерных кристаллов.

Капельным анализом выполняют как реакции обнаружения, так и реакции разделения. Проводят анализ на фильтровальной бумаге. Одним из главных достоинств этого метода является низкий предел обнаружения, основанный на капиллярных и адсорбционных явлениях, происходящих в волокнах фильтровальной бумаги. Ионы отличаются друг от друга скоростью диффузии по капиллярам и способностью адсорбироваться. Поэтому при нанесении капли раствора на фильтровальную бумагу происходит накопление и разделение ионов по концентрическим зонам, в которых эти ионы могут быть обнаружены соответствующими реактивами. Так как каждый ион попадает в «свою» зону, его концентрация по сравнению с исходной увеличивается, этим и объясняется повышение чувствительности реакции.

Разделение ионов по зонам позволяет открывать данный ион без предварительного отделения его от других ионов. Таким образом, в условиях капельного анализа неспецифическая реакция становится специфической. Для гарантии полного разделения ионов по зонам часто на фильтровальную бумагу предварительно наносят «подстилку» – каплю реагента, который дает с мешающими ионами труднорастворимые соединения, сосредотачивающиеся в центре.

Капельный анализ дает возможность анализировать смеси ионов дробным методом, что сокращает время анализа и затрачиваемый объем реагирующих веществ.

Для выполнения реакции капиллярной пипеткой набирают такой объем исследуемого раствора, который удерживается капиллярными силами (капля не должна висеть на кончике капилляра). Затем вертикально поставленный капилляр плотно прижимают к листу фильтровальной бумаги, при этом на бумаге должно получиться влажное пятно диаметром в несколько миллиметров. Затем пипетку быстро удаляют, а к центру влажного пятна, соблюдая те же правила, прикасаются другой капиллярной пипеткой с соответствующим реактивом.

Если анализ не требует разделения ионов, капельные реакции можно выполнять на предметном или часовом стекле и на капельной пластинке.

1.1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

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

Сульфидная классификация, предложенная еще Н. А. Меншуткиным, основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов. По этой классификации все катионы делят на пять аналитических групп. Сероводородный метод анализа, основанный на сульфидной классификации, имеет два основных недостатка: токсичность сероводорода требует специально оборудованных химических лабораторий; выполнение анализа отнимает много времени.

Кислотно-основная классификация основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов, сульфатов. Групповыми реагентами этого метода являются растворы кислот и оснований. По

кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп (табл. 1).

Таблица 1

Кислотно-основная классификация катионов

| № группы | Катионы | Название группы | Групповой реагент | Характеристика группы |
|------------|---|-----------------|--|--|
| I | Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2^{2+}]$ | Хлоридная | 2М HCl | Образование малорастворимых хлоридов |
| II | Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} | Сульфатная | 2М H_2SO_4 | Образование малорастворимых в воде и кислотах сульфатов |
| III | Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} | Амфолитная | 2М NaOH | Образование растворимых солей типа NaAlO_2 , Na_2ZnO_2 , NaCrO_2 , Na_2SnO_2 |
| IV | Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} | Гидроксидная | 2М NaOH | Образование малорастворимых гидроксидов |
| V | Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} | Аммиакатная | 2М NH_4OH (избыток) | Образование растворимых комплексов – аммиакатов |
| VI | K^+ , Na^+ , NH_4^+ | Растворимая | Нет группового реагента | Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде |

Выполнение анализа по кислотно-основной схеме имеет определенные преимущества:

- используются кислотно-основные свойства элементов, способность к комплексообразованию, амфотерность гидроксидов, что

обусловлено их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева;

- исключается токсичное действие сероводорода;
- сокращаются затраты времени на анализ.

Недостатком этой классификации является некоторая нечеткость в разделении катионов на аналитические группы. Так, ионы Pb^{2+} , относящиеся к I группе, осаждаются групповым реактивом в виде $PbCl_2$ не полностью вследствие его значительной растворимости. Поэтому эти ионы частично переходят во II группу и осаждаются в виде $PbSO_4$. Некоторые операции этого метода достаточно трудоемки, например перевод сульфатов $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ в соответствующие карбонаты. Кислотно-основной метод (как и сероводородный) значительно осложняется присутствием PO_4^{3-} –иона, поэтому при наличии этого иона приобретает определенные преимущества аммиачно-фосфатный метод.

Лабораторный практикум по химическому анализу

Лабораторный практикум по качественному химическому анализу выполняется на основе кислотно-основной классификации катионов. Этот практикум включает в себя лабораторные работы двух типов: изучение реакций для катионов, входящих в каждую аналитическую группу, и изучение систематического хода анализа смеси катионов нескольких групп. Частные качественные реакции позволяют изучить аналитические свойства получаемых в результате реакций соединений, выяснить влияние конкретных условий выполнения реакций (температура, pH, концентрация реагента).

Лабораторные работы по систематическому ходу анализа выполняются в виде контрольной задачи, в которой используются навыки, приобретенные при выполнении качественных реакций.

Перед выполнением лабораторной работы по качественным реакциям студент пишет конспект, в который должны быть занесены:

1. дата выполнения работы;
2. название работы;
3. качественные реакции, без указания аналитического эффекта.

После выполнения лабораторной работы необходимо занести в конспект свои наблюдения (см. табл. 2) в графу «внешний эффект».

Таблица 2

Форма записи при изучении аналитических реакций ионов

| Изучаемый ион | № группы | Реактив | Уравнение реакции | Условия проведения | Внешний эффект |
|---------------|----------|---------|-------------------|--------------------|----------------|
|---------------|----------|---------|-------------------|--------------------|----------------|

В отчете по анализу контрольной задачи смеси катионов должно содержаться:

1. Дата выполнения работы.
2. Название работы.
3. Ход анализа смеси катионов, содержащихся в конкретной задаче, полученной студентом. Реакции, которые давали аналитический эффект.
4. Вывод о наличии в задаче тех или иных катионов.

Результаты анализа смеси катионов также необходимо представить в виде схемы. Схема должна включать в себя основные этапы проведения анализа, реагенты, которыми действуют на смесь, условия проведения реакций, а также ионы, составляющие осадок или центрифугат (см. рис. 1).



Рис. 1. Схема анализа контрольной задачи смеси катионов.

1.2. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Общая характеристика катионов I группы

Первую аналитическую группу составляют катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Элементы, соответствующие этим катионам, находятся в разных группах периодической системы Д. И. Менделеева. Ag^+ и Hg_2^{2+} – катионы d-элементов имеют электронную формулу внешнего энергетического уровня соответственно $4s^2 4p^6 4d^{10}$ (Ag^+) и $5s^2 5p^6 5d^{10}$ (Hg^+), т. е. устойчивый 18-электронный внешний энергетический уровень. Pb^{2+} – катион p-элемента, электронная формула внешнего энергетического уровня $6s^2$, предыдущий 5-й уровень имеет 18 электронов.

Эти катионы образуют нерастворимые в воде хлориды, поэтому групповым реактивом I группы является хлороводородная кислота HCl . Растворимость хлоридов различна. У PbCl_2 она наибольшая и значительно увеличивается при повышении температуры и при температуре 373 К достигает $1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Это свойство хлорида свинца дает возможность отделять PbCl_2 от AgCl и Hg_2Cl_2 .

Большая растворимость PbCl_2 не позволяет практически полностью осадить катионы Pb^{2+} из раствора при действии HCl . Поэтому при анализе смеси катионов нескольких групп ион Pb^{2+} осаждается серной кислотой и частично попадает во II группу.

Большинство солей катионов I группы нерастворимы в воде. Растворимы лишь нитраты этих катионов и ацетаты серебра и свинца.

Катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} бесцветны, поэтому большинство их соединений не окрашено. Однако поляризующее действие этих ионов и их способность поляризоваться приводит в ряде случаев к образованию окрашенных продуктов реакции из бесцветных ионов (PbS , PbI_2 , Hg_2I_2 , AgBr , AgI и др.).

Как и все катионы d-элементов Ag^+ и Hg_2^{2+} способны к комплексообразованию. Это свойство характерно и для катионов Pb^{2+} .

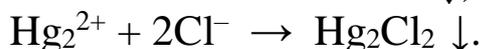
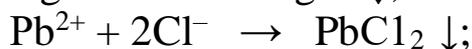
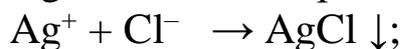
Катионы Ag^+ и Hg_2^{2+} при действии щелочей дают неустойчивые гидроксиды, которые разлагаются с образованием оксидов Ag_2O и Hg_2O . Катиону Pb^{2+} соответствует гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$, про-

являющийся амфотерные свойства, что используют для определения и растворения различных соединений свинца.

Катионы I группы подвергаются гидролизу, водные растворы этих солей имеют кислую реакцию. Эти катионы способны изменять степень окисления, вступая в окислительно-восстановительные реакции. Так, Pb^{2+} окисляется до Pb^{4+} , а Hg_2^{2+} до Hg^{2+} .

Действие группового реактива на катионы I группы

Групповой реактив – 2М раствор HCl – дает с катионами Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} осадки хлоридов белого цвета:



1. Осадок AgCl растворяется в растворе аммиака. Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg_2Cl_2 :



При подкислении образовавшегося амминокомплекса азотной кислотой последний разрушается с образованием осадка AgCl :



Этот комплекс разрушается и иодидом калия KI , при этом выпадает светло-желтый осадок AgI :



Эти реакции служат для обнаружения иона Ag^+ .

Выполнение реакции. Осадок AgCl взмутить и разделить на две части. К первой добавить 1–2 капли 2 М раствора HNO_3 , ко второй – по каплям и при перемешивании 2 М раствор аммиака до растворения осадка. Полученный раствор разделить на две части. К одной прибавить 2 М раствор HNO_3 до кислой реакции, ко второй – 2–3 капли раствора KI .

2. Осадок PbCl_2 растворяется в горячей воде. Это свойство осадка используют для его отделения от AgCl и Hg_2Cl_2 .

Выполнение реакции. К осадку PbCl_2 добавить 0,5 мл дистиллированной воды и нагреть при перемешивании. Наблюдать растворение осадка при нагревании и последующее осаждение при охлаждении.

Частные аналитические реакции ионов Ag^+

1.2.1. Растворы бромидов и иодидов (ионы Br^- и I^-) дают с ионом Ag^+ белый или желтоватый творожистый осадок AgBr и светло-желтый творожистый осадок AgI :



Осадки не растворяются в HNO_3 . AgBr незначительно растворяется в NH_4OH . AgI в растворе аммиака не растворяется.

Выполнение реакций. В две пробирки поместить по две капли раствора AgNO_3 и прибавить в одну пробирку 1–2 капли раствора KBr , в другую—1–2 капли раствора KI . Каждый осадок разделить на две части и исследовать растворимость осадков в HNO_3 и NH_4OH , добавляя по 2–3 капли реактива при перемешивании.

1.2.2. Восстановление Ag^+ до металлического серебра.

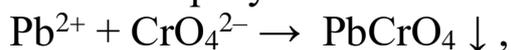
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары Ag^+/Ag равен 0,80 В. Поэтому ионы серебра можно восстановить до металлического серебра различными восстановителями, например:



Реакция выполняется капельным методом. На полоску бумаги наносят каплю раствора соли серебра. при этом на бумаге образуется осадок AgCl , осадок тщательно промывают, затем наносят каплю $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Признаком присутствия Ag^+ является моментальное почернение пятна под действием щелочи.

Частные аналитические реакции ионов Pb^{2+}

1.2.3. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с ионами Pb^{2+} образуют желтый осадок PbCrO_4 ($K_s^0 = 1,8 \cdot 10^{-14}$):



Осадок PbCrO_4 мало растворим в HNO_3 , не растворяется в CH_3COOH , но легко растворяется в растворах щелочи:



Выполнение реакций. В две пробирки поместить по 2–3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и прибавить в одну пробирку 1–2 капли рас-

твора K_2CrO_4 , в другую—1–2 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Исследовать растворимость полученного осадка в 2 М растворах HNO_3 , CH_3COOH , $NaOH$, прибавляя к осадку по 3–4 капли реактива. Условия проведения реакции – среда должна быть нейтральной или слабокислой.

1.2.4. Иодид калия KI дает с ионами Pb^{2+} желтый осадок PbI_2 :
 $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2 \downarrow$.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора $Pb(NO_3)_2$ прибавить 1–2 капли раствора KI . К полученному осадку прибавить несколько капель воды, 2 М раствор CH_3COOH и нагревать на водяной бане в течение 1–2 мин до растворения осадка. При резком охлаждении раствора под струей холодной воды наблюдать образование блестящих золотистых кристаллов.

Условия проведения реакции – слабокислая среда, $pH = 3 \div 5$; реактив нельзя брать в избытке во избежание растворения осадка вследствие образования комплексного иона PbI_4^{2-} . Реакция является специфической на ион Pb^{2+} .

1.2.5. Важное значение в анализе имеют также реакции катионов I аналитической группы с едкими щелочами, гидрофосфатом натрия.

Контрольные вопросы

1. Какой реактив является групповым на I аналитическую группу катионов?
2. Можно ли практически полностью осадить катион Pb^{2+} действием HCl ?
3. Как выполняется реакция обнаружения Pb^{2+} действием KI ?
4. На чем основано удаление $PbCl_2$ из осадка хлоридов катионов I группы?
5. О чем свидетельствует полное растворение осадка хлоридов при удалении из него $PbCl_2$?
6. На чем основано растворение осадка $AgCl$ в растворе аммиака?
8. Какой вывод сделаете, если осадок хлоридов, отмытый от хлорида свинца, полностью растворится в растворе аммиака?
9. Чем можно разрушить аммиачный комплекс серебра? Что при этом наблюдается?

1.3. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Общая характеристика катионов II группы

Ко второй аналитической группе относят катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Они соответствуют элементам главной подгруппы II группы периодической системы Д. И. Менделеева. Это катионы s-элементов. Они имеют устойчивую 8-электронную формулу внешнего энергетического уровня s_2p_6 . Поэтому степень окисления этих катионов постоянна, и они не вступают в окислительно-восстановительные реакции.

С анионами сильных кислот, кроме H_2SO_4 , катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} дают растворимые соли. Сульфаты, карбонаты, фосфаты, хроматы и оксалаты этих катионов труднорастворимы в воде, причем растворимость соединений уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона (от Ca^{2+} к Ba^{2+}).

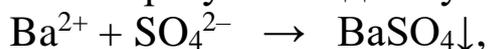
Групповой реактив H_2SO_4 осаждает катионы II группы в виде сульфатов, нерастворимых в кислотах и щелочах. Поскольку растворимость $CaSO_4$ достаточно большая, осадить катион Ca^{2+} разбавленным раствором H_2SO_4 практически полностью не удастся. Для достижения полноты осаждения его проводят в присутствии этанола, понижающего растворимость $CaSO_4$.

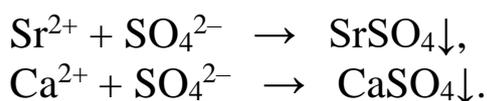
Гидроксиды катионов II группы проявляют основные свойства, усиливающиеся с возрастанием ионного радиуса. В этом же направлении повышается и растворимость гидроксидов.

Катионы II группы бесцветны, окраска их соединений определяется только окраской аниона. Соли этих катионов, образованные сильными кислотами, не гидролизуются. Реакции комплексообразования с неорганическими реагентами для катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} малохарактерны. При взаимодействии с некоторыми органическими реагентами образуются прочные растворимые внутрикомплексные соединения. Для катионов II группы характерны реакции окрашивания пламени.

Действие группового реактива на катионы II группы

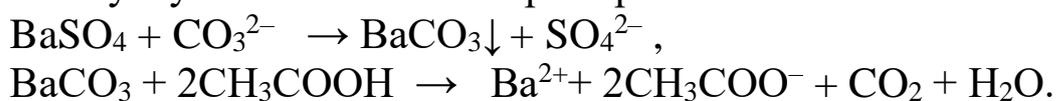
Серная кислота и растворимые сульфаты с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} образуют осадки сульфатов белого цвета:



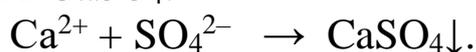


Ввиду сравнительно большой растворимости CaSO_4 ион Ca^{2+} разбавленным раствором H_2SO_4 полностью осадить нельзя. Его осаждают при действии концентрированного или спиртового раствора H_2SO_4 .

Сульфаты катионов второй группы нерастворимы в кислотах и щелочах. Поэтому для получения в растворе свободных ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} сульфаты переводят в карбонаты, а последние растворяют в уксусной кислоте. Например:



Однако CaSO_4 , в отличие от SrSO_4 , растворим в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вследствие образования растворимого комплекса CaSO_4 :



Эту реакцию используют для разделения катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Выполнение реакций:

а. В три пробирки поместить по 2–3 капли растворов BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , прибавить в каждую пробирку 1–2 капли 1 М раствора H_2SO_4 , перемешать. Убедиться, что осадок CaSO_4 не выпал. Прибавить в пробирку с раствором CaCl_2 2 капли этанола, перемешать, наблюдать осаждение CaSO_4 . Получить осадок CaSO_4 , прибавив к 2–3 каплям раствора CaCl_2 1–2 капли концентрированного раствора H_2SO_4 . Осадки BaSO_4 и SrSO_4 разделить на две части, осадок CaSO_4 – на три части. Исследовать растворимость сульфатов в кислотах, щелочах и растворимость CaSO_4 в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании.

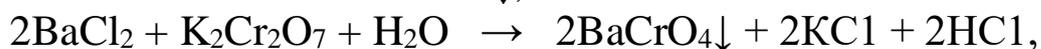
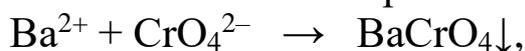
б. В пробирки поместить по 3 капли растворов BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , прибавить 5 капель этанола и 9–10 капель 1 М раствора H_2SO_4 , перемешать. Осадок отцентрифугировать и промыть дистиллированной водой. К промытому осадку сульфатов прибавить 2 мл 5 М раствора K_2CO_3 , взмутить осадок и перенести смесь в фарфоровую чашечку. Кипятить 4–5 мин, после охлаждения добавить 1–2 мл дистиллированной воды, перемешать, дать отстояться и слить прозрачный слой жидкости, содержащий ион SO_4^{2-} . Осадок вновь обработать раствором K_2CO_3 , повторив все операции и заме-

нив сливание раствора сульфата центрифугированием. Осадок промыть дистиллированной водой 2–3 раза до полного удаления ионов SO_4^{2-} и растворить, добавляя по каплям и при перемешивании 2 М раствор CH_3COOH .

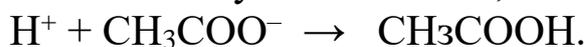
Условие проведения реакции. Осаждение сульфатов 1 М раствором H_2SO_4 проводят в присутствии этанола.

Частные аналитические реакции ионов Ba^{2+}

1.3.1. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дают с ионами Ba^{2+} желтый кристаллический осадок BaCrO_4 :



Осадок BaCrO_4 не растворяется в CH_3COOH , но растворяется в сильных кислотах HNO_3 , HCl . Осаждение ионов Ba^{2+} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не идет до конца вследствие частичного растворения BaCrO_4 в сильной кислоте, которая образуется в результате реакции (см. уравнение). При добавлении CH_3COONa сильная кислота замещается на слабую CH_3COOH , в которой BaCrO_4 не растворяется.



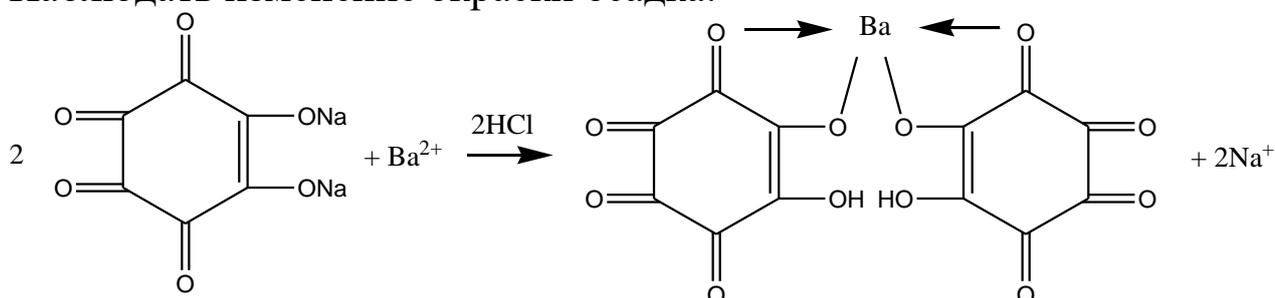
При этом образуется буферная смесь ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) с $\text{pH} = 4 - 5$, обеспечивающая полноту осаждения BaCrO_4 . В отличие от BaCrO_4 ($K_S^0 = 1,2 \cdot 10^{-10}$) осадок SrCrO_4 ($K_S^0 = 3,6 \cdot 10^{-5}$) растворяется в CH_3COOH , поэтому не может быть осажден при данном значении pH . Осадок CaCrO_4 ($K_S^0 = 7,1 \cdot 10^{-4}$), являясь наиболее растворимым, также не осаждается при данных условиях. Следовательно, эта реакция может быть использована как для обнаружения иона Ba^{2+} в присутствии ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , так и для отделения иона Ba^{2+} от этих ионов.

Выполнение реакций. К 2–3 каплям BaCl_2 прибавить 1–2 капли раствора K_2CrO_4 . Полученный осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в HCl или HNO_3 и в CH_3COOH , прибавив к осадку по 3–4 капли 2 М раствора кислоты. В другую пробирку поместить 2–3 капли раствора BaCl_2 , прибавить 4–5 капель раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 2–3 капли раствора CH_3COONa .

Условия проведения реакции – слабокислая среда, при наличии ацетатного буферного раствора. Реакции мешает присутствие катионов Pb^{2+} .

1.3.2. Родизонат натрия $H_2C_6O_6$ с ионами бария образует красно-бурый осадок родизоната бария BaC_6O_6 , который при действии HCl становится розово-красным вследствие превращения в гидрородизонат бария:

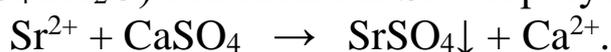
Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу нанести каплю раствора $BaCl_2$ и каплю реактива. На красно-бурое пятно образовавшегося осадка подействовать каплей 0,5 М раствора HCl . Наблюдать изменение окраски осадка.



1.3.3. Реакция окрашивания пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в зеленый цвет.

Частные аналитические реакции ионов Sr^{2+}

1.3.4. Гипсовая вода (насыщенный раствор гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) с катионами Sr^{2+} образует осадок (муть) $SrSO_4$:

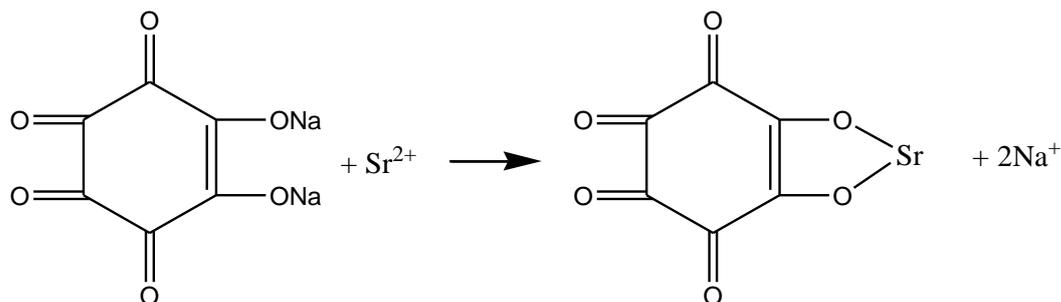


Появление мути $SrSO_4$ объясняется малой концентрацией ионов SO_4^{2-} в гипсовой воде за счет незначительной растворимости $CaSO_4$.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям $SrCl_2$ прибавить 3–4 капли гипсовой воды, нагреть при перемешивании до появления белой мути.

Условия проведения реакции – в отсутствие ионов Ba^{2+} . Ионы Ba^{2+} с гипсовой водой дают осадок $BaSO_4$, который образуется лучше, чем $SrSO_4$ ($K_S^0(BaSO_4) < K_S^0(SrSO_4)$)

1.3.5. Родизонат натрия $Na_2C_6O_6$ с ионами Sr^{2+} в нейтральной среде дает красно-бурый осадок SrC_6O_6 , растворимый в HCl :

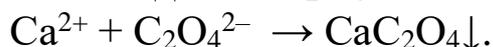


Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу нанести каплю раствора SrCl_2 и каплю реактива. На красно-бурое пятно осадка подействовать каплей раствора HCl . Наблюдать обесцвечивание.

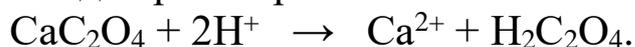
1.3.6. Реакция окрашивания пламени. Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминно-красный цвет.

Частные аналитические реакции ионов Ca^{2+}

1.3.7. 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 CaC_2O_4 :



Осадок растворим в сильных кислотах HCl и HNO_3 :



но не растворяется в CH_3COOH .

Выполнение реакций. К 2–3 каплям раствора CaCl_2 прибавить 1–2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в HCl и CH_3COOH .

Условия проведения реакции – в нейтральной или слабокислой среде в отсутствие катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} .

1.3.8. Открытие Ca^{2+} с помощью индикатора хрома темно-синего.

В присутствии аммонийной буферной смеси ($\text{pH}=9,2$) раствор, содержащий ионы кальция, при добавлении хрома темно-синего окрашивается в малиновый или вишневый цвет. Реакции мешают металлы, дающие комплексные соединения с кислотным хромом темно-синим.

1.3.9. Реакция окрашивания пламени. Соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

1.3.10. Важное значение в анализе имеют также реакции катионов II аналитической группы с карбонатом аммония, оксалатом аммония, гидрофосфатом натрия.

Контрольные вопросы

1. Какова сравнительная растворимость сульфатов катионов II группы?
2. Как понизить растворимость сульфата кальция CaSO_4 ?
3. Как переводят в раствор сульфаты II группы?
4. В чем растворяют карбонаты катионов II группы?
5. С помощью какого реактива открывают Ba^{2+} в присутствии Sr^{2+} и Ca^{2+} ?
6. Каковы условия практически полного осаждения BaCrO_4 при действии дихромата калия?
7. Почему необходимо удалить катион Ba^{2+} перед обнаружением Sr^{2+} и Ca^{2+} ?
8. Почему при действии «гипсовой воды» на катион Sr^{2+} образуется не осадок, а лишь «муть» SrSO_4 ?
9. Для чего при осаждении сульфатов добавляют этанол?

1.4. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Общая характеристика катионов III группы

К третьей группе относят катионы Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства. Групповыми реактивами являются щелочи: KOH , NaOH . Гидроксиды катионов III группы растворяются в избытке щелочи и переходят в раствор в виде комплексных ионов $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ (при иной форме записи реакций эти ионы записывают соответственно ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_2^- , SnO_2^{2-} , SnO_3^{2-}). Эти анионы устойчивы только в сильнощелочной среде. В кислой среде ионы III группы существуют в виде гидратированных катионов Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

Соли катионов III группы подвергаются гидролизу, при этом соли катионов Al^{3+} и Cr^{3+} и очень слабых летучих кислот (сульфи-

ды, карбонаты) гидролизуются полностью и не могут существовать в водных растворах.

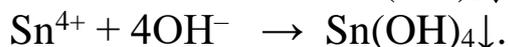
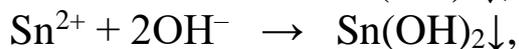
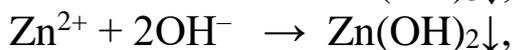
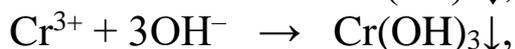
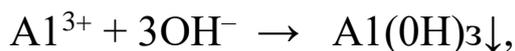
Катионы Zn^{2+} и Al^{3+} , будучи образованными элементами с законченными 8- и 18-электронными внешними уровнями, имеют постоянную степень окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Хром и олово проявляют в соединениях переменную степень окисления ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$; $Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$), поэтому для обнаружения их ионов используют окислительно-восстановительные реакции. При действии на катионы III группы избытка щелочи в присутствии пероксида водорода все ионы переменной степени окисления находятся в растворе в высшей степени окисления (CrO_4^{2-} , SnO_3^{2-}). Окислительно-восстановительные свойства ионов часто зависят от кислотности раствора. Так, восстановительные свойства иона Sn^{2+} усиливаются при повышении pH раствора (в кислой среде $E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15$ В; в щелочной среде $E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,93$ В) окислительные свойства ионов CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ усиливаются с понижением pH раствора (в щелочной среде $E^0(CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3) = 0,12$ В; в кислой среде $E^0(CrO_4^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ В).

Все катионы III группы склонны к комплексообразованию. Для катиона Zn^{2+} наиболее характерны амминокомплексы $Zn(NH_3)_j^{2+}$, для иона Sn^{4+} – хлориды $SnCl_j^{4-j}$, где $j=1 \div 6$.

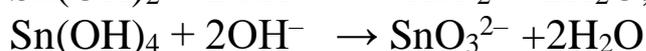
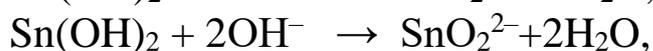
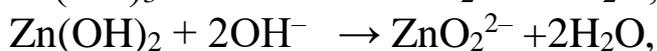
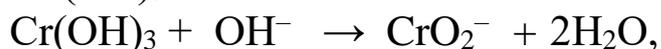
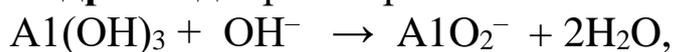
Хлориды, нитраты, сульфаты катионов III группы растворимы в воде. Соединения катионов Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} бесцветны, все соединения хрома окрашены в цвет соответствующего иона: CrO_4^{2-} – желтого цвета, $Cr_2O_7^{2-}$ – оранжевого, Cr^{3+} – сине-зеленого.

Действие группового реактива на катионы III группы

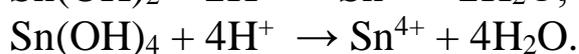
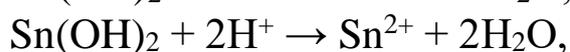
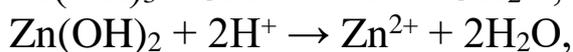
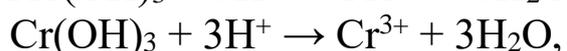
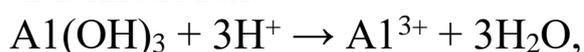
При взаимодействии катионов III группы с гидроксидами натрия или калия образуются осадки соответствующих гидроксидов:



Гидроксиды растворяются в избытке щелочи

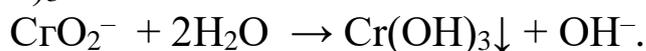


и в кислотах:



Гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ не растворяется в избытке щелочи в присутствии ионов Zn^{2+} вследствие образования цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$. Этого удастся избежать, если гидроксид хрома растворяют в избытке щелочи в присутствии H_2O_2 , при этом образуются CrO_4^{2-} -ионы.

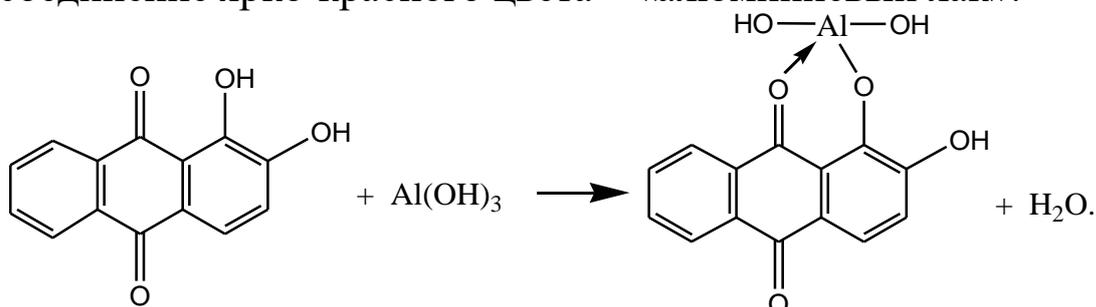
При кипячении CrO_2^- гидролизуеться с образованием осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



Выполнение реакций. В пять пробирок поместить по 3–4 капли солей алюминия, цинка, хрома, олова (II) и олова (IV). Добавить в каждую пробирку 1–2 капли 2 М раствора NaOH. Отметить цвет и характер каждого осадка. Образовавшиеся осадки разделить на две части и исследовать их растворимость в избытке щелочи и в HCl. Раствор хромита разбавить водой и нагреть на водяной бане до выпадения осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. К растворам алюмината и станната прибавить кристаллический NH_4Cl или несколько капель насыщенного раствора NH_4Cl , нагреть до образования осадков $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$. В отдельную пробирку поместить 3 капли раствора соли хрома и 3 капли раствора соли цинка, перемешать, добавить 10 капель 2 М раствора NaOH, убедиться, что осадок не растворяется в избытке щелочи.

1.4.1. Частные аналитические реакции ионов Al^{3+}

1.4.1. Ализарин (1,2-диоксиантрахинон) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ образует с гидроксидом алюминия малорастворимое внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета – «алюминиевый лак»:



Выполнению реакции мешает присутствие гидроксидов $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, которые с ализарином также дают окрашенные «лаки». В ходе анализа смеси катионов III группы ион цинка (II) образует комплекс $Zn(NH_3)_4^{2+}$, а ион хрома (III) окисляется до CrO_4^{2-} , поэтому обнаружению Al^{3+} не мешают. Другие мешающие ионы можно предварительно связать действием $K_4[Fe(CN)_6]$ в труднорастворимый комплекс (капельный метод). Предел обнаружения реакции 0,5 мкг.

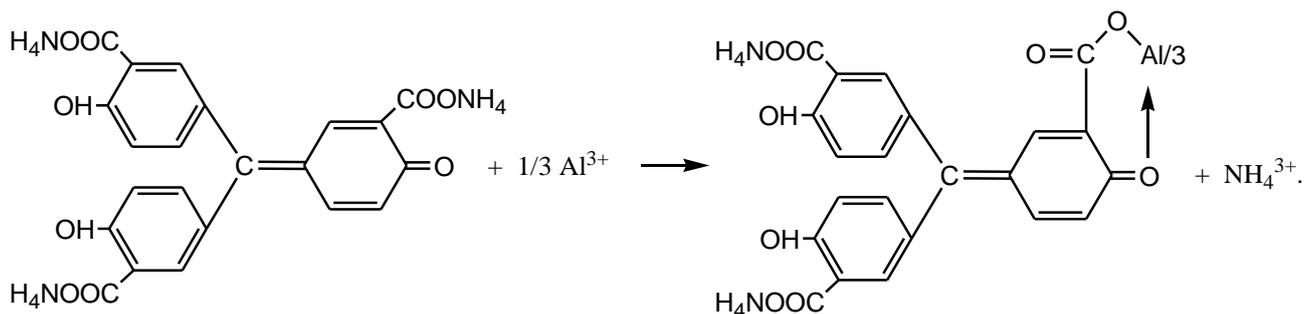
Выполнение реакций:

а. В пробирку поместить 2–3 капли раствора соли алюминия и несколько капель 2 М раствора NH_4OH до образования осадка $Al(OH)_3$. Нагреть и добавить 3–4 капли раствора ализарина. Осадок $Al(OH)_3$ окрашивается в ярко-красный цвет.

б. Эту реакцию можно выполнять капельным методом. На полоску фильтровальной бумаги нанести каплю раствора соли алюминия. Когда раствор впитается в бумагу, подержать полоску над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака. На влажное пятно нанести каплю ализарина и вновь обработать его парами аммиака. Подсушить пятно до перехода фиолетовой окраски ализарина в желтую, на фоне которой наблюдается ало-красное пятно «алюминиевого лака».

1.4.2. Алуминон (аммонийная соль ауристрикарбоновой кислоты) с гидроксидом алюминия образует красные хлопья «алюминиевого лака».

Реакция протекает медленно. Ее проведению мешает присутствие катионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , которые дают аналогичный «лак», разрушаемый при действии NH_4OH или $(NH_4)_2CO_3$.

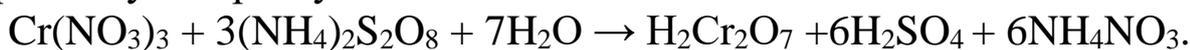


Выполнение реакций. К 2 каплям раствора соли алюминия, подкисленного уксусной кислотой, прибавить 1–2 капли 0,01 % раствора алюминона, нагреть на водяной бане и прибавить раствор NH_4OH до появления запаха аммиака и 2–3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

1.4.3 Важное значение в анализе имеют также реакции с ацетатом натрия, гидрофосфатом натрия, сульфидом аммония.

Частные аналитические реакции ионов Cr^{3+}

1.4.4. Окисление иона Cr^{3+} в кислой среде действием **персульфата аммония** $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (в присутствии катализатора AgNO_3) позволяет получить ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, который имеет желто-оранжевую окраску.



В пробирку помещают раствор, содержащий ионы Cr^{3+} , 5 капель 2М H_2SO_4 , небольшое количество персульфата аммония (сухого) и 1-2 капли AgNO_3 . Раствор нагревают до кипения. Появление желтой окраски указывает на присутствие ионов Cr^{3+} .

1.4.5. Образование перекиси хрома CrO_5 .

При действии H_2O_2 на подкисленный раствор дихромат-иона образуется пероксокислота (надхромовая) синего цвета:



Перекись хрома легко разлагается в водном растворе до Cr^{3+} и O_2 , поэтому ее экстрагируют органическим растворителем, в котором она более устойчива, чем в воде. Реакцию необходимо вести без нагревания. При выполнении реакции должны отсутствовать другие окислители. Реакция очень специфична и используется как проверочная при определении Cr^{3+} .

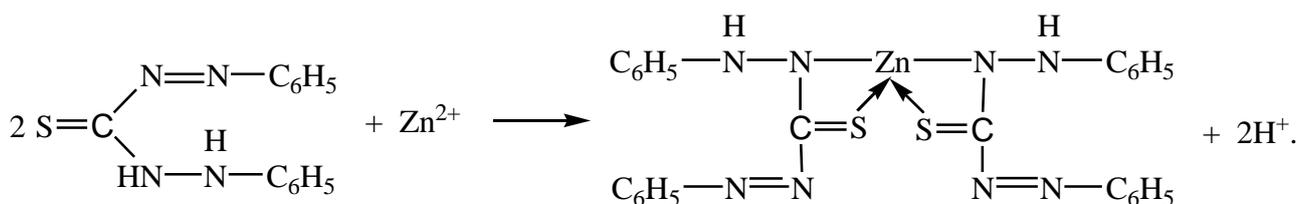
Выполнение реакции. Раствор, полученный в п. 1.4.4. охлаждают, добавляют к нему 10 капель амилового спирта, 3-4 капли перекиси водорода и встряхивают. В присутствии хрома слой органического растворителя окрашивается в синий цвет вследствие образования перекиси хрома.

1.4.6. Важное значение в анализе имеют также реакции Cr^{3+} с ацетатом натрия гидрофосфатом натрия, окислительно-восстановительные реакции с бромной водой, перманганатом калия и др.

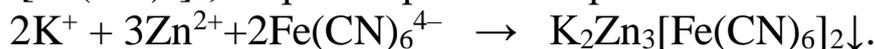
Частные аналитические реакции ионов Zn^{2+}

1.4.7. Раствор дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде дает с ионами Zn^{2+} внутрикомплексную соль малиново-красного цвета.

Выполнение реакций. В пробирку поместить 2–3 капли раствора соли цинка, прибавить 2 мл ацетатного буферного раствора и 2–3 капли раствора дитизона в хлороформе. Перемешать и наблюдать малиновое окрашивание обоих слоев. В присутствии ионов цинка слой органического растворителя (CCl_4) окрашивается в красный цвет. В отсутствие ионов Zn^{2+} водный слой окрашивается в оранжевый цвет. Определению мешают Al^{3+} , Cr^{3+} и Sn^{2+} .



1.4.8. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с ионами Zn^{2+} образует белый осадок гексацианоферрата(II) калия-цинка $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, нерастворимый в разбавленной HCl :



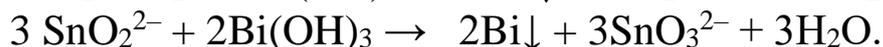
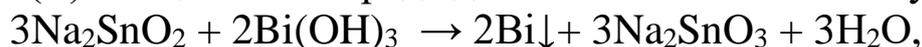
Реакция позволяет открыть Zn^{2+} -ион в присутствии Al^{3+} -иона.

Выполнение реакций. К 2–3 каплям раствора ZnCl_2 прибавить 3–4 капли реактива. Полученный осадок исследовать на растворимость в 2 М HCl .

Частные аналитические реакции ионов Sn^{2+}

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ равен +0,15 В. Следовательно Sn^{2+} является довольно сильным восстановителем.

1.4.9. Соединения висмута(III) восстанавливаются солями олова (II) в щелочной среде до металлического висмута:



Образование черного осадка металлического висмута свидетельствует о наличии в растворе иона Sn^{2+} .

Выполнение реакций. Приготовить в пробирке раствор Na_2SnO_2 . Для этого к 2–3 каплям 1 М раствора SnCl_2 прибавить 8–10 капель 2М раствора NaOH (на холоде) до растворения первоначально выпавшего осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ с образованием станнита. К полученному раствору прибавить 2–3 капли раствора соли висмута (III), перемешать. Выпадает черный осадок Bi .

Контрольные вопросы:

1. Какое свойство гидроксидов катионов III группы позволило выделить их в отдельную аналитическую группу?
2. Для каких катионов III группы характерны окислительно-восстановительные реакции?
3. Какие анионы образуются при окислении Cr^{3+} в щелочной среде? В кислой среде?
4. Каким способом можно выделить $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ из раствора алюмината и станната?
5. С помощью какого реактива можно отделить катион Zn^{2+} от остальных катионов III группы?
6. О чем свидетельствует отсутствие окраски раствора смеси катионов III группы?
7. В какой среде открывают ион цинка действием дитизона?
8. С какой целью при обнаружении Al^{3+} ализарином капельным способом прибавляют $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

1.5. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Общая характеристика катионов IV аналитической группы

К четвертой аналитической группе относят катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III) , Sb(V) . Они образованы элементами, имеющими различную электронную конфигурацию атома (Mg – s-элемент; Bi , Sb – p-элементы; Fe , Mn – d-элементы), поэтому свойства этих катионов различны. Объединяет их то, что гидроксиды катионов IV группы не растворяются в щелочах и в растворе аммиака. Следовательно, катионы этой группы могут быть выделены из смеси катионов всех групп действием щелочей. Раствор щелочи – групповой реактив на катионы этой группы.

Наименее растворимые гидроксиды образуются при более низких значениях pH растворов. Так, Fe(OH)_3 осаждается при $\text{pH} = 2,3 \div 4,1$, а Fe(OH)_2 – при $\text{pH} = 7,5 \div 9,7$. Наиболее растворимые гидроксиды катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} не осаждаются в присутствии солей аммония, понижающих pH раствора.

Соли катионов IV группы подвергаются гидролизу, степень гидролиза их различна, что подтверждается значением pH их 0,25 М растворов нитратов:

Наиболее легко гидролизуются соли висмута и сурьмы, которые при растворении в воде дают белые осадки основных солей.

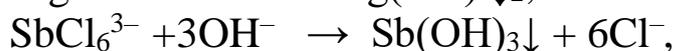
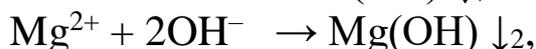
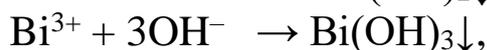
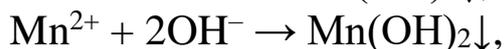
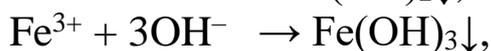
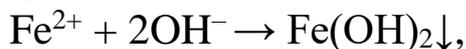
Катионы Fe^{2+} , Bi^{3+} и Mn^{2+} могут изменять степень окисления – Fe^{2+} до Fe^{3+} ; Bi^{3+} до Bi(V) и Bi^0 ; Mn^{2+} до Mn(IV) , Mn(VI) и Mn(VII) – и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} склонны к комплексообразованию. В практике анализа используют оранжевый комплекс BiI_4^- ; в солянокислых растворах сурьма (III) и (V) существует в виде хлоридных комплексов SbCl_6^{3-} , SbCl_6^- ; маскировку Fe(II) и Fe(III) часто проводят путем перевода их в прочные бесцветные комплексы.

Ионы Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III) бесцветны, катион Fe^{2+} – бледно-зеленого цвета, катион Fe^{3+} – слабо-фиолетовый, а гидролизированный – желтого цвета, катион Mn^{2+} – бледно-розового цвета, ион MnO_4^- – фиолетовый.

Действие группового реактива на катионы IV группы

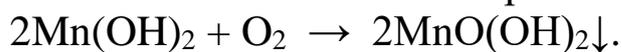
Групповой реактив – 2М раствор щелочи **KOH, NaOH** – осаждает катионы IV группы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Sb(III) , Sb(V) в виде гидроксидов Fe(OH)_2 грязно-зеленого цвета, Fe(OH)_3 красно-бурого цвета, Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Mg(OH)_2 , Sb(OH)_3 , SbO(OH)_3 белого цвета:



Осадки Fe(OH)_2 и Mn(OH)_2 постепенно окисляются кислородом воздуха и изменяют свою окраску:

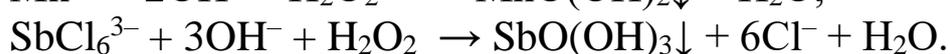
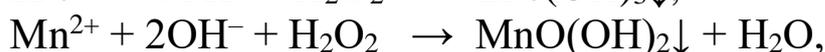


красно-бурый

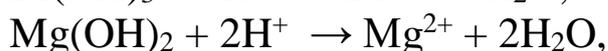
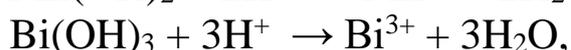
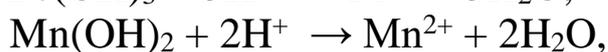
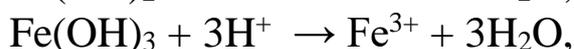
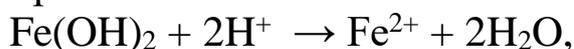


черно-бурый

При действии на катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} и Sb(III) раствора щелочи в присутствии окислителей (H_2O_2 , Br_2 и др.) сразу выпадают осадки Fe(OH)_3 , MnO(OH)_2 и SbO(OH)_3 :



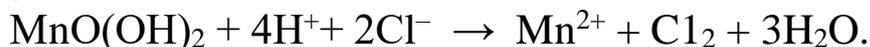
Гидроксиды катионов IV группы растворяются в разбавленных сильных кислотах, но не растворяются в избытке щелочи и в растворе аммиака:



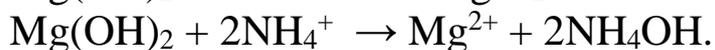
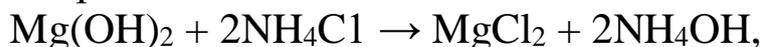
Для растворения осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$ помимо кислоты необходимо присутствие восстановителя (H_2O_2 , NaNO_2):



Осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ можно растворить в достаточно концентрированном растворе HCl при нагревании. Восстановителем в данной реакции является Cl^- -ион:

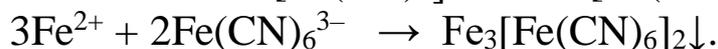
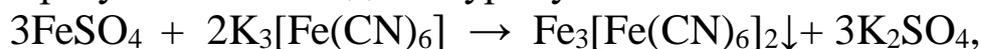


Осаждение гидроксидов $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворами аммиака и щелочей неполное вследствие достаточно большой их растворимости. В присутствии солей аммония эти гидроксиды не осаждаются. Они растворяются в насыщенном растворе NH_4Cl . Например:



Частные аналитические реакции ионов Fe^{2+}

1.5.1. Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с катионом Fe^{2+} образует синий осадок «турнбулевой сини»:



Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При избытке реактива осадок приобретает зеленый оттенок. Реакции мешают ионы Fe^{3+} , которые при большой концентрации дают с реактивом бурое окрашивание раствора, и ионы Mn^{2+} и V^{3+} , дающие с реактивом слабоокрашенные осадки, растворимые в кислотах.

Выполнение реакций. В пробирку поместить 1–2 капли раствора FeSO_4 и прибавить 1 каплю реактива. Полученный осадок разделить на две части, к первой прибавить 1–2 капли 2 М раствора HCl , ко второй – 1–2 капли 2 М раствора щелочи. Условия проведения реакции – с разбавленными растворами в кислой среде, $\text{pH} = 3$.

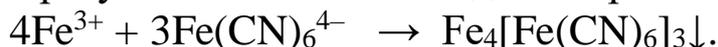
1.5.2. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . Ион Fe^{2+} представляет собой довольно сильный восстановитель и способен окисляться при действии ряда окислителей, например, H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде и др.



При проведении систематического анализа Fe^{2+} следует открыть в предварительных испытаниях, т.к. в процессе разделения групп Fe^{2+} может окислиться до Fe^{3+} .

Частные аналитические реакции ионов Fe^{3+}

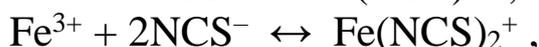
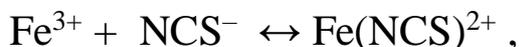
1.5.3. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с катионами Fe^{3+} образует темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Осадок практически не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В избытке реактива осадок заметно растворяется.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора FeCl_3 прибавить 1 каплю реактива. Полученный осадок разделить на две части. К одной части прибавить 2–3 капли 2 М раствора HCl , к другой – 1–2 капли 2 М раствора NaOH , перемешать.

1.5.4. Тиоцианат (роданид) калия KNCS с ионами Fe^{3+} образует комплекс кроваво-красного цвета. В зависимости от концентрации тиоцианата могут образовываться комплексы различного состава:



Реакция обратима, поэтому реактив берется в избытке. Определению мешают ионы, образующие с Fe^{3+} устойчивые комплексы, например, фторид-ионы, соли фосфорной, щавелевой и лимонной кислот.

Частные аналитические реакции ионов Mn^{2+}

1.5.5. Окисление висмутатом натрия NaBiO_3 , протекает по уравнению:

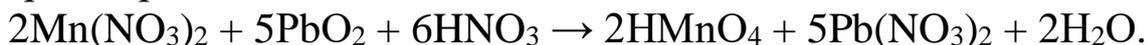


Реакция идет на холоду.

Выполнение реакции: к 1–2 каплям раствора соли марганца прибавляют 3–4 капли 6 М раствора HNO_3 и 5–6 капель H_2O , после

чего вносят лопаточкой немного порошка NaBiO_3 . перемешав содержимое пробирки, дают постоять 1-2 минуты, центрифугируют для отделения избытка висмутата натрия. В присутствии Mn^{2+} раствор становится фиолетовым в результате образования марганцевой кислоты, которая является одним из наиболее сильных окислителей.

1.5.6. Окисление двуокисью свинца PbO_2 в азотнокислой среде при нагревании:



Выполнение реакции: Берут немного порошка PbO_2 и помещают в пробирку, туда же добавляют 4-5 капель 6 М HNO_3 , нагревают при перемешивании. Появление фиолетовой окраски свидетельствует о наличии Mn^{2+} .

1.5.7. Важное значение в анализе имеют реакции Mn^{2+} с карбонатами щелочных металлов, гидрофосфатом натрия, реакции окисления персульфатом аммония, окисление бензидина соединениями Mn^{4+} , восстановление AgCl до металлического серебра ионами Mn^{2+} .

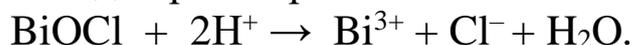
Частные аналитические реакции ионов Bi^{3+}

1.5.8. Гидролиз – одна из характерных реакций катиона Bi^{3+} . При разбавлении растворов солей висмута – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и особенно BiCl_3 – выпадает белый осадок основной соли:



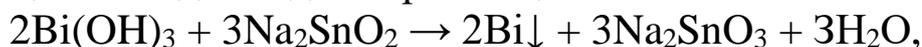
Формула BiOCl (и другие аналогичные формулы, например SbOCl) отражает не реальный, а формальный состав осадка, так как иона BiO^+ не существует.

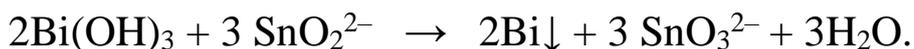
Полученный осадок растворяется в сильных кислотах:



Выполнение реакций. 1–2 капли раствора BiCl_3 сильно разбавить водой. К полученному осадку прибавить несколько капель 2 М раствора HCl до растворения осадка.

1.5.9. Станниты натрия Na_2SnO_2 и калия K_2SnO_2 восстанавливает в щелочной среде ион Bi^{3+} до металлического висмута, выпадающего в виде осадка черного цвета:



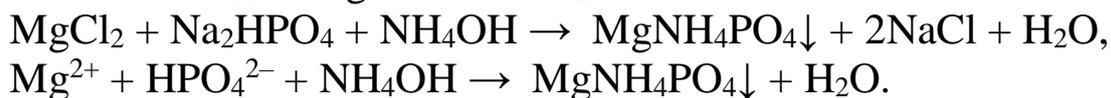


Выполнение реакций. В отдельной пробирке приготовить раствор станнита натрия. Для этого к 2–3 каплям раствора SnCl_2 прибавить избыток 2М раствора NaOH до растворения первоначально образовавшегося осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$. К полученному щелочному раствору прибавить 2 капли раствора BiCl_3 .

1.5.10. Важное значение в анализе имеют реакции катионов висмута с аммиаком, бихроматом калия, гидрофосфатом натрия, иодидом калия.

Частные аналитические реакции ионов Mg^{2+}

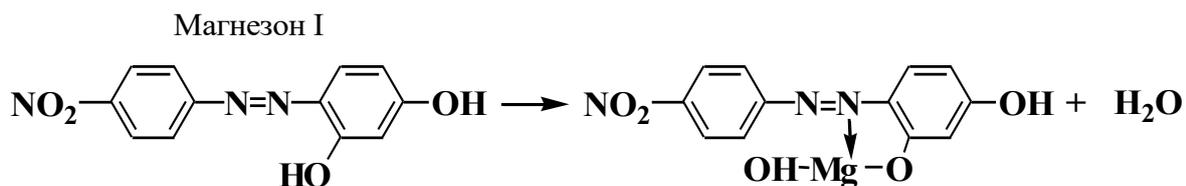
1.5.11. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с катионами Mg^{2+} в присутствии NH_4OH и соли аммония при $\text{pH} = 9$ белый кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



При проведении реакции следует точно поддерживать $\text{pH} = 9$.

Выполнение реакции. В пробирку поместить 2–3 капли раствора MgCl_2 , прибавить 3–4 капли 2 М раствора HCl и 2–3 капли раствора Na_2HPO_4 . Затем прибавить 1 каплю фенолфталеина и по каплям при перемешивании прибавлять 2 М раствор NH_4OH до слабо-розовой окраски раствора ($\text{pH} = 9$). Осадок MgNH_4PO_4 склонен к образованию устойчивых пересыщенных растворов, поэтому при его получении необходимо энергичное перемешивание реакционной смеси.

1.5.12. Магнезон I (п-нитробензолазорезорцин) или **магнезон II** (п-нитробензолазо-а-нафтол) при взаимодействии с ионами Mg^{2+} в щелочной среде образуют адсорбционные соединения синего цвета:



Реакция основана на осаждении $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с последующей адсорбцией красителя на поверхности гидроокиси магния.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора $MgCl_2$ прибавить 1 каплю щелочного раствора магнезона. Переход красно-фиолетовой окраски в синюю свидетельствует о наличии ионов магния. Если раствор окрасился в желтый цвет ($pH < 7$), добавить несколько капель щелочи.

1.5.13. Реакция с титановым желтым. К 2-3 каплям раствора, содержащего ион Mn^{2+} ($pH \geq 7$), приливают 2-3 капли титанового желтого и 1 мл 2 М КОН. В присутствии ионов магния раствор окрашивается в красный цвет, при слабом подогреве выпадает красный осадок.

Частные аналитические реакции ионов сурьмы (III)

В солянокислом растворе ионы Sb (III) присутствуют в виде комплексов $SbCl_6^{3-}$

1.5.14. Гидролиз солей сурьмы идет даже при небольшом разбавлении их водой с образованием основных солей белого цвета:



Осадок растворяется в избытке HCl с образованием соответствующих комплексов:



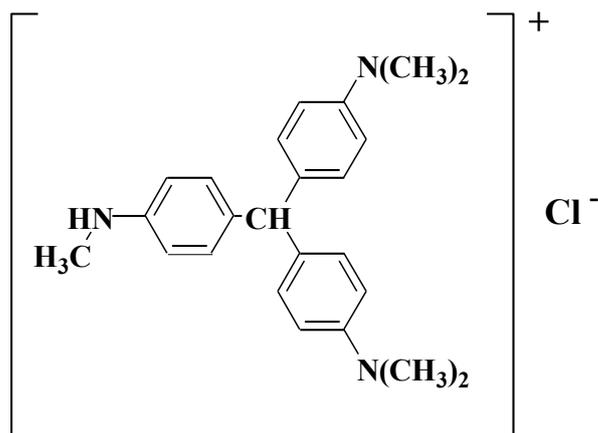
Выполнение реакции. 3–4 капли солей Sb (III) разбавить водой. Полученный осадок разделить на две части и исследовать на растворимость в растворах HCl .

1.5.15. Восстановление Sb^{3+} до металлической сурьмы оловом.



Выполнение реакции. На кусочек оловянной фольги поместить каплю солянокислого раствора соли сурьмы (III) и дать постоять. Через некоторое время образуется черное пятно металлической сурьмы, которое не исчезает при обработке его свежеприготовленным раствором висмутата натрия $NaBiO_3$.

1.5.16. Действие метилового фиолетового. Метилловый фиолетовый представляет собой хлорид органического основания и имеет строение:



Для выполнения этой реакции необходимо окислить Sb^{3+} до Sb^{5+} . В присутствии Sb^{5+} появляется суспензия кристаллов соли, образованной органическим катионом красителя с анионом $[\text{SbCl}_6]^-$, окрашенная в фиолетовый цвет.

Выполнение реакции. К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы Sb^{3+} , приливают 2-3 капли концентрированной HCl и 2-3 капли 1 М раствора нитрита калия KNO_2 для окисления трехвалентной сурьмы в пятивалентную. Содержимое пробирки выдерживают не менее 1 мин. для завершения реакции, прибавляют 1 мл насыщенного раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ до прекращения вспенивания. Полученный раствор разбавляют до 3-5 мл водой, а затем прибавляют 3-4 капли 0,06 % водного раствора метилового фиолетового. В присутствии сурьмы возникает фиолетовая или темно-синяя окраска. В отсутствие сурьмы раствор имеет желто-зеленую окраску.

1.5.17. В анализе находят применение реакции Sb^{3+} с фосфорномолибденовой кислотой $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тетраиодомеркуратом калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, оксихинолином, тиосульфатом натрия.

Контрольные вопросы:

1. Какими свойствами обладают гидроксиды катионов IV группы?
2. Почему при разделении катионов IV и V групп помимо избытка щелочи рекомендуется прибавить пероксид водорода?
3. На чем основано отделение Mg^{2+} от остальных катионов IV группы?
4. Какое свойство солей Sb (III) положено в основу их обнаружения?
5. Какие катионы IV группы можно обнаружить дробным методом?

6. Какие катионы IV группы можно обнаружить с помощью окислительно-восстановительных реакций?
7. При действии щелочей на смесь катионов IV группы выпал белый осадок. Какие катионы отсутствуют в исследуемом растворе?
8. Какую роль играет H_2O_2 при растворении осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в разбавленных кислотах?
9. Какова роль нитрата серебра AgNO_3 при окислении Mn^{2+} персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$?
10. Какой ион образуется при окислении Mn^{2+} сильными окислителями в кислой среде? Какова его окраска?
11. С помощью какого вещества можно разделить основные соли $\text{Bi}(\text{III})$ и $\text{Sb}(\text{III})$?

1.6. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Общая характеристика катионов V аналитической группы

К пятой группе относят катионы d-элементов – Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , которые при взаимодействии с водным раствором аммиака в эквивалентных количествах дают осадок гидроксидов, основных солей или амидокомплексов (Hg), растворимых в избытке реагента с образованием аминокомплексов. Групповой реагент – концентрированный раствор аммиака. Образующиеся аминокомплексы $\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ имеют различную устойчивость. Наименее устойчивым является ион гексаамминкобальта (II). Он образуется только при достаточно большом избытке NH_3 . Ион Co^{2+} легко окисляется до иона Co^{3+} , поэтому под действием окислителей ион $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ($K = 2,45 \cdot 10^5$) переходит в более прочный ион $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ($K_{\text{уст}} = 1,62 \cdot 10^{35}$).

Аминокомплексы ртути (II) образуются только при очень большом избытке аммиака и солей аммония. Аминокомплексы могут быть разрушены при действии кислот, связывающих NH_3 в ион аммония:



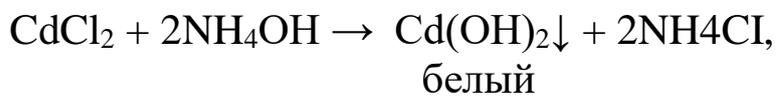
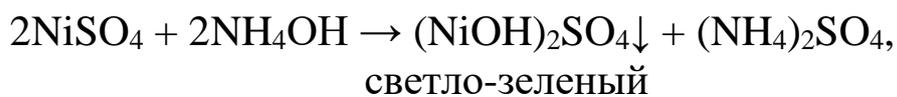
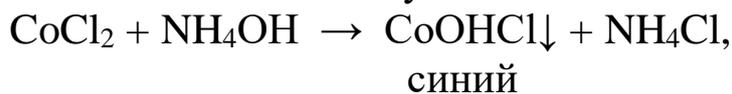
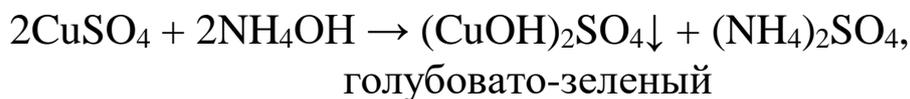
В водных растворах катионы V группы находятся в гидратированном состоянии в виде аквакомплексов типа $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Аква-

комплексы Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} окрашены: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ – розового цвета, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ – зеленого цвета, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ – голубого цвета. Окраска аквакомплексов – один из характерных признаков, указывающих на наличие этих ионов в растворе. Выпаривание растворов или действие дегидратирующих веществ, например, спирта, вызывает изменение окраски этих ионов. Так, розовая окраска комплекса $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ заменяется на синюю вследствие дегидратации комплексных ионов и замены молекул воды другими лигандами. Кроме аммино- и аквакомплексов катионы V группы способны образовывать и другие комплексные соединения (например, HgBr_4^{2-} , CdI_4^{2-} , $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ и др.), большинство имеют характерную окраску.

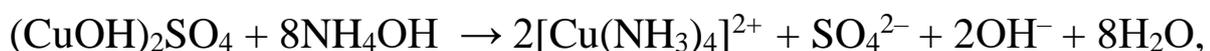
Медь, кобальт и ртуть образуют соединения с разной степенью окисления ионов, поэтому для их обнаружения могут быть использованы реакции окисления-восстановления.

Действие группового реактива на катионы V группы

Раствор NH_4OH , прибавленный к растворам солей катионов V группы в эквивалентных количествах, осаждает эти катионы в виде белых или окрашенных основных солей, гидроксидов и амидокомплексов:



В избытке NH_4OH эти осадки растворяются с образованием амминокомплексов различной окраски. Образование комплекса гексаамминкобальта (II) и тетраамминртути(II) происходит в присутствии NH_4Cl при нагревании:



ярко-синий



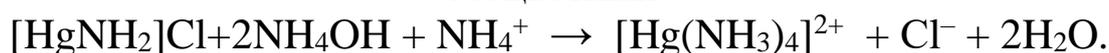
желто-бурый



синий



бесцветный



бесцветный

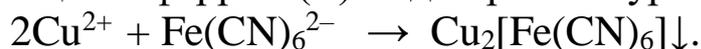
Гексаамминкобальт(II) окисляется кислородом воздуха до гексаамминкобальта (III) вишнево-красного цвета. В присутствии окислителей (H_2O_2) образование гексаамминкобальта (III) происходит мгновенно:



Выполнение реакций. В пять пробирок поместить по 3 капли растворов солей Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} и прибавить в каждую 1–2 капли 2 М раствора NH_4OH . К полученным осадкам основных солей меди, никеля и кадмия прибавить при перемешивании несколько капель концентрированного раствора NH_4OH до растворения осадков. Осадок основной соли кобальта разделить на две части. К одной прибавить 3–4 капли 3% раствора H_2O_2 , а затем обе части осадка растворить, прибавив несколько капель концентрированного раствора NH_4OH и насыщенного раствора NH_4Cl . Осадок амидокомплекса ртути растворить в нескольких каплях концентрированного раствора NH_4OH и насыщенном растворе NH_4Cl при нагревании.

Частные аналитические реакции ионов Cu^{2+}

1.6.1. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаждает ион Cu^{2+} в виде гексацианоферрата(II) меди красно-бурого цвета:



Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но разлагается щелочами с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора CuSO_4 прибавить 1–2 капли реактива. Осадок разделить на две части, к одной

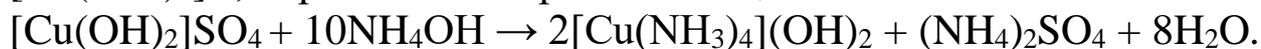
прибавить 2–3 капли 2 М раствора HCl, к другой – 2–3 капли 2 М раствора NaOH.

1.6.2. Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃ при нагревании осаждает сульфид одновалентной меди:



Выполнение реакции. В пробирку поместить 2–3 капли раствора CuSO₄, прибавить 4–5 капель воды, 2–3 капли 1 М раствора H₂SO₄ (до явно кислой реакции) и полторакратное количество насыщенного раствора тиосульфата натрия Na₂S₂O₃. Перемешать, нагреть. Образование темно-бурого осадка смеси Cu₂S с серой свидетельствует о присутствии меди в растворе. Так как Cd²⁺ при действии тиосульфата натрия в кислой среде не образует осадка сульфида, эта реакция может быть использована для отделения Cu²⁺ от Cd²⁺.

1.6.3. Раствор аммиака, взятый без избытка, образует с раствором соли меди осадок Cu(OH)₂SO₄ сине-зеленого цвета. Осадок растворим в разбавленных кислотах и в избытке аммиака. При растворении в избытке аммиака образуется комплексное соединение [Cu(NH₃)₄]²⁺, окрашенное в ярко-синий цвет.



Выполнение реакции. К 5-6 каплям раствора, содержащего ионы меди, прибавляют 2-3 капли концентрированного аммиака и взбалтывают. Интенсивно-синяя окраска раствора указывает на присутствие ионов Cu²⁺.

1.6.4. Реакция окрашивания пламени. Соли меди окрашивают бесцветное пламя горелки в синий или зеленый цвет.

Частные аналитические реакции ионов Co²⁺

1.6.5. Роданид аммония NH₄NCS в присутствии амилового спирта образует с катионами Co²⁺ тетрацианоаткобальтат (II) аммония синего цвета, экстрагируемый амиловым спиртом:

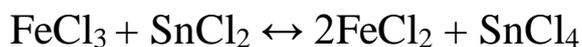


Этот комплекс малоустойчив, поэтому необходим избыток реактива. Устойчивость комплексного иона повышается в органическом растворителе. Ионы Cu²⁺ мешают реакции, образуя с реактивом комплексный ион Cu(NCS)₄²⁺ желто-бурого цвета.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора CoCl_2 прибавить 3–4 кристаллика NH_4NCS и 5–6 капель амилового спирта, встряхнуть.

Открытию кобальта данной реакцией мешают Fe^{3+} и V^{3+} , дающие с роданидом аммония окрашенные соединения. висмут образует комплекс желтого цвета, который не окрашивает слой органического растворителя, роданид железа – комплекс ярко-красного цвета затемняет синюю окраску роданида кобальта, поэтому, если в растворе присутствует Fe^{3+} его необходимо восстановить до Fe^{2+} . Восстановление проводят, добавляя раствор Sn^{2+} .

Выполнение реакции. К 5–6 каплям исследуемого раствора добавляют равный объем роданида аммония, в присутствии Fe^{3+} появляется красное окрашивание. Прибавляют раствор SnCl_2 до исчезновения окраски.

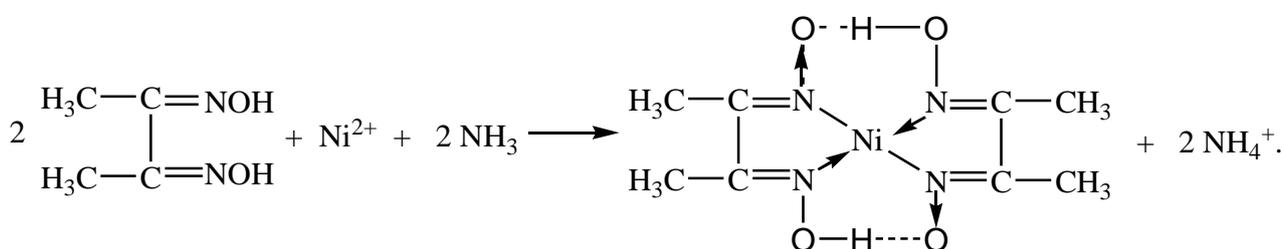


Затем прибавляют 0,5 см³ амилового спирта и взбалтывают. В присутствии Co^{2+} слой амилового спирта окрашивается в синий цвет.

1.6.6. Важное значение в анализе имеют реакции ионов кобальта с гидрофосфатом натрия, тетрароданомеркуратом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Частные аналитические реакции ионов Ni^{2+}

1.6.7. Диметилглиоксим (реактив Чугаева) осаждает катионы Ni^{2+} в аммиачной среде в виде внутрикомплексного соединения ало-красного цвета:



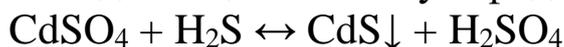
Осадок растворим в сильных кислотах и заметно растворим в концентрированном растворе NH_4OH . Реакции мешают ионы Fe^{2+} , поэтому для обнаружения никеля необходимо добавление бензола или амилового спирта, которые экстрагируют диметилглиоксимат

никеля и окрашиваются при этом в малиновый цвет. Выполнение этой реакции следует проводить при $pH = 5 \div 10$, следует избегать большого избытка NH_4OH , так как может образоваться аммиачный комплекс никеля.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора, содержащего соль никеля добавить 2–3 капли раствора диметилглиоксима, 2–3 капли 2 М раствора NH_4OH и 5 капель амилового спирта или бензола. В присутствии Ni^{2+} слой органического растворителя окрашивается в малиновый цвет.

Частные аналитические реакции ионов Cd^{2+}

1.6.8. Сероводород H_2S в кислых, нейтральных и щелочных растворах (при $pH \geq 0,5$) образует с ионами кадмия желтый осадок CdS , нерастворимый в едких щелочах и сульфиде.



В присутствии ионов меди реакцию проводят так: нейтральный или слабокислый раствор нагревают и прибавляют к нему свежеприготовленный раствор сероводорода до полного осаждения CuS и CdS . Осадок отделяют и нагревают со смесью: 5 капель 2 М раствора HCl и 5 капель воды, при этом сульфид кадмия растворяется, а сульфид меди остается в осадке. Отделив осадок, центрифугат в 2 раза разбавляют водой и действуют сероводородной водой, образование желтого осадка свидетельствует о наличии кадмия.

1.6.9. Иодид калия KI (избыток) в присутствии избытка NH_4OH образует белый осадок комплексной соли иодида тетраамминкобальта:



Контрольные вопросы

1. Какое свойство катионов V группы позволяет выделить их в отдельную аналитическую группу?
2. Почему амминокомплекс $Co(II)$ образуется только при большом избытке аммиака?
3. В какой цвет окрашены аммиакаты катионов V группы?
4. Что произойдет при подкислении амминокомплекса $Cu(II)$? Как при этом изменится окраска раствора?

5. При помощи какого реактива можно осадить ионы меди в виде сульфида?
6. Каковы условия образования комплекса $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$?
7. При действии концентрированного раствора аммиака на смесь катионов V группы получили бесцветный раствор. О присутствии или отсутствии каких катионов это свидетельствует?
8. Какими реактивами можно разделить следующие катионы: Zn^{2+} и Cu^{2+} ? Al^{3+} и Ni^{2+} ? Mg^{2+} и Cd^{2+} ? Mg^{2+} и Fe^{3+} ? Cu^{2+} и Cd^{2+} ?
9. Присутствие каких катионов возможно в анализируемой смеси, если при растворении ее в воде образовался белый осадок?
10. При действии на смесь катионов IV—V групп избытка щелочи и пероксида водорода образовался черно-бурый осадок. Присутствие каких катионов возможно?
11. Как можно растворить осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$?

1.6. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Общая характеристика катионов VI аналитической группы

К шестой аналитической группе катионов относят катионы Na^+ , K^+ и NH_4^+ . Группа не имеет группового реактива. Соответствующие первым двум катионам элементы Na и K находятся в главной подгруппе первой группы периодической системы Д. И. Менделеева и являются s-элементами. Общая электронная формула их внешнего энергетического уровня s^1 , таким образом, ионы Na^+ и K^+ имеют устойчивую 8-электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня.

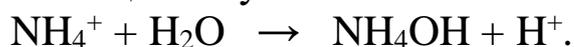
Катион NH_4^+ – сложный ион, свойства его сходны со свойствами катиона K^+ , что объясняется одинаковым зарядом ионов и близким значением их ионных радиусов. Сходные свойства приводят к одинаковому действию некоторых реактивов на эти ионы.

Соединения катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , как правило, характеризуются хорошей растворимостью в воде и других полярных растворителях. Именно поэтому группа не имеет группового реактива.

Только с крупными анионами катионы VI группы дают труднорастворимые соединения, например $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, NaH_2SbO_4 . Поэтому реактивы, содержащие подобные анионы, служат для обнаружения катионов VI группы.

Катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ бесцветны. Окраска их соединений определяется только окраской аниона. Например, ион CrO_4^{2-} желтого цвета и хромат натрия Na_2CrO_4 желтого цвета; ион MnO_4^- фиолетового цвета и перманганат калия KMnO_4 фиолетового цвета.

Ионы Na^+ и K^+ гидролизу не подвергаются, поэтому соли этих катионов и сильных кислот имеют нейтральную реакцию раствора, а соли слабых кислот – щелочную. Катион NH_4^+ гидролизуется:



Следовательно, его соли, образованные сильными кислотами, имеют кислую реакцию раствора, а соли слабых кислот – нейтральную, слабокислую или слабощелочную в зависимости от константы диссоциации слабой кислоты.

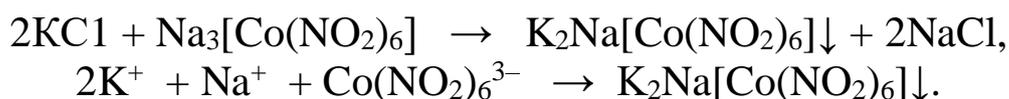
Катионы VI группы не проявляют способности к комплексообразованию, но могут входить во внешнюю сферу комплексных соединений.

Ионы Na^+ и K^+ имеют постоянную, устойчивую степень окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Катион NH_4^+ может быть окислен только очень сильными окислителями (хлорная вода, царская водка и другие) до свободного азота. Характерными реакциями этих ионов являются реакции обмена.

Соединения катионов VI группы склонны к образованию пересыщенных растворов, поэтому при выполнении аналитических реакций, сопровождающихся образованием осадков, требуется тщательное перемешивание реакционной смеси. Как правило, осадки медленно кристаллизуются и имеют характерную форму кристаллов, что позволяет открывать эти ионы микрокристаллоскопическими реакциями. Для обнаружения катионов Na^+ и K^+ широко используют метод окрашивания пламени.

Частные аналитические реакции ионов K^+

1.7.1. Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с катионом K^+ желтый кристаллический осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



Выполнение реакции. В пробирку налить 1–2 капли раствора соли калия, прибавить 2 М CH_3COOH до $\text{pH} = 5$, затем добавить 2–3 капли раствора гексанитрокобальтата натрия. Появление желтого осадка говорит о наличии ионов калия. Обнаружению мешает ион аммония. Если осадок не выпадает, потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Убедиться в том, что осадок кристаллический.

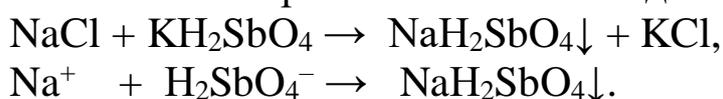
Реактив должен быть свежеприготовленным, так как при стоянии он разлагается с образованием иона Co^{2+} , при этом окраска раствора становится розовой.

1.7.2. Окрашивание пламени. Ионы K^+ окрашивают пламя в бледно-фиолетовый цвет.

Выполнение реакции. Платиновую или нихромовую проволочку тщательно очистить, для чего смочить ее в растворе HCl и прокалить в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени. Ушком раскаленной проволочки прикоснуться к кристаллам соли калия и внести ее в пламя горелки. Фиолетовое окрашивание пламени лучше наблюдать через синее стекло.

Частные аналитические реакции ионов Na^+

1.7.3. Дигидроантимонат (V) калия KH_2SbO_4 образует с катионом Na^+ белый кристаллический осадок **NaH_2SbO_4** :



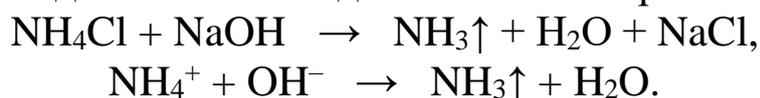
Выполнение реакции. В пробирку налить 2–3 капли раствора соли NaCl , прибавить равный объем реактива, перемешать стеклянной палочкой и, если осадок не выпадает, потереть ею о стенки пробирки и охладить. Убедиться в том, что осадок кристаллический. При проведении реакции $\text{pH} = 7$.

1.7.4. Окрашивание пламени. Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет. Окраска устойчивая, не исчезает в течение нескольких секунд. Реакция очень чувствительная. Вывод о присут-

ствии натрия надо делать с большой осторожностью, только при очень яркой окраске пламени.

Частные аналитические реакции ионов NH_4^+

1.7.5. Едкие щелочи NaOH , KOH при нагревании разлагают соли и гидроксид аммония с выделением газообразного аммиака:

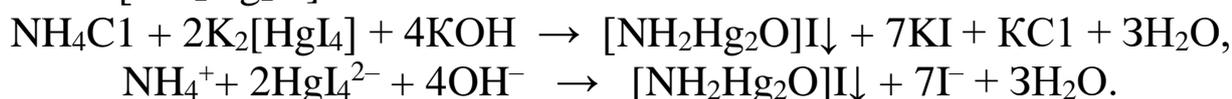


Выполнение реакции. В пробирку поместить 2–3 капли раствора соли аммония, прибавить 1–2 капли раствора щелочи, нагреть. Выделение аммиака обнаружить по характерному запаху или по изменению окраски влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки. Выделившийся аммиак взаимодействует с водой индикаторной бумаги, образуя гидроксид аммония NH_4OH :



Поэтому красная лакмусовая бумага синее, а бесцветная фенолфталеиновая бумага окрашивается в малиновый цвет.

1.7.6. Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ образует с катионом NH_4^+ бурый аморфный осадок иодида оксодигидраргирата (II) аммония $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{I}$:



Выполнение реакции. К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют 4–5 капель концентрированного NaOH или KOH , выпавшие гидроокиси тяжелых металлов центрифугируют. К центрифугату добавляют 6–8 капель реактива Несслера (необходим избыток). В присутствии катионов NH_4^+ выпадает красно-бурый осадок.

1.7.7. Отделение иона аммония. Ион NH_4^+ мешает обнаружению ионов Na^+ и K^+ , поэтому его необходимо удалить из раствора перед обнаружением этих ионов. Для удаления иона аммония обычно используют летучесть его солей при нагревании.

Выполнение реакций. В пробирку помещают 6–8 капель раствора, содержащего соль аммония, добавляют одну каплю фенолфталеина и Na_2CO_3 (сухую соль) или концентрированный раствор NaOH до ярко малиновой окраски ($\text{pH}=10$). Содержимое пробирки

нагревают, прозрачный центрифугат переносят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха до исчезновения белого дыма. Сухой остаток растворяют в 3-4 каплях дистиллированной воды и в 1 капле раствора проверяют полноту удаления иона аммония реактивом Несслера. Если NH_4^+ полностью не удален, операцию повторяют до полного удаления иона аммония из раствора.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается VI 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. Какая из реакций обнаружения катиона NH_4^+ является специфической?
5. Почему при обнаружении катиона NH_4^+ щелочами необходимо нагревание и смачивание индикаторной бумаги?
6. Какие реактивы используют для обнаружения катиона K^+ ?
7. Почему анализ смеси катионов VI группы начинают с обнаружения катиона NH_4^+ ?
8. Как можно удалить катион NH_4^+ из анализируемого раствора?
9. Как проверить полноту удаления иона NH_4^+ ?

1.8. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I, II, VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

В исследуемом растворе могут содержаться: Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ . Исследуемый раствор может быть с осадком или без осадка.

Из общего раствора без разделения на группы с помощью селективных реакций можно открыть:

– NH_4^+ – реактивом Несслера (п.1.7.6.) или нагреванием со щелочами (п.9.4.1);

– Na^+ – дигидроантимонатом калия (п.1.7.3.).

1.8.1. Отделение катионов I группы от катионов II и VI аналитических групп.

К 20-30 каплям исследуемого раствора с осадком (если он есть) прибавляют при перемешивании 15-20 капель 2 М раствора

HCl до полного осаждения хлоридов I группы. Большого избытка HCl следует избегать, так как он может привести к частичному растворению осадка за счет образования комплексов. Осадку дают некоторое время постоять, смесь центрифугируют и делают пробу на полноту осаждения катионов первой группы. Центрифугат переносят в чистую пробирку и оставляют для дальнейшего анализа, в осадке содержатся хлориды первой аналитической группы: AgCl, PbCl₂.

Анализ катионов первой аналитической группы

1.8.2. Открытие Pb²⁺.

Осадок, полученный по п. 1.8.1. обрабатывают 10 каплями дистиллированной воды, нагревают при перемешивании 2-3 минуты. при этом хлорид свинца растворяется, а хлорид серебра остается в осадке. Горячий раствор центрифугируют. прозрачный центрифугат переносят в чистую пробирку (быстро) и испытывают на присутствие в нем ионов Pb²⁺ реакциями с KI (п. 1.2.4.) или K₂Cr₂O₇ (п.1.2.3.).

1.8.3. Удаление PbCl₂.

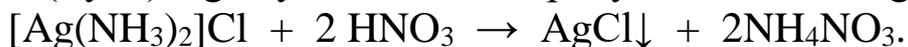
Если свинец присутствует, его необходимо удалить из осадка. Для этого к осадку, полученному в п.1.8.2., прибавляют избыток (20-30 капель) дистиллированной воды и нагревают до кипения, все время перемешивая раствор, горячую смесь центрифугируют и центрифугат, содержащий PbCl₂, отбрасывают. Такую обработку проводят до отрицательной реакции на ионы свинца.

1.8.4. Отделение Ag⁺.

К осадку, полученному в п. 1.8.3., прибавляют 4-8 капель концентрированного NH₄OH и хорошо перемешивают 1-2 минуты. При этом хлорид серебра растворяется с образованием комплексной соли [Ag(NH₃)₂]Cl. Содержимое пробирки центрифугируют и центрифугат переносят в чистую пробирку.

1.8.5. Открытие Ag⁺.

К центрифугату, содержащему аммиакатный комплекс серебра, прибавляют 1-2 капли фенолфталеина и по каплям при перемешивании 6 M HNO₃ до исчезновения окраски. Образование белого осадка (мути) AgCl указывает на присутствие иона Ag⁺:



На другую порцию раствора можно подействовать 1 каплей раствора KBr. Образование желтого осадка свидетельствует о наличии ионов Ag^+ в растворе (п.1.2.1).

1.8.6. Отделение катионов II аналитической группы.

К центрифугату, полученному по п. 1.8.1., добавляют 28-30 капель этилового спирта (для уменьшения растворимости сульфата кальция) и по каплям 2 М серную кислоту, все время перемешивая раствор, до полного осаждения сульфатов II группы. Затем добавляют еще 3-5 капель 2 М H_2SO_4 . Раствору с осадком дают постоять 5-10 минут, центрифугируют и, не отделяя осадка, проверяют полноту осаждения сульфатов. Добившись полного осаждения, центрифугируют и отделяют осадок сульфатов II группы от раствора, содержащего катионы VI группы.

Анализ катионов II аналитической группы.

1.8.7. Перевод сульфатов в карбонаты (содовая вытяжка).

К осадку, полученному по п. 1.8.6., прибавляют 20 капель насыщенного раствора соды и нагревают несколько минут, время от времени хорошо перемешивая содержимое пробирки. Затем центрифугируют содержимое пробирки, центрифугат отбрасывают, а осадок вновь обрабатывают раствором соды и так до тех пор, пока раствор над осадком не покажет отрицательной реакции на сульфат-ионы (к 2-3 каплям раствора добавляют 2-3 капли 2 М BaCl_2 . К выпавшему осадку добавляют избыток (10 капель) 2 М HCl , если осадок растворился, можно считать, что сульфаты полностью перешли в карбонаты). Убедившись в полноте перевода сульфатов в карбонаты, осадок тщательно промывают 2-3 раза горячей дистиллированной водой (тщательное промывание необходимо для удаления сульфат-иона. Если этого не сделать, то при дальнейшей обработке осадка уксусной кислотой часть катионов снова будет осаждена в виде сульфатов).

1.8.8. Растворение осадков карбонатов.

Осадок, полученный по п.1.8., обрабатывают по каплям горячей уксусной кислотой до полного растворения осадка.



Обнаружение Ba^{2+}

1.8.9. Отделение Ba^{2+} .

Если Ba^{2+} открыт, его необходимо удалить из раствора, так как он мешает дальнейшему ходу анализа. Для этого ко всему центрифугату, полученному в п. 1.8.8., прибавляют 4-5 капель CH_3COONa (для создания $pH = 4-5$) и по каплям $K_2Cr_2O_7$ до тех пор, пока жидкость не окрасится в оранжево-желтый цвет.

Появление окраски свидетельствует об избытке $Cr_2O_7^{2-}$ в растворе и, следовательно, о полноте осаждения хромата бария. После 2-3 минутного нагревания при перемешивании, осадок центрифугируют и отбрасывают, а центрифугат подвергают дальнейшему анализу.

1.8.10. Удаление избытка ионов $Cr_2O_7^{2-}$.

Оранжевая окраска раствора затрудняет в дальнейшем открытие ионов стронция и кальция и от нее необходимо избавиться. Для этого в раствор добавляют твердый Na_2CO_3 до щелочной реакции ($pH = 9-10$) и нагревают при перемешивании 2-3 минуты. Выпавший осадок центрифугируют и промывают несколько раз горячей дистиллированной водой, центрифугат отбрасывают, а в осадке остается $SrCO_3$ и $CaCO_3$, которые подвергают дальнейшему анализу. **Открытие Ca^{2+}** проводят с хромом темно-синим (п.1.3.8) или с оксалатом аммония (п.1.3.7).

Анализ катионов VI аналитической группы

Центрифугат, полученный по п.1.8.6., кипятят до полного удаления спирта (по запаху), затем из раствора удаляют ион аммония (как описано в п.1.7.7.).

Открытие ионов K^+

В растворе, из которого удален NH_4^+ , определяют K^+ реакцией с кобальтинитритом натрия (п. 1.7.1).

Открытие ионов Na^+

Проверяют наличие ионов натрия реакцией с дигидроантимонатом калия (п. 1.7.3.).

1.9. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ

III, IV и V аналитических групп.

В исследуемом растворе могут содержаться катионы: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Раствор может быть окрашенным или бесцветным, с осадком или без него.

Предварительные испытания. В предварительных испытаниях проверяют наличие ионов:



– Cr^{3+} открывают реакцией окисления в кислой среде до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (п.1.4.4.) и превращением последнего с помощью H_2O_2 в перекись хрома CrO_5 (п.1.4.5.).

– Fe^{2+} обнаруживают гексацианоферратом (III) калия (п.1.5.1.).

– Fe^{3+} обнаруживают гексацианоферратом (II) калия (п.1.5.3.).

– Mn^{2+} открывают реакциями окисления в кислой среде с висмутатом натрия (п.1.5.5.) или с персульфатом аммония.

– Ni^{2+} открывают реакцией с диметилглиоксимом (п.1.6.7.).

– Cu^{2+} обнаруживают по реакции образования аммиачного комплекса меди (п.1.6.3.) или ферроцианидом калия (п.1.6.1.).

– Co^{2+} открывают роданидом аммония (п.1.6.5.).

Систематический ход анализа смеси катионов III, IV и V аналитических групп.

1.9.1. Отделение III группы от IV- V групп.

К исследуемому раствору, содержащему катионы III – V аналитических групп, прибавляют 5-6 капель пероксида водорода и концентрированного 6 М раствора гидроксида натрия до полного осаждения, а затем избыток щелочи. Раствор нагревают в течение 3-5 минут при тщательном перемешивании стеклянной палочкой, избыток перекиси водорода удаляют кипячением, при этом катионы третьей группы остаются в растворе, IV –V выпадают в осадок.

| | |
|---|----------------|
| $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaCrO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | <i>Раствор</i> |
| $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ | |

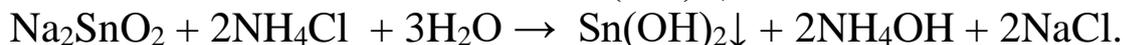
| | |
|--|---------------|
| $\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ $2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 4\text{NaCl}$ $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{CoCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{NiCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{CdCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ | Осадок |
|--|---------------|

Анализ смеси катионов третьей аналитической группы

В отдельной порции центрифугата, полученного по п.1.9.1., проверяют наличие ионов Cr^{3+} (п.1.4.4. и 1.4.5.).

1.9.2. Раствор, содержащий катионы III аналитической группы, разливают на 2 пробирки, в одной из них открывают Zn^{2+} реакциями с дитизоном (п.1.4.7.). Открытию катиона цинка реакцией с дифенилкарбазоном мешают ионы CrO_4^{2-} , поэтому их удаляют из анализируемого раствора действием хлорида бария в уксуснокислой среде, доводят pH до 4-5 раствором CH_3COOH и прибавляют 2 М раствор BaCl_2 до получения желтого осадка BaCrO_4 . После центрифугирования осадок выбрасывают, а в центрифугате определяют Zn^{2+} .

1.9.3. Во второй пробирке открывают Al^{3+} реакцией с ализарином (п.6.3.1). Обнаружению Al^{3+} этой реакцией мешают ионы CrO_4^{2-} . Для того, чтобы удалить эти ионы поступают следующим образом: к раствору, предназначенному для открытия алюминия, добавляют сухую соль NH_4Cl и кипятят до полного удаления аммиака (проба с лакмусовой бумажкой). При этом в осадок выпадают гидроокиси алюминия и олова, а в растворе остаются ZnO_2^{2-} и CrO_4^{2-} .



Осадок отделяют от раствора, промывают дистиллированной водой, растворяют в 2 М HCl при нагревании и открывают Al^{3+} реакцией с ализарином.

1.9.4. Разделение катионов IV – V аналитических групп.

К осадку гидроокисей, полученных по п.1.9.1., прибавляют при нагревании 3-4 капли перекиси водорода и затем 2М HNO_3 до полного растворения осадка. H_2O_2 прибавляют для растворения

$\text{MnO}(\text{OH})_2$. Полученный раствор нейтрализуют, добавляя по каплям 2 М раствор соды до появления слабой мути, затем добавляют двукратный объем концентрированного раствора аммиака и нагревают до 40-50°C. При этом катионы пятой группы остаются в растворе в виде комплексных соединений аммиакатов, а катионы четвертой группы выпадают в осадок в виде гидроокисей.

1.9.5. Анализ катионов IV аналитической группы.

Осадок, полученный в п.1.9.4., и содержащий гидроокиси катионов IV аналитической группы, отделяют от центрифугата, промывают 2-3 раза дистиллированной водой, в которую добавлено несколько капель 2М NaOH. Затем обрабатывают насыщенным раствором NH_4Cl . При этом гидроокиси железа и марганца остаются в осадке, а ионы магния переходят в раствор, который отделяют от осадка центрифугированием.

1.9.6. В центрифугате, полученном по п.1.9.5, содержащем ионы Mg^{2+} , открывают его реакциями с Na_2HPO_4 (п.1.5.11), магнезоном I (п.1.5.12), или титановым желтым (п.1.5.13).

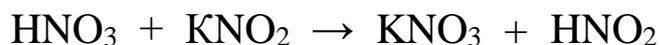
1.9.6. В осадке, полученном по п.1.9.5, проверяют наличие ионов Fe^{3+} реакциями с ферроцианидом (III) калия (п.1.5.3) и Mn^{2+} - реакциями окисления (п.1.5.5). Для этого осадок предварительно растворяют в азотной кислоте.

1.9.7. Анализ смеси катионов V аналитической группы проводят в центрифугате, полученном по п.1.9.5. Аммиакаты разрушают 2 М раствором серной кислоты, доведя среду до слабокислой.

Из отдельных порций раствора открывают Co^{2+} роданидом аммония (п.1.6.5) и Ni^{2+} реакцией с диметилглиоксимом (п.1.6.7).

Для разделения ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} , находящихся в центрифугате (п.1.9.4), используют реакцию с тиосульфатом натрия. Для этого к 10 каплям раствора добавляют 2 М H_2SO_4 до $\text{pH} = 2$ и 12-15 капель насыщенного раствора тиосульфата натрия и нагревают. Содержимое пробирки центрифугируют. Центрифугат переносят в чистую пробирку и кипятят до полного удаления сероводорода (проба с фильтровальной бумагой, смоченной раствором соли свинца). В центрифугате определяют Cd^{2+} реакцией с сульфидом натрия (п.1.6.8) или иодидом калия (п.1.6.9).

Осадок промывают водой с 1-2 каплями нитрата аммония и переводят в раствор, добавляя 3 - 4 капли HNO_3 и 1-2 капли KNO_2 или NaNO_2 . Образующаяся при реакции



азотистая кислота разлагается, давая окислы азота NO и NO_2 , каталитически ускоряющие реакцию растворения Cu_2S в азотной кислоте.



В полученном растворе открывают Cu^{2+} реакциями с аммиаком (п.1.6.3) или ферроцианидом калия (II) (п.1.6.1).

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность операции «содовая вытяжка»?
2. При действии концентрированного раствора аммиака на смесь катионов VI группы получили бесцветный раствор. О присутствии или отсутствии каких катионов это свидетельствует?
3. Какими реактивами можно разделить следующие катионы: Zn^{2+} и Cu^{2+} ? Al^{3+} и Ni^{2+} ? Mg^{2+} и Cd^{2+} ? Mg^{2+} и Fe^{3+} ? Cu^{2+} и Cd^{2+} ?
4. Присутствие каких катионов возможно в анализируемой смеси, если при растворении ее в воде образовался белый осадок?
5. Как можно растворить осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$?

СОДЕРЖАНИЕ КОЛЛОКВИУМА 1

«Теоретические основы аналитической химии»

1. Предмет аналитической химии, ее структура, задачи и проблемы.
2. Методы анализа, их классификации. Подход к выбору метода анализа.
3. Аналитические реакции и их классификации. Правила представления аналитических реакций. Примеры. Чувствительность аналитических реакций.
4. Дробный и систематический анализ. Кислотно-основная классификация катионов. Примеры.
5. Процессы растворения и диссоциации. Виды взаимодействий в растворах электролитов.

6. Влияние электростатических взаимодействий на химическое равновесие. Идеальные и реальные системы. Активность и концентрация.
7. Теория Дебая-Хюккеля. Ионная сила раствора электролита. Активность, коэффициент активности.
8. Влияние химических факторов на равновесие. Реакции протонирования и комплексообразования как побочные взаимодействия, их учет и применение. Примеры
9. Закон действия масс и химическое равновесие. Концентрационная, термодинамическая и условная константы равновесия.
10. Константы простых химических равновесий: слабый электролит или малорастворимое соединение в воде. Константы ионизации и образования, константы ступенчатых равновесий, их использование для расчета равновесных концентраций частиц в растворе. Примеры.
11. Общие константы равновесия химической реакции, их расчет через константы ступенчатых равновесий и использование для определения направления химической реакции.
12. Кислотно-основное равновесие. Протолитическая теория кислот и оснований. Кислотно-основная реакция и протолитическая теория.
13. Влияние природы кислот и оснований и растворителя на силу протолитов. Связь K_A , K_B , K_{HS} .
14. Расчет $[H^+]$, $[OH^-]$, pH, pOH. степени ионизации, гидролиза в различных случаях кислотно-основного равновесия в воде:
 - а) раствор сильной кислоты и основания: раствор слабой кислоты и основания;
 - б) раствор гидролизующейся соли (растворы слабых кислот или оснований, являющихся заряженными частицами);
 - в) растворы многоосновных кислот и смесей протолитов, амфолитов;
 - г) раствор смеси: кислота - сопряженное основание (буферный раствор),
15. Механизм буферного действия. Понятие и расчет буферной емкости. Применение буферных растворов и гидролиза в аналитической практике, биологии, биохимии.
16. Расчеты pH в растворе при протекании кислотно-основных взаимодействий (в реакциях полной и частичной нейтрализации):
 - а) при взаимодействии эквивалентных, недостаточных и избы-

точных количеств сильных кислоты и основания;

б) при взаимодействии эквивалентных, недостаточных и избыточных количеств слабой кислоты и сильного основания;

в) при взаимодействии эквивалентных, недостаточных и избыточных количеств слабого основания и сильной кислоты.

17. Практические способы определения рН раствора: индикаторы, электродные системы. Ионно-хромофорная теория индикаторов. Примеры.

18. Оценка окислительно-восстановительной способности веществ и направления реакции по величине стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

19. Равновесный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Реальные (формальные) окислительно-восстановительные потенциалы как функция рН среды, присутствия комплексообразующих соединений, ионной силы раствора.

20. Оценка направления окислительно-восстановительной реакции по величине константы равновесия. Связь константы равновесия со стандартными потенциалами.

21. Факторы, влияющие на скорость окислительно-восстановительных реакций. Примеры окислительно-восстановительных реакций, применяемых в химическом анализе.

22. Типы комплексных соединений, используемых в анализе. Свойства комплексных соединений, имеющих аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска.

23. Равновесие в растворах комплексных соединений. Константы, характеризующие диссоциацию и образование комплексных соединений.

24. Использование комплексообразования для обнаружения и маскирования ионов. Расчеты: равновесных концентраций ионов в растворе. Органические реагенты в неорганическом анализе.

25. Условия образования и растворения осадков. Правила ПР. Использование реакций осаждения и растворения в анализе.

26. Факторы, влияющие на смещение гетерогенного равновесия: температура, ионная сила раствора (солевой эффект), рН, процессы окисления-восстановления и комплексообразования. Примеры.

27. Значение методов разделения и концентрирования в анализе. Классификация. Понятие о физических и химических методах выде-

ления, разделения и концентрирования. Сущность и примеры экстракции: хроматографии, ионного обмена.