

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
Кафедра общей и биоорганической химии

**И.В. Волкова,
С.Г. Сибриков**

Химический анализ

Методические указания

*Рекомендовано
Научно-методическим советом университета
для студентов, обучающихся по направлению Экология
и природопользование и по специальностям Биология и Экология*

Ярославль 2008

УДК 543
ББК Г4я73
В 67

*Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2008 года*

Рецензент
кафедра общей и биорганической химии
Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова

Волкова, И.В. Химический анализ: метод. указания
В 67 / И.В. Волкова, С.Г. Сибриков; Яросл. гос. ун-т. – Яро-
славль : ЯрГУ, 2008. – 88 с.

Методические указания предназначены для студентов, обучающихся по специальностям 020201 Биология, 020801 Экология и направлению 020800 Экология и природопользование (дисциплина «Аналитическая химия: основы качественного химического полумикроанализа», блок ЕН), очной и заочной форм обучения.

УДК 543
ББК Г4я73

© Ярославский государственный университет, 2008

1. Качественный химический анализ

В связи с применением различных групповых реагентов сформировались различные классификации катионов по группам или различные методы качественного анализа катионов:

- сероводородный (сульфидный);
- аммиачно-фосфатный;
- кислотнo-основной;
- карбонатный;
- бифталатный;
- сульфидно-основной;
- тиацетамидный.

Наиболее распространенными являются три аналитические классификации катионов по группам: сероводородная (сульфидная); аммиачно-фосфатная; кислотнo-основная. В основу той или иной классификации катионов положены их сходства или различия по отношению к действию определенных аналитических реагентов и свойства образующихся продуктов реакций: растворимость в воде, в кислотах и щелочах, в растворах некоторых веществ, способность к комплексообразованию, окислительно-восстановительные свойства. В практике качественного анализа наиболее удобной является кислотнo-основная классификация катионов.

1.1. Кислотно-основная классификация катионов по группам

Кислотно-основная классификация катионов (табл. 1.1) основана на использовании в качестве групповых реагентов водных растворов кислот и щелочей, таких как HCl, H₂SO₄, NaOH (KOH) в присутствии пероксида водорода; раствор аммиака.

Таблица 1.1

Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺	Раствор HCl
II	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	Раствор H ₂ SO ₄
III	Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺	Раствор NaOH (KOH) в присутствии H ₂ O ₂
IV	Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Раствор NaOH (KOH) в присутствии H ₂ O ₂
V	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	Раствор аммиака (25 %)
VI	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	-

К I аналитической группе относятся катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Групповым реактивом является водный раствор HCl (2 моль/л); реже – растворы хлоридов металлов, растворимые в воде. Групповой реагент – хлорид-ион осаждает из водных растворов катионы этой группы в виде осадков малорастворимых в воде хлоридов (K_o^s – произведение растворимости, или ПР):

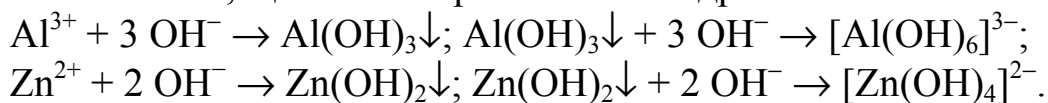
$$K_o^s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}; K_o^s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}; K_o^s(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Ко II аналитической группе относят катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Групповой реактив – раствор H_2SO_4 (1 моль/л), реже – растворы сульфатов. При действии группового реагента сульфат-иона катионы этой группы осаждаются в виде малорастворимых сульфатов:

$$K_o^s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}; K_o^s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}; K_o^s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Произведение растворимости сульфата кальция достаточно велико, поэтому катионы Ca^{2+} полностью из раствора не осаждаются. Для более полного их осаждения в раствор добавляют этанол.

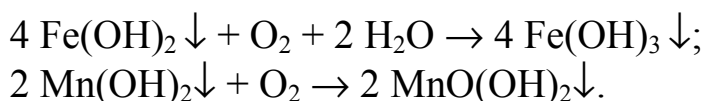
III группа включает катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} . Групповой реактив – избыток водного раствора KOH или NaOH (2 моль/л) в присутствии пероксида водорода H_2O_2 . При действии группового реагента катионы третьей группы осаждаются в виде амфотерных гидроксидов, растворимых в избытке, щелочи с образованием гидроксокомплексов:



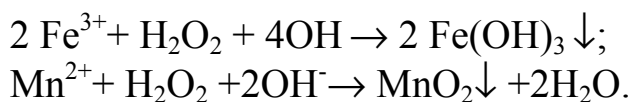
В присутствии пероксида водорода катион Cr^{3+} окисляется до CrO_4^{2-} . Осадки гидроксидов не растворяются в аммиаке, за исключением гидроксида цинка, при этом образуется аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

К IV аналитической группе относят катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Групповой реактив – водный раствор щелочи (2 моль/л) или 25%-й раствор аммиака. При действии группового реагента катионы этой группы осаждаются из водного раствора в виде гидроксидов $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Гидроксиды этой группы не растворяются в избытке реагента в отличие от гидроксидов катионов третьей группы.

На воздухе некоторые гидроксиды постепенно окисляются кислородом:



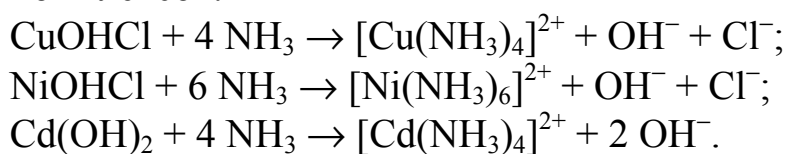
При действии группового реагента в присутствии пероксида водорода также протекают окислительно-восстановительные реакции:



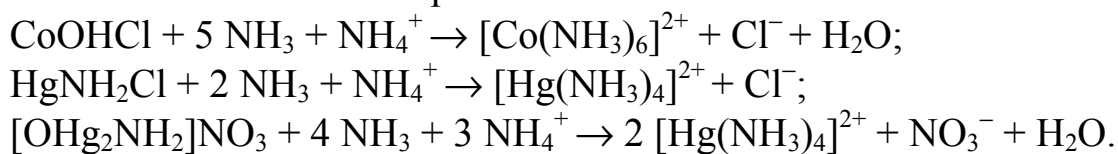
К V аналитической группе относят катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Групповой реактив – 25%-й раствор аммиака. При его действии вначале выпадают осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента.

Катионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} осаждаются из растворов их хлоридов в виде основных солей состава CuOHCl , CoOHCl , NiOHCl ; катионы Cd^{2+} – в форме гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$. При действии группового реагента на растворы HgCl_2 и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ выпадают соответственно осадки HgNH_2Cl и $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$.

Осадки основных солей меди (II), никеля (II) и гидроксида кадмия растворяются в избытке группового реагента с образованием аммиачных комплексов:



Осадки, выпавшие из растворов солей кобальта (II) и ртути (II) при действии группового реагента, растворяются в избытке аммиака в присутствии солей аммония с образованием комплексов:



Аммиачный комплекс кобальта (II) грязно-желтого цвета окисляется на воздухе до аммиачного комплекса кобальта (III) вишнево-красного цвета.

К VI аналитической группе относятся катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Групповой реагент отсутствует.

Порядок подготовки и выполнения лабораторной работы

Любое лабораторное занятие требует хорошей теоретической подготовки. К лабораторной работе допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности в лаборатории аналитической химии, знающие особенности анализа катионов (анионов) различных аналитических групп и имеющие лабораторный журнал с записями по установленной форме. В журнале для каждой группы катионов (анионов) должно быть описано следующее: общая характеристика аналитической группы, свойства группового реагента, все аналитические реакции катионов (анионов) с указанием условий их проведения, результаты реакций (аналитические признаки), удаление мешающих ионов, разделе-

ние катионов (анионов) на группы, изучение каждой группы в отдельности, частные реакции катионов (анионов).

На занятиях необходимо все теоретические рассуждения проверить на опыте и внести соответствующие исправления в предварительно подготовленные записи.

Порядок проведения работы состоит в следующем.

1. Изучают общие и частные реакции катионов аналитической группы согласно плану. При этом точно следуют методикам проведения химических реакций, которые описаны для каждого катиона. В данном случае можно пользоваться также описанием всех химических реакций, которые представлены в таблицах. Результаты оформляют согласно форме, представленной в приложении 1.

2. Исследуют смесь катионов согласно ходу анализа. Результаты оформляют согласно приложению 2. По итогам проведенной работы делают вывод.

Лабораторная работа № 1

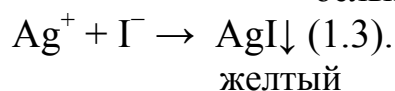
Анализ смеси катионов 1 аналитической группы

1.2. Аналитические реакции катионов I группы

1.2.1. Аналитические реакции катионов серебра Ag^+

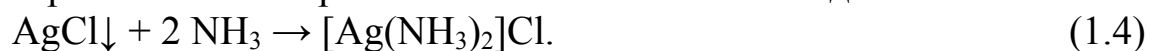
Катионы серебра (Ag^+) образуют осадки со многими реагентами. Для открытия катионов серебра (I) чаще всего используют реакции образования осадков с анионами: Cl^- , Br^- , I^- , CrO_4^{2-} .

1. Катионы Ag^+ при взаимодействии с растворимыми хлоридами, бромиды и иодидами образуют соответствующие осадки:

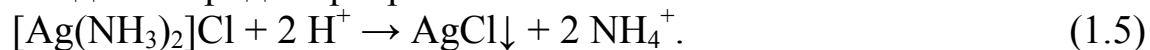


Открытие катионов серебра (I) с данными ионами мешают катионы Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , образующие малорастворимые осадки:

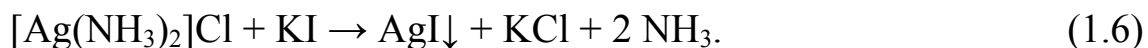
1.1. Осадок хлорида серебра растворяется в концентрированном растворе аммиака с образованием комплексного соединения:



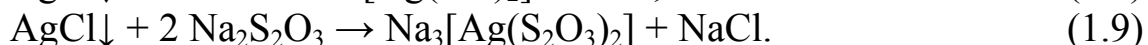
А. При подкислении раствора данного комплекса азотной кислотой (для контроля за рН среды используют раствор фенолфталеина) выпадает осадок хлорида серебра:



Б. При добавлении к раствору комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ раствора иодида калия KI образуется осадок иодида серебра $\text{AgI}\downarrow$ желтоватого цвета:



1.2. Осадок хлорида серебра растворяется также в концентрированном растворе соляной кислоты и растворах хлоридов, цианида, тиосульфата натрия или калия с образованием растворимых комплексов:



2. При взаимодействии с концентрированным раствором H_2SO_4 или растворами сульфатов катион Ag^+ осаждается в виде белого осадка сульфата:



3. При взаимодействии с карбонатами щелочных металлов катион Ag^+ осаждается в виде желтого осадка карбоната:



4. При взаимодействии катионов серебра Ag^+ с анионами хромата CrO_4^{2-} в нейтральной среде ($\text{pH} \approx 6,5 - 7,5$) выпадает осадок хромата серебра кирпично-красного цвета:



Осадок растворим в кислотах; в концентрированном растворе аммиака с образованием комплексного соединения



Если реакцию между катионом Ag^+ и анионом хромата CrO_4^{2-} проводить в щелочной среде, то в осадок выпадает оксид серебра Ag_2O . В уксуснокислой среде образуется бихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\downarrow$, осадок красно-бурого цвета.

Данной реакции мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}).

5. При взаимодействии с раствором аммиака катион серебра образует комплексное соединение состава $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2^{2+}$.

1.2.2. Аналитические реакции катионов ртути (I) Hg_2^{2+}

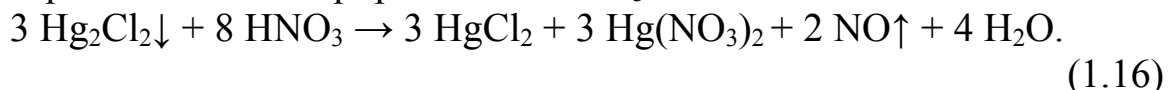
1. Катионы Hg_2^{2+} при взаимодействии с анионами хлорида в растворах образуют белый осадок каломели Hg_2Cl_2 :



На свету осадок каломели постепенно чернеет вследствие образования тонкодисперсной металлической ртути:



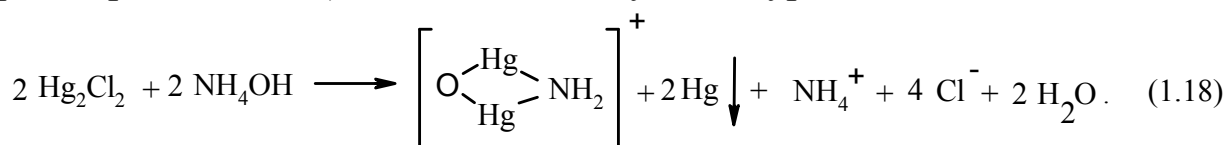
Осадок каломели Hg_2Cl_2 не растворяется в разбавленной HNO_3 , но растворяется в концентрированной HNO_3 :



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



Иногда протекание данной реакции (при взаимодействии с водным раствором аммиака) описывают следующим уравнением:



2. При взаимодействии катиона Hg_2^{2+} с серной кислотой выпадает белый осадок сульфата ртути (I):



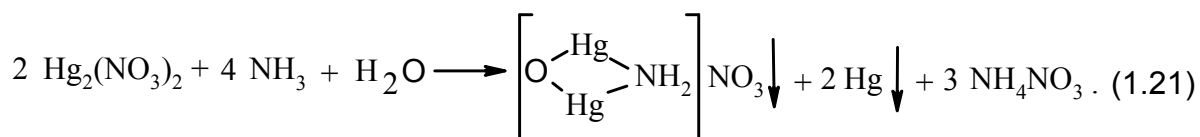
Осадок выпадает из концентрированных растворов реагентов.

3. Восстановление катиона Hg_2^{2+} металлической медью до металлической ртути:



Этой реакции мешают катионы Hg^{2+} , дающие подобный результат.

4. Реакция с водным раствором аммиака. Катионы Hg_2^{2+} взаимодействуют с аммиаком в водном растворе с образованием черного осадка, представляющего смесь тонкодисперсной металлической ртути и соли, содержащей катион $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]^+$:



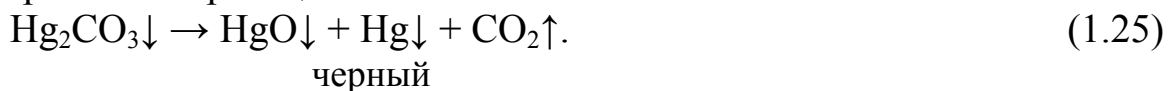
5. Катионы Hg_2^{2+} при взаимодействии с ионами иодида образуют зеленый осадок иодида ртути (I) Hg_2I_2 , растворимый в избытке реактива с образованием прозрачного бесцветного комплексного соединения $[\text{Hg}_2\text{I}_4]^{2-}$ и металлической ртути:



6. Карбонаты натрия и калия осаждают катионы ртути (I) в виде карбоната ртути (I) желтого цвета:



Осадок карбоната ртути нестойкий и постепенно темнеет вследствие протекания реакции:

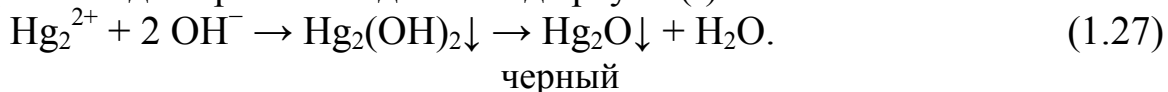


7. Катионы Hg_2^{2+} образуют с анионом хромата CrO_4^{2-} осадок кирпично-красного цвета Hg_2CrO_4 :



Данной реакции мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}). Осадок растворяется в азотной кислоте.

8. Щелочи (NaOH , KOH) осаждают катионы ртути Hg_2^{2+} из растворов в виде черного осадка оксида ртути (I):



1.2.3. Аналитические реакции катионов свинца (II) Pb^{2+}

1. Катионы свинца образуют с анионами хлорида Cl^- (при $\text{pH} < 7$) белый осадок хлорида свинца PbCl_2 :



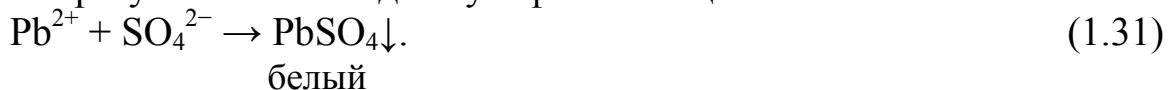
Осадок хорошо растворим в горячей воде.

2. Катионы свинца при взаимодействии с растворами иодидов образуют желтый осадок иодида свинца, растворимый в избытке реактива с образованием анионов тетраиодидоплюбата (II) $[\text{PbI}_4]^{2-}$:



Осадок PbI_2 растворяется в воде при нагревании и в растворе уксусной кислоты. Реакции катионов Pb^{2+} с ионами иодида мешают катионы: Cu^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} .

3. Катионы свинца Pb^{2+} при взаимодействии с анионами сульфата SO_4^{2-} образуют белый осадок сульфата свинца:



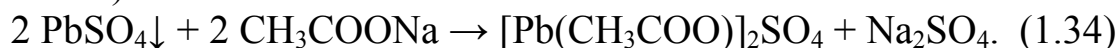
А. Осадок растворяется при нагревании в щелочах (в отличие от осадков CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4):



Б. Осадок сульфата свинца растворяется также в концентрированной серной кислоте с образованием гидросульфата:



В. Осадок PbSO_4 растворяется в 30%-м растворе ацетата натрия (или аммония):

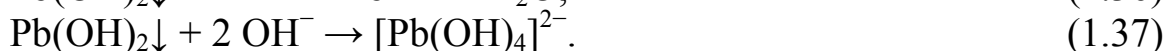
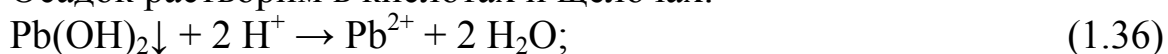


Открытию катионов свинца в виде сульфата мешают катионы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} .

4. Щелочи и раствор аммиака при взаимодействии с катионом Pb^{2+} образуют белый осадок гидроксида свинца:



Осадок растворим в кислотах и щелочах:

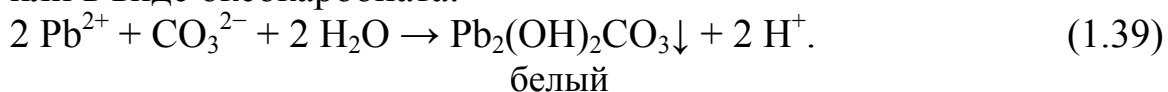


В избытке раствора аммиака осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ не растворяется.

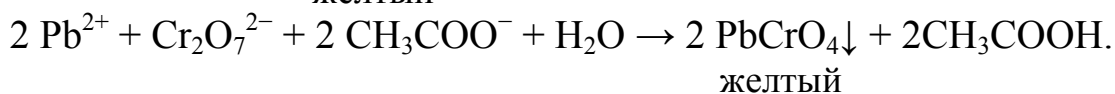
5. Растворы карбонатов щелочных металлов осаждают катион Pb^{2+} в виде осадка карбоната свинца белого цвета:



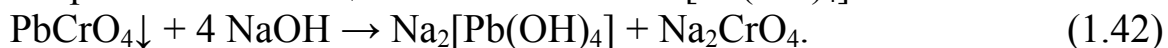
или в виде оксокарбоната:



6. Катионы свинца образуют с анионами хромата CrO_4^{2-} (или бихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в уксуснокислой среде) желтый кристаллический осадок хромата свинца PbCrO_4 :



Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водном растворе аммиака, но растворяется в щелочах с образованием бесцветного комплекса $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$:



Реакции катиона свинца с хроматом мешают катионы (Ba^{2+} , Hg^{2+} и др.), образующие нерастворимые хроматы.

В таблице 1.2 представлены продукты некоторых аналитических реакций катионов I аналитической группы по кислотно-основной классификации и свойства данных продуктов.

Таблица 1.2

**Продукты некоторых аналитических реакций
катионов I группы**

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl, хлориды	Белый осадок AgCl. Растворяется в растворах NH_3 , KCN, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	Белый осадок Hg_2Cl_2 .	Белый осадок PbCl_2 . Растворяется в горячей воде.
H_2SO_4 , сульфаты	Белый осадок Ag_2SO_4 (из концентрированных растворов).	Белый осадок Hg_2SO_4 (из концентрированных растворов).	Белый осадок PbSO_4 . Растворим в растворах щелочей, ацетата натрия, концентрированных HCl и H_2SO_4 .
H_2S или Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Черный осадок Ag_2S . Растворим в HNO_3 .	Черный осадок Hg_2S . Разлагается на $\text{HgS}\downarrow + \text{Hg}\downarrow$.	Черный осадок PbS . Растворим в HNO_3 .
NaOH, KOH	Бурый осадок Ag_2O . Растворим в аммиаке.	Черный осадок Hg_2O .	Белый осадок Pb(OH)_2 . Растворим в щелочах.
NH_4OH	Бурый осадок Ag_2O . Растворим в аммиаке.	Черный осадок $\text{Hg}\downarrow + \text{HgNH}_2\text{Cl}\downarrow$.	Белый осадок Pb(OH)_2 . Растворим в щелочах.
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Желтый осадок Ag_2CO_3 . Растворим в аммиаке.	Желтый осадок Hg_2CO_3 . Разлагается на $\text{HgO}\downarrow + \text{Hg}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$.	Белый осадок $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Растворим в щелочах.
Na_2HPO_4	Желтый осадок Ag_3PO_4 . Растворим в аммиаке.	Белый осадок Hg_2HPO_4 . Растворим в HNO_3 .	Белый осадок $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Растворим в HNO_3 и щелочах.
KI	Желтый осадок AgI. Растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KCN.	Желто-зеленый осадок Hg_2PO_4 . Растворим в HNO_3 .	Желтый осадок PbI_2 . Растворим в горячей воде, избытке KI, CH_3COOH .
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (K_2CrO_4)	Кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 или $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Растворим в аммиаке.	Красный осадок Hg_2CrO_4 . Растворим в HNO_3 .	Желтый осадок PbCrO_4 . Растворим в щелочах.

1.2.4. Анализ смеси катионов I аналитической группы

К анализируемому раствору (смесь катионов I аналитической группы) прибавляют групповой реактив – раствор HCl (2 моль/л) до

полного выделения осадка, состоящего из смеси хлоридов серебра AgCl , ртути (I) Hg_2Cl_2 , свинца PbCl_2 . Смесь центрифугируют и проверяют полноту осаждения хлоридов, прибавляя к прозрачному центрифугату 1 – 2 капли раствора HCl . Если раствор остается прозрачным, осаждение считают полным. Если раствор мутнеет, прибавляют дополнительно раствор соляной кислоты до полного прекращения осаждения хлоридов. Затем отделяют осадок от центрифугата, промывают раствором HCl , вновь отделяют осадок центрифугированием.

1. Отделение и открытие катионов свинца Pb^{2+} . К осадку хлоридов добавляют небольшой объем дистиллированной воды и смесь нагревают до кипения. Растворимость хлорида свинца в воде с ростом температуры увеличивается, поэтому PbCl_2 переходит в раствор, а в осадке остаются хлориды серебра и ртути.

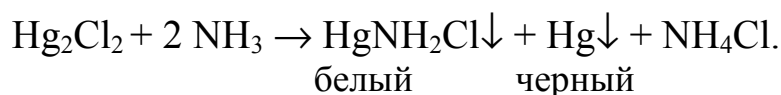
Горячую смесь центрифугируют, раствор PbCl_2 отделяют от осадка и в отдельных пробах этого раствора открывают катионы Pb^{2+} с помощью растворов KI и K_2CrO_4 .

2. Отделение и открытие катионов серебра Ag^+ . Повторяют обработку хлоридов серебра и ртути (I) дистиллированной водой при нагревании до полного удаления следов оставшегося хлорида свинца.

Затем отделяют и открывают катионы серебра Ag^+ . К осадку ($\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$) прибавляют небольшой объем концентрированного раствора аммиака, смесь перемешивают и центрифугируют. При обработке осадка аммиаком хлорид серебра растворяется с образованием бесцветного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. В осадке остается хлорид ртути (I).

Смесь центрифугируют. Катионы серебра Ag^+ открывают в отдельных порциях центрифугата реакциями с концентрированным раствором HNO_3 (выпадает белый осадок хлорида серебра AgCl – раствор мутнеет) и с раствором KI (выпадает желтый осадок иодида серебра AgI – раствор также мутнеет).

3. Открытие катионов ртути (I) Hg_2^{2+} . Осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 , оставшийся после обработки аммиаком смеси хлоридов серебра и ртути, должен почернеть, так как при реакции хлорида ртути (I) с аммиаком выпадает металлическая ртуть, придавая осадку черный цвет:



Почернение осадка свидетельствует о присутствии катионов ртути (I) Hg_2^{2+} .

Систематический ход анализа смеси катионов I аналитической группы представлен в таблице 1.3.

**Схема хода систематического анализа смеси
катионов I аналитической группы**

К исследуемому раствору приливают HCl (2 моль/л), добавляют несколько капель этанола и центрифугируют. Центрифугат 1 не исследуют.		
Осадок 1: AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂ . К осадку добавляют дистиллированную воду и нагревают на водяной бане.		
Осадок 2: AgCl, Hg ₂ Cl ₂ . Обрабатывают концентрированным раствором NH ₄ OH.		Центрифугат 2: Pb ²⁺ , Cl ⁻ . Обнаруживают катион Pb ²⁺ с помощью реактивов: KI и K ₂ CrO ₄ .
Осадок 3: HgNH ₂ Cl↓ + Hg↓; черный	Центрифугат 3: [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ . Обрабатывают конц. р-ром HNO ₃ . Осадок AgCl↓; белый.	

Лабораторная работа № 2

Анализ смеси катионов 2 аналитической группы

1.3. Аналитические реакции катионов II группы

1.3.1. Аналитические реакции катионов кальция Ca²⁺

1. Катионы кальция Ca²⁺ образуют с анионами сульфата SO₄²⁻ белый осадок малорастворимого в воде сульфата кальция, который при медленной кристаллизации выделяется в форме игольчатых кристаллов минерала гипса CaSO₄ · 2 H₂O. Хорошо различимы под микроскопом:

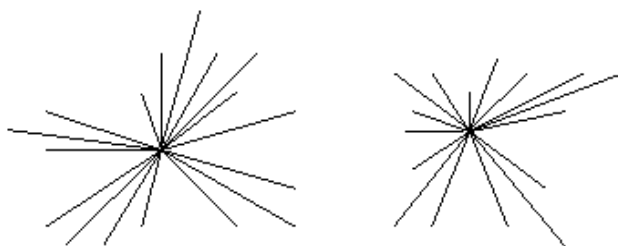
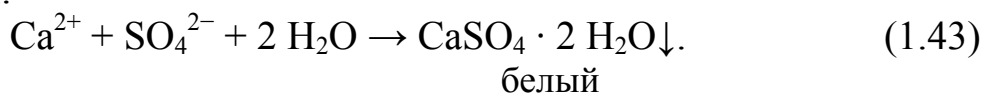
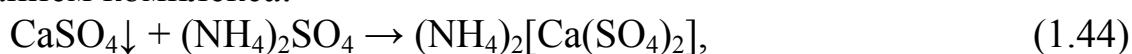


Рис. 1.1. Кристаллы гипса (CaSO₄ · 2 H₂O) под микроскопом

Осадок сульфата кальция нерастворим в кислотах и щелочах, но растворяется в насыщенном водном растворе сульфата аммония с образованием комплекса:



что позволяет отделить катионы Ca²⁺ от катионов Ba²⁺ и Sr²⁺.

При нагревании с растворимыми карбонатами осадок CaSO₄ переходит в белый осадок карбоната кальция:



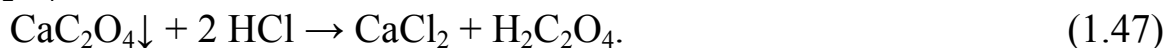
Карбонат кальция растворим в кислотах, поэтому нагревание CaSO_4 с раствором соды с последующим растворением образовавшегося CaCO_3 используют для отделения катионов кальция вместе с катионами стронция и бария (II группа) от катионов других аналитических групп и для перевода их в раствор.

2. Катионы Ca^{2+} образуют с анионом оксалата ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) белый кристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4 :



белый крист. осадок

Реакцию проводят в слабокислой среде ($\text{pH} \approx 6,0 - 6,5$) в присутствии уксусной кислоты, в которой оксалат кальция не растворяется. Осадок CaC_2O_4 не растворяется в аммиаке, но растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Данной реакции мешают катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , которые с оксалатом образуют аналогичные осадки.

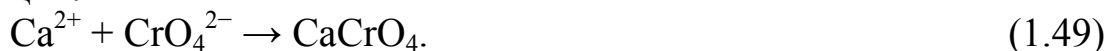
3. Катионы Ca^{2+} образуют с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при нагревании раствора в присутствии катионов аммония белый кристаллический осадок смешанного гексацианоферрата (II) аммония и кальция $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



белый

Осадок не растворяется в уксусной кислоте. Данной реакции мешают катионы Ba^{2+} и другие, образующие осадки ферроцианидов.

4. При взаимодействии концентрированных растворов солей Ca^{2+} с раствором хромата калия K_2CrO_4 образуется желтый осадок хромата кальция:

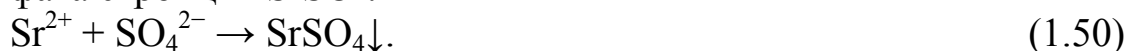


В присутствии уксусной кислоты или ацетата натрия осадок не образуется.

Испытывают его растворимость в уксусной кислоте и ацетате калия: в обоих случаях осадок растворяется.

1.3.2. Аналитические реакции катионов стронция Sr^{2+}

1. Катионы Sr^{2+} образуют с анионами сульфата белый осадок сульфата стронция SrSO_4 :

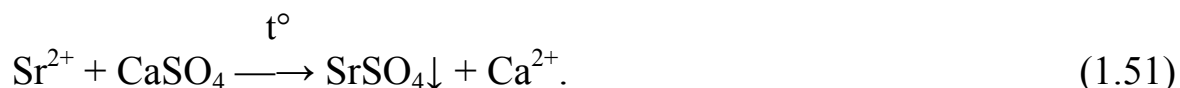


белый

Осадок не растворяется в щелочах, а также в растворе сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (в отличие от осадка сульфата кальция – см. реакцию 1.44).

Испытывают растворимость осадка в растворах щелочи и сульфата аммония (осадок не растворяется).

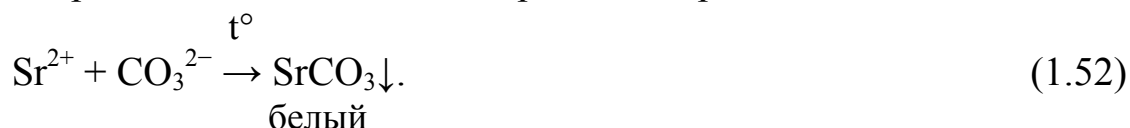
Осадок SrSO_4 образуется также при действии на растворимые соли стронция “гипсовой воды” (насыщенный водный раствор CaSO_4), поскольку растворимость в воде сульфата стронция меньше, чем сульфата кальция:



Реакция солей стронция с гипсовой водой протекает при нагревании раствора, ей мешает наличие катиона бария Ba^{2+} .

При нагревании осадка SrSO_4 с насыщенным раствором соды он, как и сульфат кальция, переходит в осадок карбоната стронция SrCO_3 , растворимый в кислотах.

2. Катионы Sr^{2+} образуют при нагревании с анионами карбоната белый кристаллический осадок карбоната стронция:



Осадок растворим в кислотах (CH_3COOH , HCl , HNO_3).

3. При взаимодействии концентрированных растворов солей стронция с раствором хромата калия K_2CrO_4 образуется осадок хромата стронция желтого цвета:



В присутствии уксусной кислоты или ее соли осадок не образуется.

Испытывают растворимость осадка в уксусной кислоте или растворе ацетата калия – осадок растворяется.

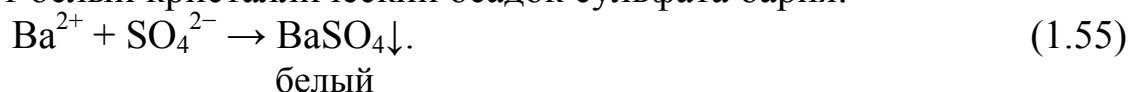
4. При взаимодействии солей стронция с оксалатом калия (аммония) образуется белый кристаллический осадок оксалата стронция SrC_2O_4 :



Осадок оксалата стронция растворим в кислотах.

1.3.3. Аналитические реакции катионов бария Ba^{2+}

1. При взаимодействии с анионами сульфата катионы Ba^{2+} образуют белый кристаллический осадок сульфата бария:



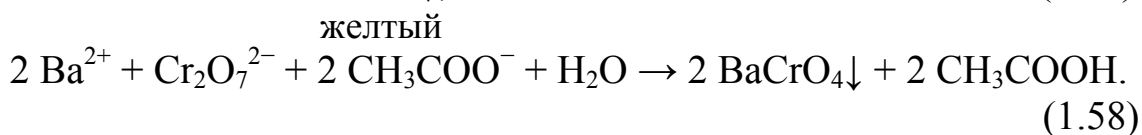
Осадок не растворяется в кислотах и щелочах, за исключением концентрированной серной кислоты. В последнем случае образуется раствор гидросульфата бария:



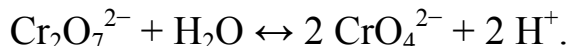
При нагревании с растворами карбонатов осадок сульфата бария переходит в малорастворимый в воде карбонат бария BaCO_3 , который хорошо растворим в кислотах (CH_3COOH , HCl , HNO_3).

Проведению данной реакции мешают катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , которые также образуют нерастворимые сульфаты.

2. Катионы бария Ba^{2+} образуют с анионами хромата CrO_4^{2-} или бихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (в присутствии раствора ацетата натрия) желтый осадок хромата бария:



Образование хромата, а не бихромата бария, в случае реакции (1.58) объясняется тем, что хромат BaCrO_4 обладает меньшей растворимостью, чем бихромат $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В водном растворе устанавливается равновесие:



Равновесие смещено вправо, поэтому в растворе накапливаются катионы водорода H^+ . Для их нейтрализации в раствор вносят ацетат натрия CH_3COONa . Анионы ацетата связывают катионы водорода. При этом возрастает полнота осаждения хромата бария.

Осадок хромата бария растворяется в сильных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

Проведению данной реакции мешают катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Катионы кальция Ca^{2+} и стронция Sr^{2+} не мешают открытию катионов бария с помощью бихромата.

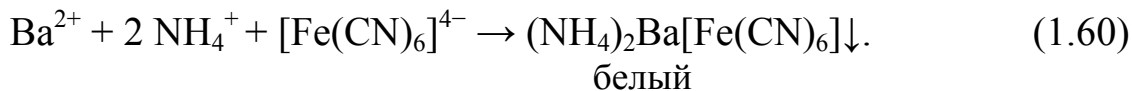
3. При взаимодействии солей бария с оксалатом натрия (аммония) выпадает белый кристаллический осадок оксалата бария:



Осадок растворяется в кислотах: HCl , HNO_3 .

Испытывают растворимость осадка в кислотах (HCl , HNO_3).

4. Катионы бария в присутствии солей аммония образуют с раствором гексацианоферрата (II) калия белый кристаллический осадок двойной соли:



В таблице 1.4 представлены продукты некоторых аналитических реакций катионов II аналитической группы по кислотно-основной классификации и свойства данных продуктов.

Таблица 1.4

Продукты некоторых аналитических реакций катионов II группы

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
H_2SO_4	Белый осадок CaSO_4 . Не растворяется в разбавленных кислотах. Заметно растворяется в р-ре $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	Белый осадок SrSO_4 . Не растворяется в разбавленных кислотах. Заметно растворяется в конц. H_2SO_4 .	Белый осадок BaSO_4 . Не растворяется в разбавленных кислотах. Заметно растворяется в конц. H_2SO_4 .
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (насыщ. раствор).	Бесцветный раствор $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.	Белый осадок SrSO_4 .	Белый осадок BaSO_4 .
Гипсовая вода (насыщ. раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	-	Белый осадок SrSO_4	Белый осадок BaSO_4 .
NaOH , KOH	Белый осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Sr}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Ba}(\text{OH})_2$
	Осадки выпадают из концентрированных растворов. Заметно растворяются в воде.		
Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Белый осадок CaCO_3 .	Белый осадок SrCO_3 .	Белый осадок BaCO_3 .
	Осадки растворяются в минеральных кислотах и CH_3COOH .		
Na_2HPO_4 $\text{pH} \approx 5-6$ $\text{pH} \geq 7$	Белые осадки гидрофосфатов (при $\text{pH} \approx 5-6$) и средних фосфатов (при $\text{pH} \geq 7$)		
	CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	SrHPO_4 , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	BaHPO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$
	Осадки растворяются в минеральных кислотах и CH_3COOH .		
K_2CrO_4	Желтый осадок CaCrO_4 (из конц. растворов). В присутствии CH_3COO^- не образуется.	Желтый осадок SrCrO_4 (из конц. растворов). Растворяется в минеральных кислотах и CH_3COOH .	Желтый осадок BaCrO_4 . Растворяется в минеральных кислотах, не растворяется в CH_3COOH .
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + CH_3COONa .	-	-	Желтый осадок BaCrO_4 .

(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ или Na ₂ C ₂ O ₄ .	Белый осадок CaC ₂ O ₄ . Нераствори- м в CH ₃ COOH.	Белый осадок SrC ₂ O ₄ . Частично растворим в CH ₃ COOH.	Белый осадок BaC ₂ O ₄ . Растворим в CH ₃ COOH при на- гревании.
	Осадки растворяются в минеральных кислотах		
NaF, NH ₄ F	Белый осадок CaF ₂ .	Белый осадок SrF ₂ .	Белый осадок BaF ₂ .
	Разлагаются при нагревании с конц. H ₂ SO ₄ .		
K ₄ [Fe(CN) ₆] + NH ₄ Cl	Белый осадок (NH ₄) ₂ Ca[Fe(CN) ₆]. Растворим в мине- ральных кислотах.	-	Белый осадок (NH ₄) ₂ Ba[Fe(CN) ₆] (из конц. р-ров). Растворим в минеральных кислотах.

1.3.4. Анализ смеси катионов II аналитической группы

Анализ смеси катионов второй аналитической группы состоит в следующем. Вначале открывают и отделяют катионы Ba²⁺ в виде хромата бария BaCrO₄ в присутствии ацетат-анионов. Катионы Ca²⁺ и Sr²⁺ в этих условиях осадки хроматов не образуют.

Затем в отдельных пробах раствора, оставшегося после отделения катионов Ba²⁺, открывают катионы Sr²⁺ (гипсовой водой) и Ca²⁺ (реакциями с гексацианоферратом (II) калия и оксалатом аммония).

При необходимости разделяют катионы Ca²⁺ и Sr²⁺, прибавляя к раствору сульфат аммония. В осадок выпадает сульфат стронция, катионы кальция остаются в растворе в виде комплекса [Ca(SO₄)₂]²⁻. Осадок сульфата стронция отделяют от раствора и определяют катионы Sr²⁺ (после перевода сульфата в карбонат кипячением с раствором соды с последующим растворением осадка карбоната стронция в уксусной кислоте). В растворе определяют катионы Ca²⁺.

1. Открытие и удаление катионов бария Ba²⁺. К исследуемому раствору добавляют бихромат калия K₂Cr₂O₇ и ацетат натрия CH₃COONa. В присутствии катионов бария выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария BaCrO₄.

После полного выпадения осадка смесь центрифугируют и осадок отделяют от раствора. В растворе могут содержаться катионы Ca²⁺ и Sr²⁺, а также анионы бихромата. Для отделения катионов Ca²⁺ и Sr²⁺ к раствору прибавляют соду Na₂CO₃ до перехода окраски из желто-оранжевой в желтую. При этом выпадет осадок карбонатов Ca²⁺ и Sr²⁺, который отделяют центрифугированием. Осадок карбонатов обрабатывают раствором уксусной кислоты (2 моль/л) до полного растворения.

2. Открытие катионов стронция Sr^{2+} . Катионы стронция открывают в отдельной порции раствора реакцией с гипсовой водой при нагревании. Появление белого осадка сульфата стронция (помутнение раствора) указывает на присутствие катионов Sr^{2+} .

3. Открытие катионов кальция Ca^{2+} . Если катионы стронция присутствуют в растворе, то катионы Ca^{2+} открывают реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – в присутствии хлорида аммония образуется белый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Катионы стронция не мешают открытию катионов Ca^{2+} с помощью данной реакции. Если катионы Sr^{2+} отсутствуют, то Ca^{2+} открывают также реакцией с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – образуется белый осадок, не растворимый в уксусной кислоте.

Систематический ход анализа смеси катионов II аналитической группы представлен в таблице 1.5.

Таблица 1.5

**Схема хода систематического анализа смеси катионов
II аналитической группы**

В исследуемый раствор вносят раствор H_2SO_4 и этанол, нагревают.		
Осадок 1: BaSO_4 ; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; SrSO_4 . Переводят осадок сульфатов в карбонаты путем нагревания его с насыщенным раствором соды Na_2CO_3 . Осадок карбонатов отделяют центрифугированием.		
Осадок 2: карбонаты BaCO_3 ; CaCO_3 ; SrCO_3 . Растворяют в CH_3COOH , добавляют к раствору смесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$.		
Осадок 3: хромат бария BaCrO_4 желтого цвета.	Центрифугат 3: CrO_4^{2-} ; Ca^{2+} ; Sr^{2+} . Катион Sr^{2+} обнаруживают с помощью гипсовой воды – вносят насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{SO}_4)$.	
	Осадок 4: SrSO_4 отделяют центрифугированием.	Центрифугат 4: CrO_4^{2-} ; Ca^{2+} . Катион Ca^{2+} обнаруживают с помощью реактивов: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – получают белые осадки.

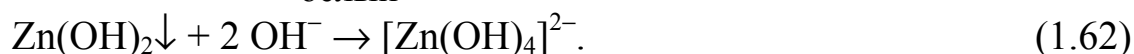
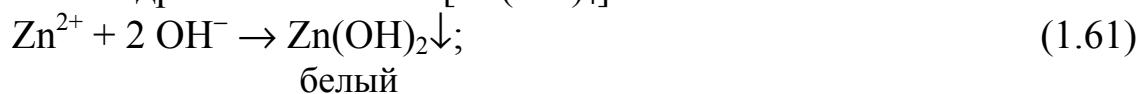
Лабораторная работа № 3

Анализ смеси катионов 3 аналитической группы

1.4. Аналитические реакции катионов III группы

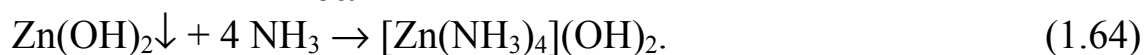
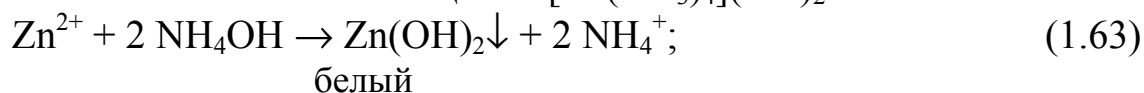
1.4.1 Аналитические реакции катионов цинка Zn^{2+}

1. Соли цинка образуют со щелочами белый осадок гидроксида цинка, который растворяется в избытке щелочи с образованием бесцветного гидрохсокомплекса $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$:

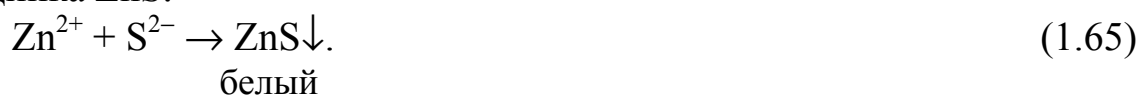


При действии сильных кислот комплекс разрушается с выпадением осадка гидроксида цинка, осадок в избытке кислоты растворяется.

2. Взаимодействие с водным раствором аммиака. Как и щелочи, раствор аммиака образует с растворимыми солями цинка белый осадок гидроксида, который растворяется в избытке реактива с образованием аммиачного комплекса цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:



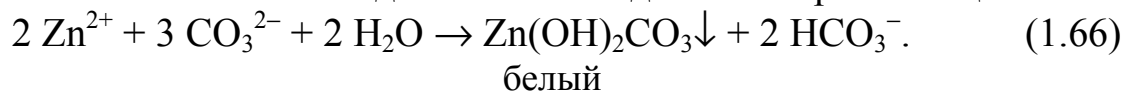
3. Катионы Zn^{2+} образуют с анионами сульфида S^{2-} в нейтральной, кислой, или слабощелочной средах ($2 \leq \text{pH} \leq 9$) белый осадок сульфида цинка ZnS :



Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в соляной и других минеральных кислотах. Реакцию получения осадка сульфида цинка часто проводят в присутствии CH_3COOH , так как в этих условиях открытию цинка не мешают остальные катионы данной группы.

Испытывают растворимость осадка в соляной кислоте – осадок растворяется.

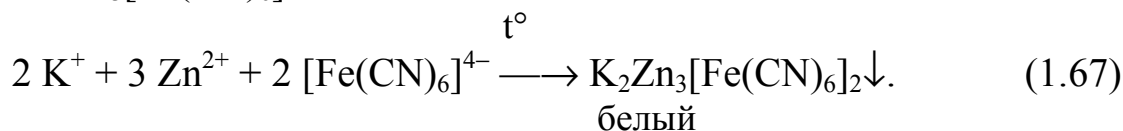
4. При взаимодействии катионов цинка с растворами карбонатов щелочных металлов выпадает белый осадок оксокарбоната цинка:



Оксокарбонат цинка растворим в сильных кислотах.

Испытывают растворимость осадка в соляной кислоте – осадок растворяется.

5. Катионы цинка образуют с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (лучше при нагревании раствора) белый осадок двойной соли $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:

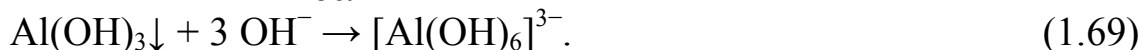


Осадок не растворяется в разбавленной соляной кислоте, но растворяется в щелочах. Проведению данной реакции мешают все катионы, образующие малорастворимые ферроцианиды. Катионы Al^{3+} и Cr^{3+} не мешают данной реакции.

Испытывают растворимость осадка в щелочи – осадок растворяется.

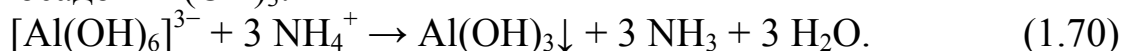
1.4.2. Аналитические реакции катионов алюминия Al^{3+}

1. Соли алюминия при взаимодействии с растворами щелочей образуют белый осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, который растворяется в избытке щелочи с образованием гидрохсокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ (реже образуется комплекс $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$):

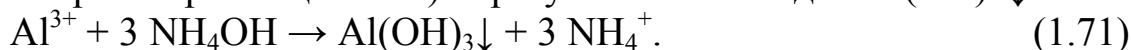


Наиболее полное осаждение гидроксида алюминия происходит при $\text{pH} \approx 5 - 6$. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах, но не растворяется в аммиаке.

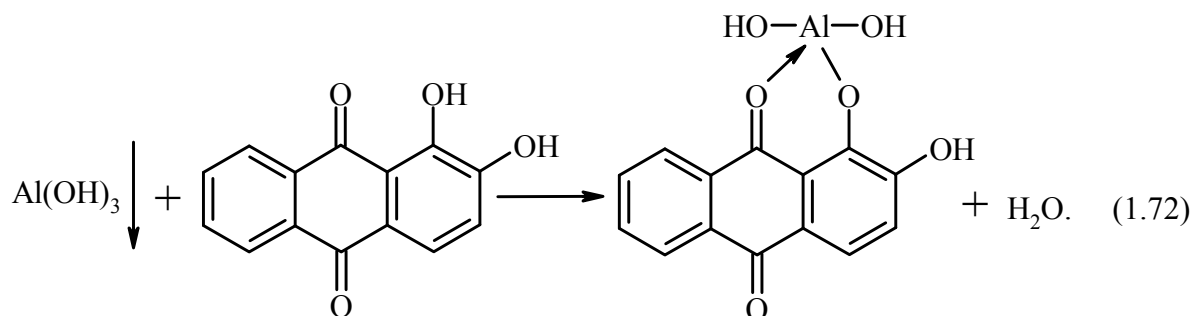
При добавлении солей аммония к щелочному раствору (лучше при нагревании) гидрохсокомплекс алюминия разрушается, и вновь выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:



2. Катионы алюминия при взаимодействии с раствором аммиака (как и с растворами щелочей) образуют белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$:



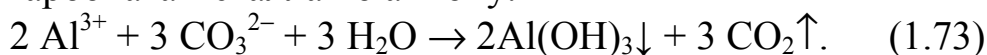
3. Ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон) при взаимодействии с катионами Al^{3+} (в среде аммиака) образует малорастворимое комплексное соединение ярко-красного цвета ("алюминиевый лак"):



Комплекс устойчив в уксуснокислой среде. Данной реакции мешают катионы, которые образуют похожие комплексы с ализарином (Mn^{2+} , Fe^{3+} и др.).

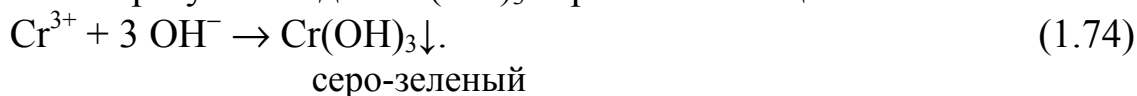
Реакцию выполняют капельным методом на фильтровальной бумаге.

4. При взаимодействии катионов Al^{3+} с растворами карбонатов щелочных металлов образуется осадок гидроксида алюминия белого цвета. Возможность протекания этой реакции обусловлена гидролизом карбоната металла по аниону.

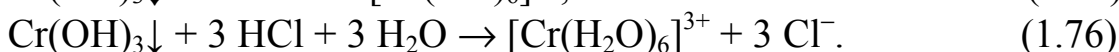
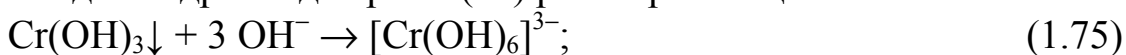


1.4.3. Аналитические реакции катионов хрома (III); Cr^{3+}

1. Растворимые соли хрома (III) при взаимодействии с растворами щелочей образуют осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого цвета:



Осадок гидроксида хрома (III) растворим в щелочах и кислотах:



2. Водный раствор аммиака осаждает катионы Cr^{3+} в виде осадка гидроксида серо-зеленого цвета:



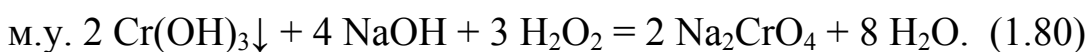
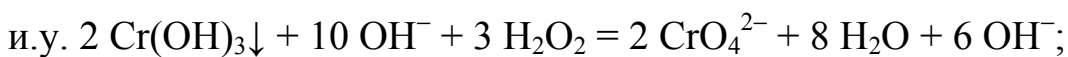
В избытке раствора аммиака гидроксид хрома нерастворим.

3. Карбонаты щелочных металлов образуют при взаимодействии с катионом Cr^{3+} серо-зеленый осадок гидроксида:



4. Реакция окисления. В качестве окислителя используют раствор пероксида водорода H_2O_2 в щелочной среде при нагревании.

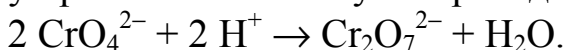
	\bar{e}	коэфф.
$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 5 \text{OH}^- - 3 \bar{e} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	3	2
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \bar{e} \rightarrow 2 \text{OH}^-$	2	3



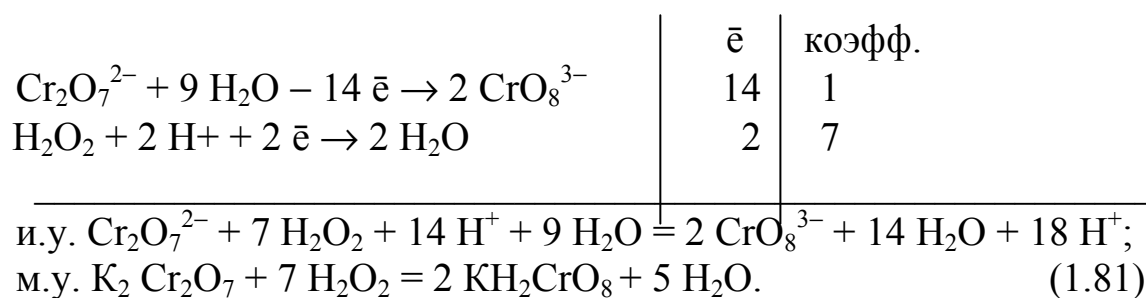
желтый р-р

При действии смеси пероксида водорода и щелочи соли хрома (III) переходят в соединения хрома (VI) – хроматы CrO_4^{2-} желтого цвета. Другие катионы III группы степень окисления в данном случае не меняют.

5. Образование надхромовой кислоты. При действии пероксида водорода и серной кислоты на раствор, содержащий анион хромата (после проведения реакции 4), образуется надхромовая кислота H_2CrO_5 или ее соль $\text{K}_2\text{H}_2\text{CrO}_5$ синего цвета. Для этого к желтому раствору приливают кислоту – переводят хроматы в бихроматы:



Затем приливают H_2O_2 до образования надхромовой кислоты синего цвета:



синий p-p

В таблице 1.6 представлены некоторые аналитические реакции катионов III группы и свойства продуктов реакций.

Таблица 1.6

Продукты некоторых аналитических реакций катионов III группы

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов		
	Zn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
NaOH, KOH	Белый осадок Zn(OH)_2 .	Белый осадок Al(OH)_3 .	Серо-зеленый осадок Cr(OH)_3 .
	Растворяются в избытке растворов щелочей		
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ в растворе.	$[\text{Al(OH)}_4]^-$, $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ в растворе.	Желтый раствор CrO_4^{2-} .
NH_4OH	Белый осадок Zn(OH)_2 .	Белый осадок Al(OH)_3 .	Серо-зеленый осадок Cr(OH)_3 .
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	Белый осадок $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$.	Белый осадок Al(OH)_3 .	Серо-зеленый осадок Cr(OH)_3 .
Na_2HPO_4	Белый осадок $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Растворим в щелочах, NH_4OH , CH_3COOH .	Белый осадок AlPO_4 . Растворим в щелочах. Не растворяется в CH_3COOH .	Зеленый осадок CrPO_4 . Растворим в щелочах. Не растворяется в CH_3COOH .
$(\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{Na}_2\text{S}$	Белый осадок ZnS .	Белый осадок Al(OH)_3 .	Серо-зеленый осадок Cr(OH)_3 .
$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	Белый осадок ZnS .	-	-
$\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$	Белый осадок $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$, растворим в KOH.	-	-

1.4.4. Анализ смеси катионов III аналитической группы

Предварительные испытания

1. Открытие катионов алюминия Al^{3+} с ализарином.
2. Открытие катионов Cr^{3+} с пероксидом водорода в присутствии щелочи.
3. Открытие катионов Zn^{2+} с сульфидом аммония или натрия.

Систематический ход анализа

Анализируемый раствор обрабатывают избытком группового реагента – раствором NaOH в присутствии H_2O_2 при нагревании. Катион

Cr^{3+} переходит в анион CrO_4^{2-} . Выпавшие осадки гидроксидов растворяются в избытке группового реагента. Получают щелочной раствор, содержащий анионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, CrO_4^{2-} .

Затем катионы алюминия отделяют в виде осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ действием кристаллического хлорида аммония. Осадок отделяют, в растворе остаются ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (или $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), CrO_4^{2-} .

Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяют в соляной кислоте и открывают катионы алюминия реакцией с ализарином.

В растворе, полученном после отделения гидроксида алюминия, открывают катионы Zn^{2+} и хрома (VI) дробным методом, используя реакции, описанные в предварительных испытаниях.

Систематический ход анализа смеси катионов III аналитической группы представлен в табл. 1.7.

Таблица 1.7

**Схема хода систематического анализа смеси катионов
III аналитической группы**

Анализируемое вещество обрабатывают H_2O_2 и избытком раствора щелочи (NaOH , KOH) при нагревании. После охлаждения добавляют кристаллический NH_4Cl .		
Осадок 1: $\text{Al}(\text{OH})_3$. Растворяют осадок в соляной кислоте, обнаруживают катион Al^{3+} с помощью ализарина.	Центрифугат 1: CrO_4^{2-} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.	
	CrO_4^{2-} : а) определяют по желтому цвету раствора; б) обрабатывают HCl , добавляют H_2O_2 , образуется надхромовая кислота H_3CrO_8 синего цвета.	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: разрушают комплекс HCl , катион Zn^{2+} обнаруживают с помощью аниона сульфида (выпадает белый осадок ZnS) или с помощью раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (выпадает белый осадок $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

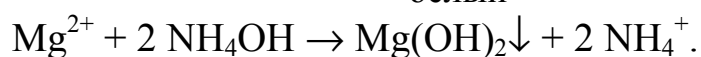
Лабораторная работа № 4

Анализ смеси катионов 4 аналитической группы

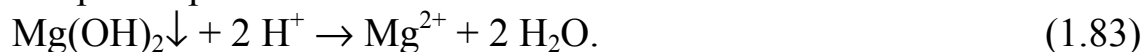
1.5. Аналитические реакции катионов IV группы

1.5.1. Аналитические реакции катионов магния Mg^{2+}

1. Катионы Mg^{2+} при взаимодействии с растворами щелочей и водным раствором аммиака образуют белый аморфный осадок гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Осадок гидроксида магния не растворяется в избытке щелочи, но хорошо растворяется в кислотах:



2. Катионы Mg^{2+} при взаимодействии с гидрофосфтом натрия образуют белый кристаллический осадок двойной соли NH_4MgPO_4 . Реакция протекает в присутствии аммиака или солей аммония:



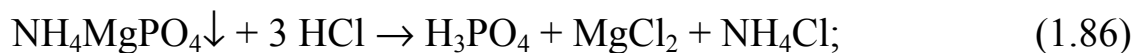
белый

При проведении данной реакции в отсутствии катионов аммония или раствора аммиака выпадает белый аморфный осадок гидрофосфата магния MgHPO_4 :



белый

Осадки фосфатов магния, полученные в реакциях (1.84) и (1.85), растворяются в минеральных кислотах (HCl , HNO_3) и в уксусной кислоте:



Данную реакцию (1.84) можно провести как микрокристаллоскопическую.

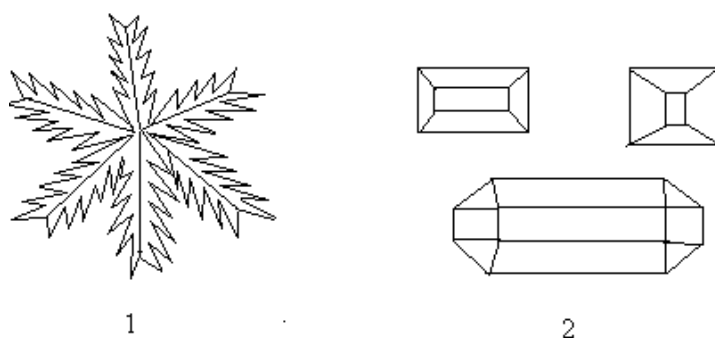


Рис. 1.2. Кристаллы двойной соли NH_4MgPO_4 под микроскопом:

1— кристаллы, полученный из концентрированных растворов;

2— кристаллы из разбавленных растворов.

3. Капельная реакция Н.А. Тананаева (на фильтровальной бумаге).

1.5.2. Аналитические реакции катионов марганца Mn^{2+}

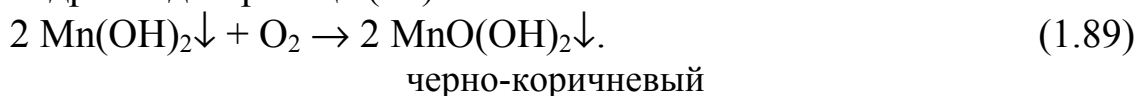
Аквакомплексы марганца (II) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашены в бледно-розовый цвет, поэтому водные растворы солей Mn^{2+} при достаточно больших концентрациях имеют бледно-розовую окраску. Сильно разбавленные растворы солей марганца (II) практически бесцветны.

1. При взаимодействии солей марганца (II) с растворами щелочей или аммиака выпадает белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



белый

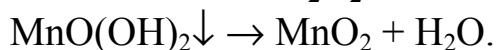
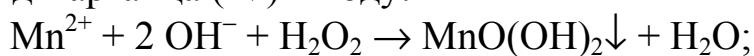
При долгом нахождении осадка на воздухе он меняет окраску – становится бурым вследствие частичного перехода в черно-коричневый оксигидроксид марганца (IV):



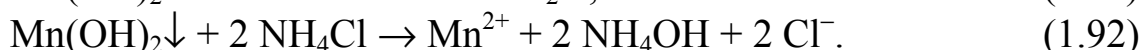
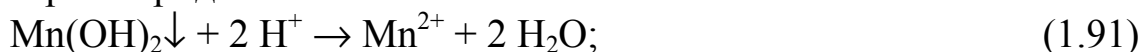
Оксигидроксид марганца (IV) – неустойчивое соединение, поэтому он переходит в оксид марганца (IV):



Одновременное действие щелочей и пероксида водорода H_2O_2 на растворы солей марганца (II) приводит к образованию черно-коричневого оксигидроксида марганца (IV), распадающегося затем на оксид марганца (IV) и воду:



Осадок Mn(OH)_2 растворяется в сильных кислотах и в насыщенном растворе хлорида аммония:



К свежевыпавшему осадку Mn(OH)_2 прибавляют по 3 – 4 капли растворов NaOH и H_2O_2 . Белый осадок гидроксида марганца переходит в черно-коричневый MnO(OH)_2 , а затем MnO_2 .

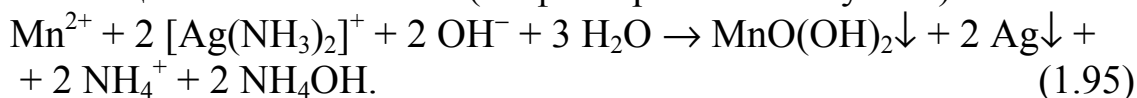
2. Гидрофосфат натрия образует с солями марганца (II) осадок гидрофосфата белого цвета:



3. Катионы Mn^{2+} с анионами сульфида S^{2-} образуют осадок сульфида марганца MnS розового цвета:



4. Реакция Н.А. Тананаева (на фильтровальной бумаге).



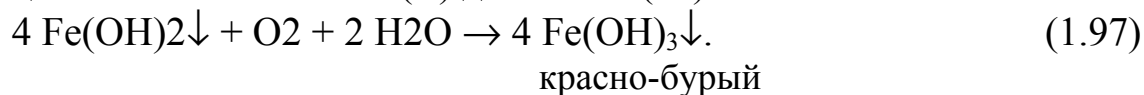
1.5.3. Аналитические реакции катионов железа Fe^{2+}

Катионы Fe^{2+} в водных растворах существуют в виде аквакомплексов $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ и практически бесцветны, поэтому растворы солей железа (II) обычно не имеют окраски.

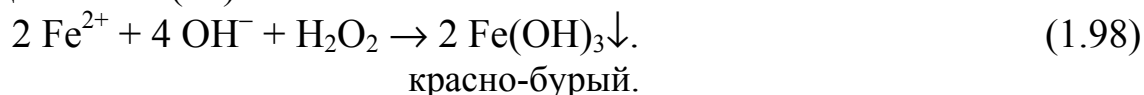
1. Катионы Fe^{2+} при взаимодействии со щелочами и раствором аммиака образуют белый (иногда бледно-зеленый) осадок гидроксида железа (II):



Гидроксид Fe(OH)_2 растворяется в кислотах, в насыщенном растворе хлорида аммония, но не растворяется в щелочах. При длительном стоянии на воздухе осадок постепенно темнеет вследствие протекания реакции окисления железа (II) до железа (III):



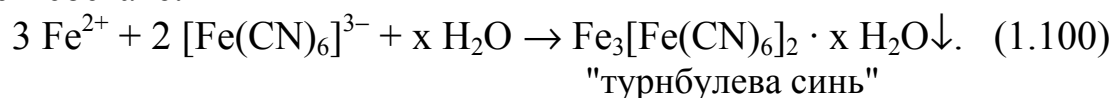
При совместном действии щелочей и пероксида водорода на растворы солей железа (II) сразу образуется красно-бурый осадок гидроксида железа (III):



2. При взаимодействии солей железа (II) с гидрофосфатом натрия образуется зеленый осадок гидрофосфата железа (II):

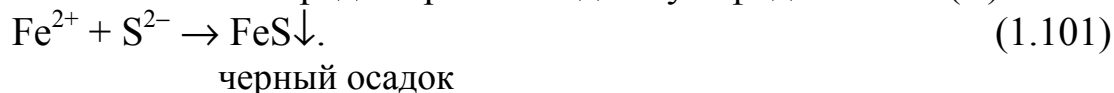


3. Катионы железа (II) реагируют с гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ в кислой среде с образованием темно-синего осадка "турнбулева синь", содержащего переменное число молекул воды в своем составе:



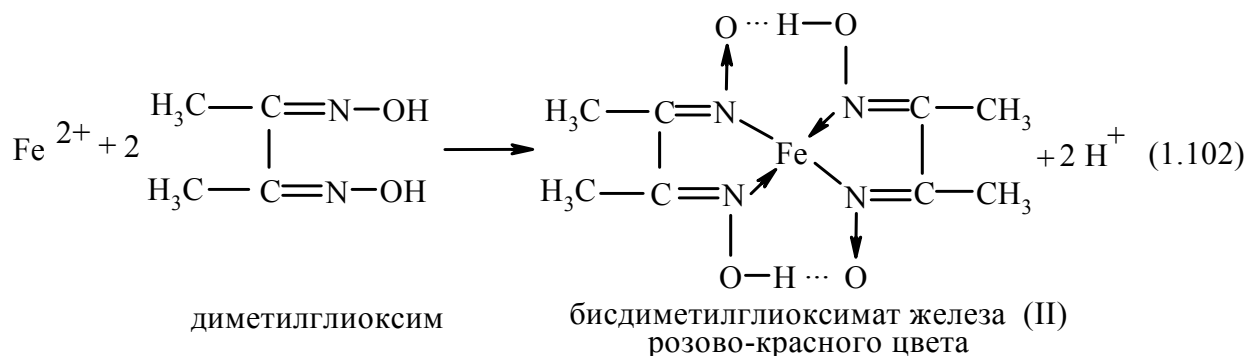
Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде.

4. Катионы железа (II) образуют с анионами сульфида в нейтральной или аммиачной среде черный осадок сульфида железа (II):



Осадок растворяется в разбавленных минеральных кислотах (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) и в уксусной кислоте.

5. Реакция с диметилглиоксимом (реакция Чугаева):

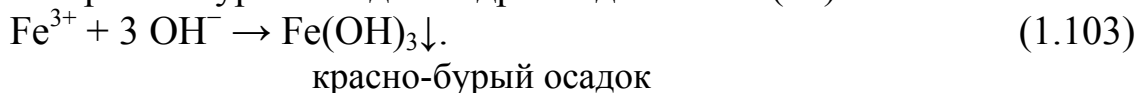


Реакцию проводят на фильтровальной бумаге капельным методом. Образуется розово-красное пятно бисдиметилглиоксимата железа (II). Проведению данной реакции мешают другие катионы (особенно Ni^{2+}).

1.5.4. Аналитические реакции катионов железа Fe^{3+}

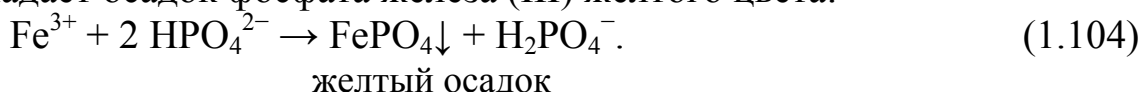
Аквакомплексы катионов железа (III) в водных растворах окрашены в яркий желтый или желто-бурый цвет. Они имеют состав $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и частично подвергаются гидролизу: $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$.

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

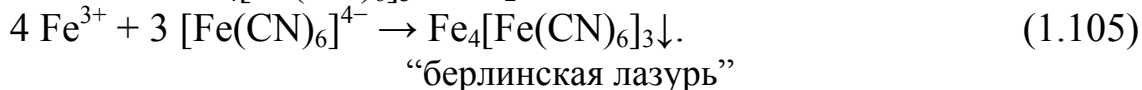


Осадок растворим в разбавленных кислотах, не растворяется в насыщенном растворе NH_4Cl (в отличие от гидроксида железа (II)), не растворяется в щелочах.

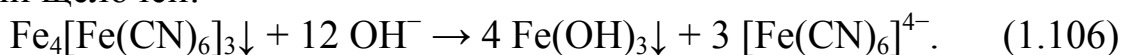
2. При взаимодействии катионов Fe^{3+} с гидрофосфатом натрия выпадает осадок фосфата железа (III) желтого цвета:



3. Катионы Fe^{3+} в кислой среде реагируют с гексацианоферратом (II) калия с образованием темно-синего осадка “берлинская лазурь”. Состав осадка $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.



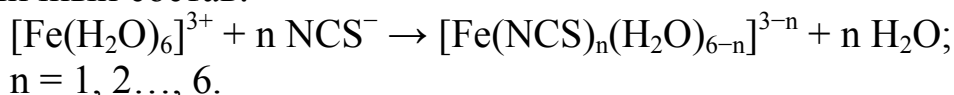
Проведению данной реакции мешают окислители и восстановители. Осадок устойчив в кислой среде. Как и в случае “турнбулевой сини”, данный осадок не растворяется в кислотах, но разлагается при действии щелочей:



4. Растворы солей железа (III) взаимодействуют с ионами тиоцианата (или роданида) в кислой среде с образованием комплекса железа (III) кроваво-красного цвета:



В зависимости от соотношения реагентов комплекс может иметь различный состав:



Проведению данной реакции мешают окислители, восстановители (F^- , I^- , PO_4^{3-}). Катионы железа Fe^{2+} не мешают проведению реакции.

5. Катионы Fe^{3+} при взаимодействии с анионами сульфида S^{2-} в нейтральных или аммиачных растворах образуют черный осадок сульфида железа (III):



В таблице 1.8 представлены некоторые аналитические реакции катионов IV группы и свойства продуктов реакций.

Таблица 1.8

Продукты некоторых аналитических реакций катионов IV группы

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов			
	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
NaOH, KOH, NH_4OH	Белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.	Белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$.	Белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$.	Красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
NaOH (избыток) + H_2O_2	Белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.	Темно-коричневый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.	Красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.	Красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
Na_2CO_3	Белый осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.	Белый осадок $(\text{MnOH})_2\text{CO}_3$.	Белый осадок FeCO_3 .	Красно-бурый осадок FeOHCO_3 .
Na_2HPO_4	Белый осадок MgHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. В присутствии аммиака – белый осадок NH_4MgPO_4 .	Белый осадок MnHPO_4 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.	Зеленый осадок FeHPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.	Желтый осадок FePO_4 .
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S	Белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$; из конц. растворов.	Осадок телесного цвета MnS .	Черный осадок FeS .	Черный осадок Fe_2S_3 или $\text{FeS} + \text{S}$.
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-	-	Синий осадок $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ "турнбулева синь".	-
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-	-	-	Темно-синий осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; "берлинская лазурь".
KNCS	-	-	-	Кроваво-красный р-р $\text{Fe}(\text{NCS})_3$.

1.5.5. Анализ смеси катионов IV аналитической группы

Предварительные испытания. В данном варианте дробным методом в отдельных пробах анализируемого раствора открывают катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно действием реагентов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Катионы Fe^{3+} можно предварительно обнаружить действием KNCS .

Систематический ход анализа

Смесь обрабатывают раствором $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ при нагревании. Получают осадки: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Весь осадок отделяют и обрабатывают раствором HNO_3 . В раствор переходят катионы Fe^{3+} , Mg^{2+} ; в осадке остается $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Последний отделяют центрифугированием, растворяют в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ при нагревании. В полученном растворе обнаруживают катионы Mn^{2+} .

Раствор, полученный после отделения осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$, обрабатывают смесью $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Выпадает осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, катионы магния Mg^{2+} остаются в растворе, их открывают в виде NH_4MgPO_4 .

Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отделяют центрифугированием и открывают железо (III) с помощью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или с помощью KNCS .

Систематический ход анализа смеси катионов IV аналитической группы представлен в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Схема хода систематического анализа смеси катионов IV аналитической группы

Смесь обрабатывают избыточным количеством раствора KOH в присутствии пероксида водорода H_2O_2 .		
Осадок 1: $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{MnO}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Обрабатывают концентрированным раствором азотной кислоты HNO_3 .		
Осадок 2: $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Обрабатывают смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ при нагревании.	Раствор 2: катионы Fe^{3+} , Mg^{2+} . Обрабатывают смесью $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.	
	Осадок 3: $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Растворяют в кислоте, определяют Fe^{3+} с помощью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или KNCS .	Раствор 3: Mg^{2+} , добавляют $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ и получают кристаллы NH_4MgPO_4 .

Лабораторная работа № 5

«Анализ смеси катионов 5 аналитической группы»

1.6. Аналитические реакции катионов V группы

1.6.1. Аналитические реакции катионов меди Cu^{2+}

Аквакомплексы катионов меди (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ окрашены в голубой цвет, поэтому растворы солей меди (II) имеют голубую окраску с различными оттенками: от голубого до сине-зеленого. В водных растворах катионы меди (II) частично гидролизуются, поэтому аквакомплексы могут иметь состав: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{n-m}(\text{OH})_m]^{2-m}$. Реакция гидролиза:

$$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + m \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{n-m}(\text{OH})_m]^{2-m} + m \text{H}_3\text{O}^+. \quad (1.109)$$

1. Взаимодействие со щелочами. При реакции солей меди (II) со щелочами выпадает осадок гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, имеющий окраску от сине-зеленой до голубой:

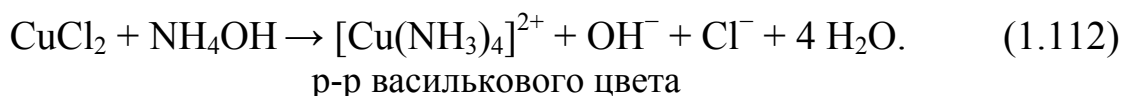


При кипячении раствора с осадком $\text{Cu}(\text{OH})_2$ выпадает черный осадок оксида меди (II):

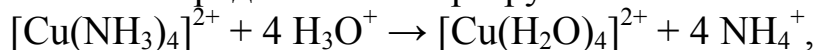


Осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах и в водном растворе аммиака NH_4OH .

2. При добавлении раствора аммиака к раствору соли меди (II) вначале выпадает осадок основной соли меди (сине-зеленого цвета), который растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синего (василькового) цвета:

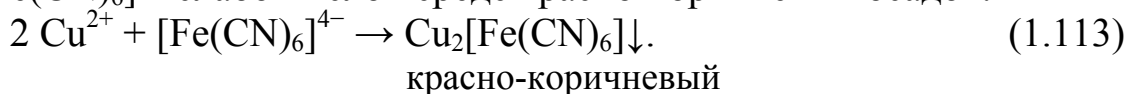


В кислой среде комплекс разрушается:

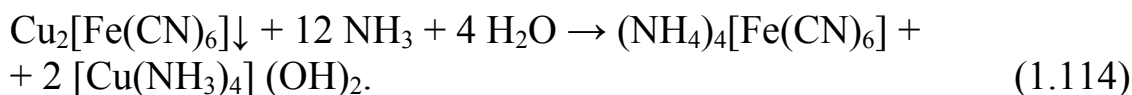


и окраска из ярко-синей переходит в голубую. Данной реакции мешают катионы Co^{2+} , Ni^{2+} .

3. Катионы Cu^{2+} образуют с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в слабо-кислой среде красно-коричневый осадок:

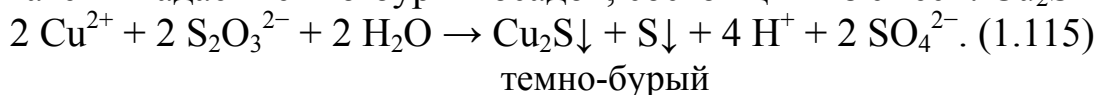


Осадок не растворяется в кислотах, но растворяется в аммиаке:



Мешают данной реакции катионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

4. При кипячении смеси подкисленного раствора соли меди (II) с избытком тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ происходит реакция восстановления меди (II) до меди (I) с образованием сульфида Cu_2S . В результате выпадает темно-бурый осадок, состоящий из смеси: $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$:



5. Сероводород и сульфиды образуют с солями меди (II) осадок сульфида меди черного цвета, растворимый в азотной кислоте:



6. Другие реакции катиона меди (II). При взаимодействии солей меди с тиоцианатами образуется черный осадок тиоцианата меди (II) $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, постепенно переходящий в белый осадок тиоцианата меди (I) CuSCN ; при взаимодействии солей меди с фосфатами образуется голубой осадок фосфата меди (II) $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

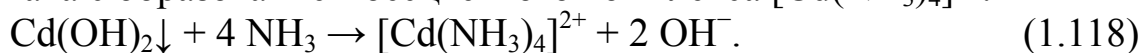
1.6.2. Аналитические реакции катионов кадмия Cd^{2+}

Аквакомплексы катионов кадмия Cd^{2+} в водных растворах имеют состав $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, они бесцветны.

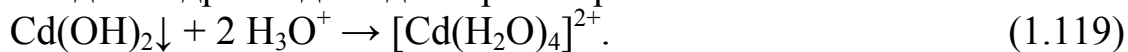
1. При добавлении раствора щелочи или аммиака к раствору соли кадмия (II) выпадает белый осадок гидроксида:



Осадок нерастворим в избытке щелочи, но растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного комплекса $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Осадок гидроксида кадмия растворим также в кислотах:



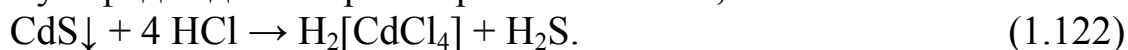
2. Катионы кадмия Cd^{2+} образуют с анионами сульфида S^{2-} в слабокислой или щелочной среде желтый осадок сульфида кадмия CdS :



Осадок не растворяется в щелочах и избытке раствора сульфида натрия; частично растворяется в насыщенном растворе хлорида натрия с образованием комплекса $[\text{CdCl}_4]^{2-}$:



Сульфид кадмия нерастворим в кислотах, за исключением соляной:

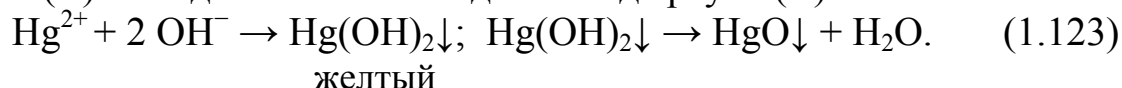


3. Другие реакции катиона кадмия. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не взаимодействует с солями кадмия (II). Сульфид кадмия в данном случае не образуется.

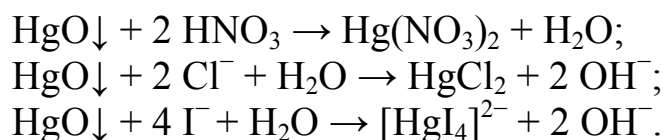
1.6.3. Аналитические реакции катионов ртути Hg^{2+}

Аквакомплексы катионов ртути (II) в водных растворах имеют строение $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, и они бесцветны.

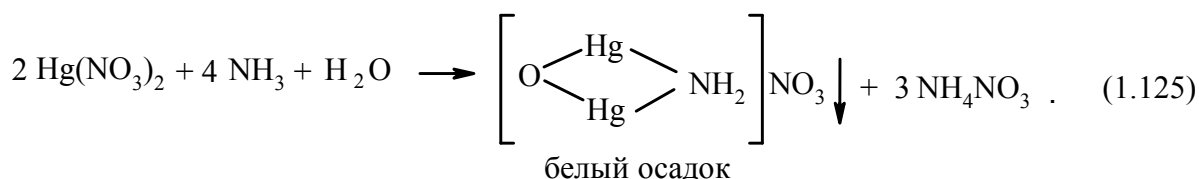
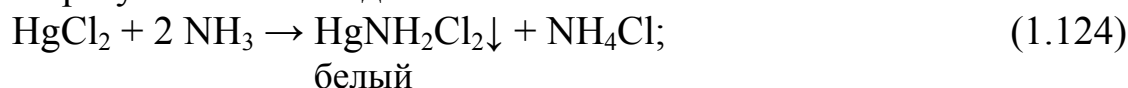
1. При добавлении водного раствора щелочи к растворам солей ртути (II) выпадает желтый осадок оксида ртути (II):



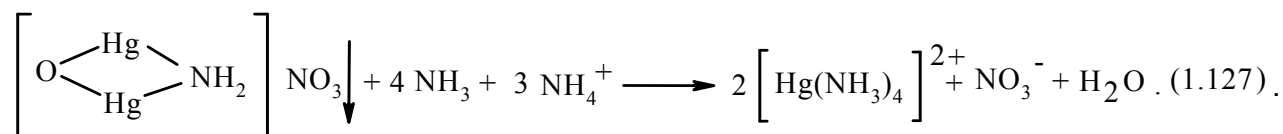
Осадок HgO растворяется в азотной кислоте, в растворах хлоридов и иодидов щелочных металлов с образованием соответствующих соединений:



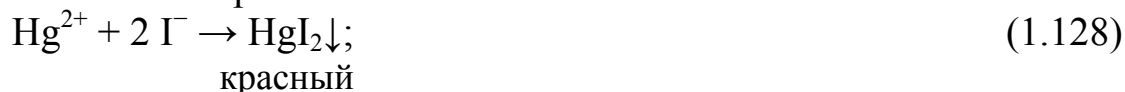
2. При взаимодействии с водным раствором аммиака катионы Hg^{2+} образуют белые осадки:



Осадки растворяются (лучше при нагревании) в избытке аммиака с образованием бесцветного комплексного катиона $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

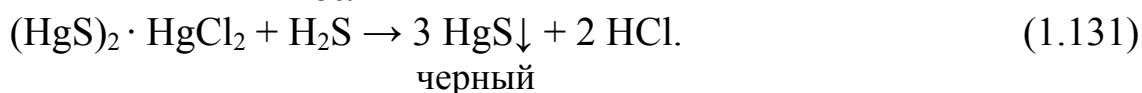
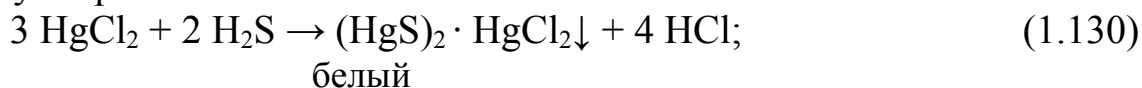


3. Катионы Hg^{2+} при взаимодействии с ионами иодида в водном растворе образуют красный осадок иодида ртути (II), который растворяется в избытке реактива:



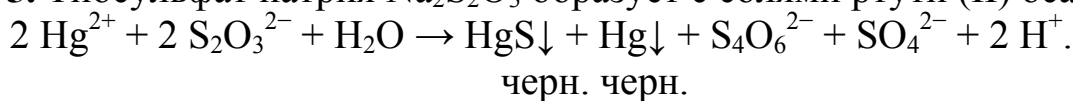
Данной реакции мешают катионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ .

4. Катионы Hg^{2+} осаждаются из водных растворов с помощью анионов сульфида S^{2-} в виде черно-коричневого осадка HgS . Реакция протекает в несколько стадий. Вначале образуется белый осадок, постепенно меняющий окраску из желто-красной и бурой на коричнево-черную при избытке аниона S^{2-} :



Сульфид ртути HgS не растворяется в разбавленной азотной кислоте.

5. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образует с солями ртути (II) осадки:

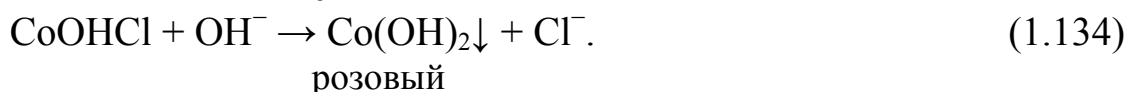
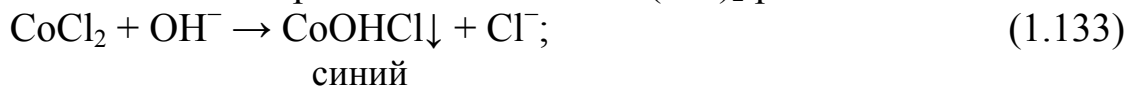


(1.132)

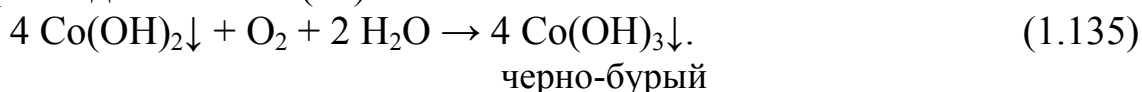
1.6.4. Аналитические реакции катионов кобальта Co^{2+}

Аквакомплексы катионов кобальта (II) окрашены в водном растворе в розовый цвет. Они имеют строение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

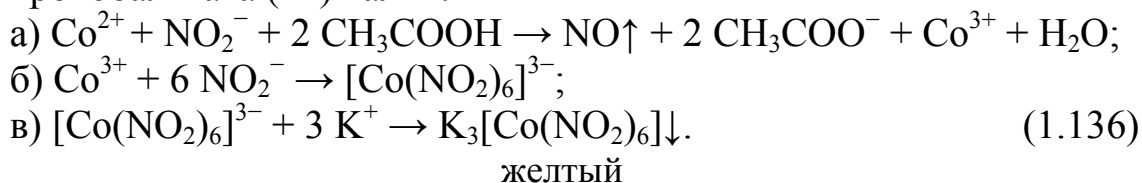
1. Катионы кобальта при взаимодействии со щелочами образуют синий осадок основной соли кобальта (II) CoOHCl , который затем переходит в осадок гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ розового цвета:



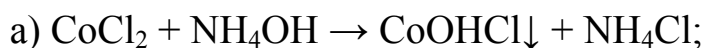
Розовый осадок гидроксида кобальта (II) постепенно приобретает черно-бурю окраску вследствие окисления его кислородом воздуха до гидроксида кобальта (III):



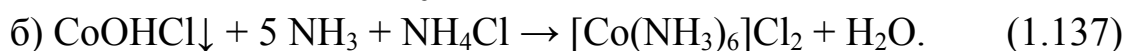
2. При взаимодействии солей кобальта (II) с нитритом калия в уксусно-кислой среде образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия:



3. При взаимодействии солей кобальта (II) с раствором аммиака вначале образуется синий осадок основной соли. Добавление избытка раствора аммиака приводит к растворению осадка и образованию аммиаката кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ желтого цвета:

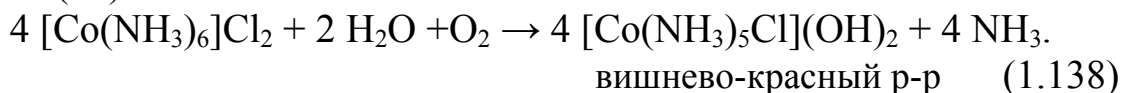


синий

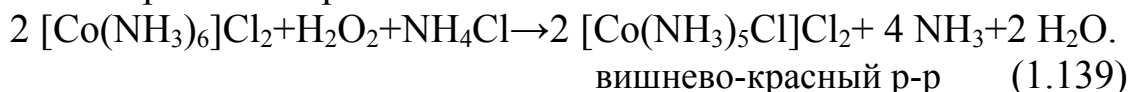


желтый p-p

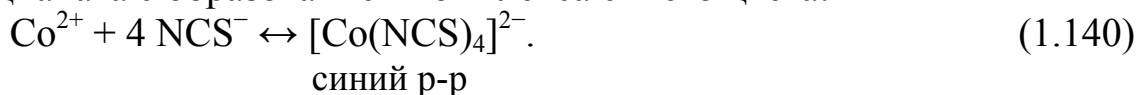
При длительном стоянии на воздухе раствор постепенно приобретает вишнево-красный цвет вследствие окисления кобальта (II) до кобальта (III):



В присутствии пероксида водорода и хлорида аммония реакция окисления протекает практически мгновенно:

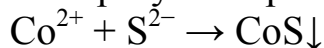


4. Катионы кобальта в слабокислой среде реагируют с анионами тиоцианата с образованием комплекса синего цвета:



Комплекс в водных растворах неустойчив, поэтому реакцию проводят с использованием растворов солей кобальта (II) и кристаллической соли KNCS (NH_4NCS). Реакции мешают катионы Fe^{3+} и Cu^{2+} .

5. Катионы кобальта (II) при взаимодействии с анионами сульфида S^{2-} образуют черный осадок сульфида кобальта:



Осадок растворим в азотной кислоте.

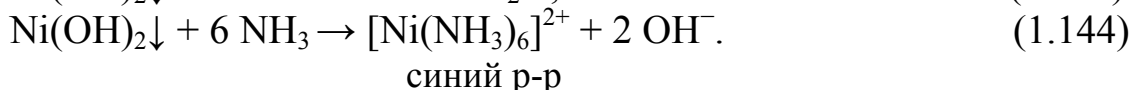
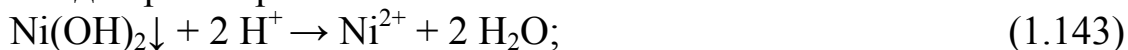
1.6.5. Аналитические реакции катионов никеля Ni^{2+}

Аквакомплексы катиона никеля (II) в водных растворах имеют состав $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и окрашены в зеленый цвет.

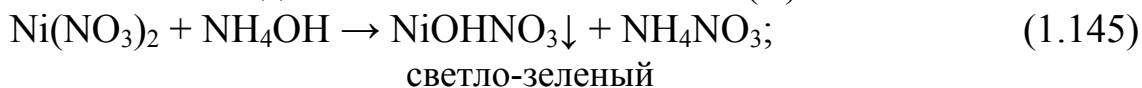
1. Катионы Ni^{2+} осаждаются щелочами из водных растворов в виде гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$ зеленого цвета:

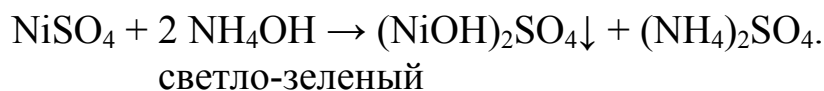


Осадок растворяется в кислотах и аммиаке:

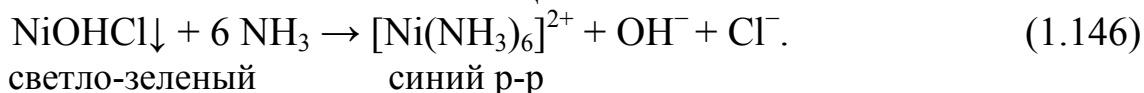


2. При взаимодействии солей никеля (II) с аммиаком выпадают светло-зеленые осадки основных солей никеля (II):

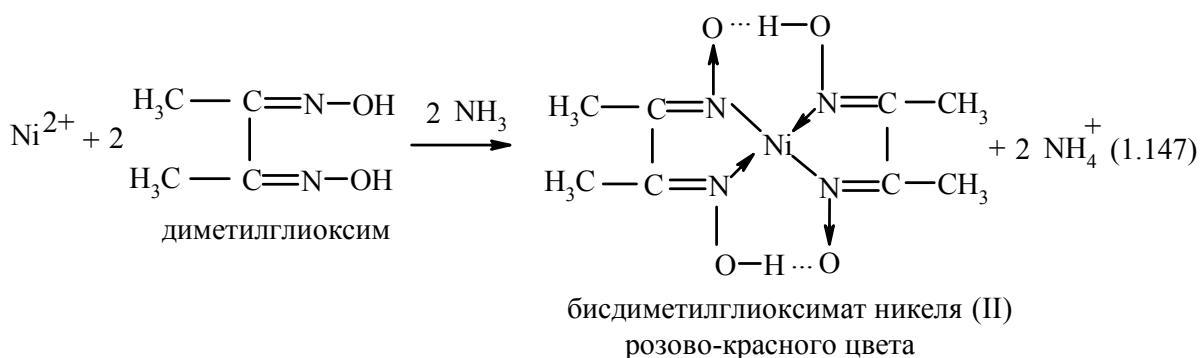




В избытке раствора аммиака основные соли никеля растворяются с образованием комплексов синего цвета:



3. Реакция с раствором диметилглиоксима (реакция Чугаева). Катионы никеля Ni^{2+} при взаимодействии с диметилглиоксимом при pH 6 – 9 образуют растворимые в воде внутрикомплексные соединения розово-красного цвета:

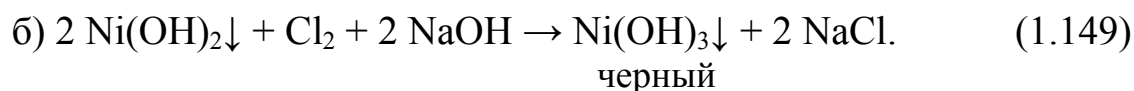
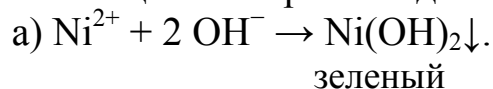


Реакцию проводят в среде аммиака. Осадок растворяется в сильных кислотах и щелочах, не растворяется в избытке аммиака. Катионы кобальта Co^{2+} не мешают реакции определения никеля (II); мешают реакции катионы: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . (Реакцию можно провести капельным методом на фильтровальной бумаге).

4. Сероводород и сульфиды при действии на растворы солей никеля (II) приводят к образованию черного осадка сульфида никеля NiS :



5. Реакция с хлорной водой в щелочной среде:



В таблице 1.10 представлены некоторые аналитические реакции катионов V группы и свойства продуктов реакций.

Таблица 1.10

Продукты некоторых аналитических реакций катионов V группы

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов				
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
NaOH, KOH	Голубовато-зеленый осадок CuOHCl .	Белый осадок Cd(OH)_2 .	Желтый осадок HgO .	Голубой осадок CoOHCl .	Зеленый осадок NiOHCl .
NH_4OH (избыток)	Синий раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Бесцветный раствор $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Бесцветный раствор $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Желтый раствор $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Сине-фиолетовый раствор $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Na_2CO_3	Голубой осадок $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Белый осадок $(\text{CdOH})_2\text{CO}_3$	Красно-бурый осадок HgCO_3 или $(\text{HgOH})_2\text{CO}_3$	Розово-фиолетовый осадок $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3$	Зеленый осадок $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$
Na_2HPO_4	Голубой осадок CuHPO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	Белый осадок CdHPO_4 , $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	Белый осадок HgHPO_4 , $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$	Фиолетовый осадок CoHPO_4 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Зеленый осадок NiHPO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, H_2S , Na_2S	Черный осадок CuS	Желтый осадок CdS	Черный осадок HgS	Черный осадок CoS	Черный осадок NiS .
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Красно-коричневый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ растворим в аммиаке.	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + H_2SO_4	Бурый осадок $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$.	-	Черный осадок $\text{HgS} + \text{Hg}$.	-	-
KNCS	-	-	-	Раствор синего цвета $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	-

1.6.6. Анализ смеси катионов V аналитической группы

Предварительные испытания. Перед проведением систематического анализа в отдельных пробах раствора открывают катионы Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} с использованием специфических реакций.

Систематический ход анализа

1. Открытие и отделение катионов Hg^{2+} и Cu^{2+} . К анализируемому раствору прибавляют серную кислоту и кристаллический тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Выпадает осадок сульфидов: HgS , Cu_2S и свободной серы. В растворе остаются катионы Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок обрабатывают при нагревании раствором азотной кислоты. HgS не растворяется, а Cu_2S переходит в раствор с одновременным окислением Cu^+ до Cu^{2+} .

Осадок HgS отделяют от раствора и обрабатывают смесью $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. Осадок растворяется, в растворе открывают катионы Hg^{2+} с помощью иодида калия.

В азотнокислом растворе, полученном после отделения HgS , открывают катионы Cu^{2+} с помощью избытка раствора аммиака или раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2. Открытие катионов Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Катионы кадмия Cd^{2+} открывают с помощью сульфида натрия или сульфида аммония – выпадает желтый осадок CdS .

Катионы кобальта Co^{2+} открывают реакциями с раствором KNCS или с помощью смеси $\text{KNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ – выпадает желтый кристаллический осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Катионы никеля Ni^{2+} открывают реакцией с диметилглиоксимом.

Систематический ход анализа смеси катионов V аналитической группы представлен в таблице 1.11.

Таблица 1.11

**Схема хода систематического анализа смеси катионов
V аналитической группы**

Раствор обрабатывают $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 при нагревании. Центрифугируют.		
Осадок 1: Cu_2S , HgS , Hg обрабатывают HNO_3 при нагревании. Центрифугируют.		Центрифугат 1: Co^{2+} обнаруживают реактивами $\text{KNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ или KNCS ; Cd^{2+} – Na_2S ; Ni^{2+} – с помощью диметилглиоксима.
Осадок 2: HgS . Растворяют в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Hg^{2+} обнаруживают с помощью раствора KI .	Центрифугат 2: Cu^{2+} . Обнаруживают с помощью раствора аммиака или раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.	

Лабораторная работа № 6

Анализ смеси катионов 6 аналитической группы

1.7. Аналитические реакции катионов VI группы

1.7.1. Аналитические реакции катионов натрия Na^+

1. Микрокристаллоскопическая реакция с уранилацетатом $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Каплю исследуемого раствора наносят на предметное стекло, упаривают. Затем помещают на это же стекло каплю раствора уранилацетата в уксусной кислоте. Выпадают зеленовато-желтые или бесцветные кристаллы уранилацетата натрия:

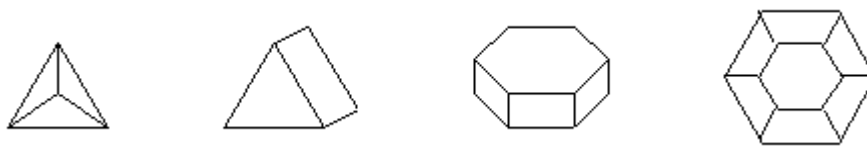
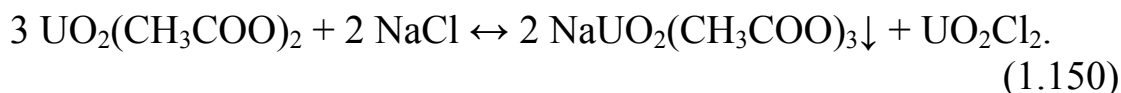
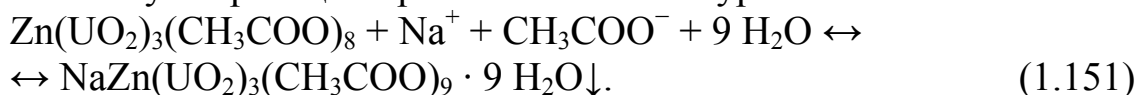


Рис. 1.3. Кристаллы уранилацетата натрия $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ под микроскопом.

Чувствительность реакции повышается в присутствии солей цинка. В данном случае реакция протекает согласно уравнению:



Данной реакции мешают катионы K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , но в том случае, если их содержание в исследуемом растворе превышает 5 мг/мл.

1.7.2. Аналитические реакции катионов калия K^+

Катионы аммония NH_4^+ мешают открытию катионов калия, поэтому их предварительно удаляют из раствора.

1. Катионы K^+ при взаимодействии с раствором $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ образуют желтый кристаллический осадок двойной соли:



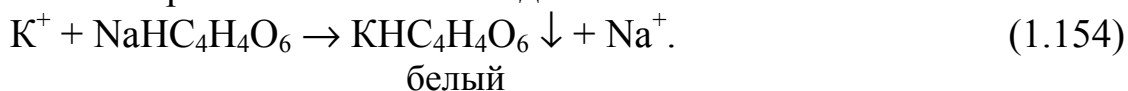
Осадок лучше выпадает из концентрированных растворов в нейтральной или слабокислой (CH_3COOH) среде. Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно.

2. Микрорислаллоскопическая реакция с гексанитрокупратом (II) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:



Рис. 1.4. Кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ под микроскопом

3. Катионы K^+ при взаимодействии с гидротартратом натрия (натрия кислого виннокислого) $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в присутствии ацетата натрия образуют малорастворимый в воде гидротартрат калия, выпадающий в виде белого кристаллического осадка:



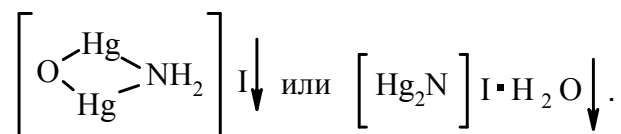
1.7.3. Аналитические реакции катионов аммония NH_4^+

1. Действие щелочей. Соли аммония в растворах щелочей разлагаются при нагревании с выделением газообразного аммиака:

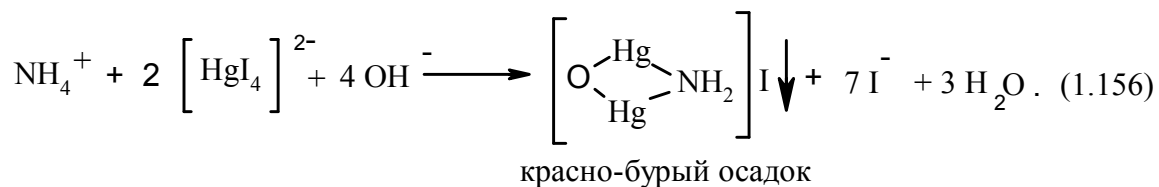


Выделяющийся аммиак обнаруживают с помощью индикаторной бумаги или по запаху.

2. Действие реактива Несслера на соли аммония. Реактив Несслера представляет собой водный раствор, содержащий соединения $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH . Катионы аммония образуют с реактивом Несслера красно-бурый осадок, состав которого описывают формулами:



Реакция протекает согласно схеме:



Реакции мешают все катионы, дающие при реакции со щелочами окрашенные осадки (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и другие), а также катионы, приводящие к разрушению реактива Несслера (Hg^{2+}).

Продукты основных аналитических реакций катионов шестой группы представлены в таблице 1.12.

Таблица 1.12

Продукты некоторых аналитических реакций катионов VI группы

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов		
	Na^+	K^+	NH_4^+
1	2	3	4
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Zn}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_8$	Зеленовато-желтые кристаллы $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ или $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	-	-
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	-	Желтый осадок $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	-
$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	-	Черные кубич. кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	Черные кубич. кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

NaOH, (нагревание) KOH	-	-	NH ₃ ↑ + H ₂ O
K ₂ [HgI ₄] + KOH (реактив Несслера)	-	-	Красно-бурый осадок $\left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \right] \text{I} \downarrow$

1.7.4. Анализ смеси катионов VI группы

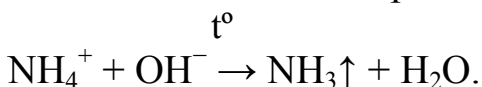
Катионы VI аналитической группы не имеют группового реагента.

1. Катионы аммония. Их открывают по выделению аммиака после прибавления к раствору щелочи и нагревания этого раствора. Пары аммиака, выделяющегося при разложении солей аммония в щелочной среде, окрашивают универсальную индикаторную бумагу в сине-зеленый цвет.

Для контроля катионы NH₄⁺ открывают отдельно в нескольких каплях исходного раствора реактивом Несслера – выпадает красно-бурый осадок.

2. Удаление катионов аммония.

Кипячение щелочных растворов солей аммония:



Нагревание проводят до отрицательной реакции на NH₃. Затем в пробе 1 открывают катионы K⁺, в пробе 2 – катионы Na⁺.

3. Открытие катионов K⁺ и Na⁺. В отдельной части раствора, полученного после удаления катионов аммония открывают катионы натрия Na⁺ микрокристаллоскопической реакцией с цинкуранилацетатом (уранилацетатом) в уксуснокислой среде

Катионы K⁺ открывают реакцией с гексанитрокобальтатом (III) натрия Na₃[Co(NO₂)₆] или гексанитрокупратом (II) натрия и свинца Na₂Pb[Cu(NO₂)₆] – в нейтральной или уксуснокислой среде.

Лабораторная работа № 7

Анализ смеси катионов 1 – 6 аналитических групп

1.8. Анализ смеси катионов с I по VI аналитическую группу

Анализ раствора без осадка. Анализируемый раствор может быть окрашенным или бесцветным. По окраске раствора можно высказать предположение о присутствии или отсутствии катионов, имеющих ха-

ракторную окраску. Если раствор прозрачный и бесцветный, то отсутствуют катионы: Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Некоторые предварительные предположения можно выдвинуть на основании измерения pH раствора. Если значение pH 2 – 4 (и раствор не содержит осадка), то в нем отсутствуют катионы Hg^{2+} , Fe^{3+} , так как в противном случае их продукты гидролиза выделялись бы в форме осадка при данных значениях pH.

Раствор делят на три части. Одну используют для предварительных испытаний, другую – для проведения систематического анализа, третью – для контроля.

1. Предварительные испытания. В отдельных порциях раствора определяют наличие катионов I – V групп действием групповых реагентов – растворами HCl, H_2SO_4 , NaOH + H_2O_2 и NH_4OH . Обычно в отдельных порциях раствора предварительно открывают и некоторые индивидуальные катионы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , катионы VI группы и другие ионы действием различных реагентов.

2. Отделение и открытие катионов I аналитической группы. Если в растворе присутствуют катионы первой аналитической группы, то их отделяют действием группового реагента – раствора HCl в виде смеси осадков хлоридов: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 белого цвета. В данной смеси затем открывают каждый из указанных катионов согласно систематическому ходу анализа смеси катионов I группы.

3. Отделение и открытие катионов II аналитической группы. Фильтрат, оставшийся после отделения от анализируемого раствора осадков хлоридов катионов I группы, обрабатывают раствором H_2SO_4 с добавлением этанола. Выпадают белые осадки сульфатов катионов II группы: CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 . Смесь центрифугируют, отделяют осадки сульфатов, фильтрат оставляют для дальнейшего исследования.

К осадку сульфатов добавляют небольшое количество водного раствора соды Na_2CO_3 , нагревают. Таким образом, осадки сульфатов переводят в карбонаты. Однократной обработки, как правило, недостаточно. Поэтому смесь после нагревания центрифугируют, отделяют центрифугат и осадок снова обрабатывают водным раствором соды. Данную операцию повторяют до отрицательной реакции на анионы сульфата в центрифугате.

Оставшийся осадок карбонатов CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 обрабатывают раствором CH_3COOH (2 моль/л) при нагревании. Осадок растворяется. В полученном растворе открывают катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} согласно ходу систематического анализа катионов II группы.

4. Предварительное открытие некоторых катионов III, IV, V аналитических групп. Раствор, оставшийся после отделения катионов I и II групп, может содержать катионы других групп.

В отдельных небольших порциях этого (или исходного) раствора можно открыть катионы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , а также катионы VI группы.

Открытие катионов железа (II) и железа (III). Катионы Fe^{2+} открывают реакцией с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в кислой среде (pH 2 – 3). Образуется темно-синий осадок "турнбулевой сини".

Катионы Fe^{3+} открывают реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (pH = 3). Образуется осадок синего цвета "берлинская лазурь".

Открытие катионов Cr^{3+} . Катионы хрома (III) открывают, окисляя их пероксидом водорода в присутствии щелочи до ионов хромата CrO_4^{2-} .

Открытие катионов Cu^{2+} . Катионы меди (II) открывают в отдельной порции раствора реакцией с концентрированным раствором аммиака. При этом образуется аммиачный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ интенсивного синего цвета. Для открытия катионов меди можно использовать также раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – выпадает красно-коричневый осадок.

Открытие катионов Mn^{2+} . Катионы марганца (II) открывают в отдельной порции раствора с помощью окисления смесью пероксида водорода и щелочи. Выпадает коричнево-черный осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Открытие катионов Co^{2+} . Катионы кобальта (II) открывают реакцией с KNCS или NH_4NCS раствор окрашивается в ярко-синий цвет вследствие образования комплекса $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Открытие катионов Ni^{2+} . Если в растворе присутствуют катионы железа (II), то катионы никеля открывают капельной реакцией с диметилглиоксимом (реакция Чугаева) в аммиачной среде на фильтровальной бумаге – появляется окрашенная розовая полоса вследствие образования комплекса никеля (II) с диметилглиоксимом.

Открытие катионов Hg^{2+} . Поверхность медной пластинки очищают с помощью азотной кислоты, затем наносят каплю раствора и протирают фильтровальной бумагой. Образуется белое зеркальное пятно вследствие появления амальгамы металлической ртути.

5. Отделение катионов III аналитической группы от катионов IV и V групп. После предварительного открытия ряда катионов в отдельных порциях раствора к нему добавляют водный раствор NaOH (2 моль/л) в избытке и H_2O_2 . Нагревают смесь на кипящей водяной бане. В этих условиях катионы III группы остаются в растворе, а катионы IV и V групп переходят в осадок (смесь гидроксидов и основных солей).

В случае присутствия в растворе катионов хрома (III) смесь продолжают нагревать до изменения цвета раствора из зеленого (Cr^{3+}) до желтого (CrO_4^{2-}). После нагревания смесь центрифугируют, осадок отделяют от центрифугата.

Осадок содержит катионы IV и V групп, а щелочной центрифугат – катионы III и VI групп. В части центрифугата открывают катионы III группы согласно систематическому ходу анализа катионов этой аналитической группы.

6. Разделение и открытие катионов IV и V аналитических групп. Полученный осадок гидроксидов, гидратированных оксидов и основных солей катионов IV и V обрабатывают при нагревании водным раствором HNO_3 (1:1) в присутствии пероксида водорода. Азотнокислый раствор нейтрализуют Na_2CO_3 до начала помутнения, прибавляют избыток концентрированного раствора аммиака, нагревают до 40 – 50 °С. При этом катионы V группы переходят в раствор в виде комплексных аммиаков состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В осадке остаются гидроксиды катионов IV группы.

Смесь центрифугируют. Центрифугат, содержащий катионы V группы, отделяют от осадка, содержащего катионы IV группы. Центрифугат и осадок анализируют отдельно.

Осадок промывают раствором аммиака (2 моль/л), водой, растворяют в HNO_3 (2 моль/л) и в полученном растворе открывают катионы IV группы согласно систематическому ходу анализа катионов этой группы.

Аммиачный центрифугат (V группа) нейтрализуют раствором серной кислоты (1 моль/л) до слабо кислой реакции и в полученном растворе открывают катионы V группы согласно систематическому ходу анализа.

7. Открытие катионов VI аналитической группы. Катионы данной группы не имеют группового реагента, их открывают дробным методом в отдельных порциях раствора, полученного после отделения катионов I и II групп.

Анализ раствора с осадком. Если анализируемая смесь представляет собой раствор с осадком, то вначале осадок отделяют от раствора центрифугированием, затем осадок и раствор анализируют отдельно.

Наличие осадка свидетельствует о возможности присутствия в нем хлоридов катионов I группы, сульфатов катионов II группы. Раствор, отделенный от осадка, анализируют так, как описано в разделе "Анализ раствора без осадка".

Осадок испытывают на растворимость в разбавленных кислотах: CH_3COOH , HCl , HNO_3 . Если он полностью растворяется, то его изучают как раствор без осадка (присоединяя его к центрифугату).

Если осадок не растворяется, то испытывают его растворимость в растворе HNO_3 (1:1), в водном 30%-м растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (или CH_3COONa). В азотной кислоте растворяется PbCl_2 , в $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – PbSO_4 .

Если осадок нерастворим во всех вышеперечисленных растворителях, то это указывает на возможное присутствие в нем хлоридов катионов I группы, сульфатов I и II групп.

Систематический анализ осадка. Отделенный от раствора осадок может содержать смесь хлоридов и сульфатов: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbCl_2 . Осадок обрабатывают кипящей дистиллированной водой. При этом PbCl_2 растворяется. Катионы свинца Pb^{2+} открывают в пробе соответствующими реакциями на данные катионы.

Смесь центрифугируют, осадок отделяют, промывают горячей водой до отрицательной реакции на катионы Pb^{2+} и прибавляют к нему концентрированный раствор аммиака. AgCl растворяется с образованием комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Если в осадке присутствовал хлорид ртути (I) Hg_2Cl_2 , то при обработке аммиаком осадок чернеет вследствие образования металлической ртути ($\text{Hg}\downarrow$).

Раствор отделяют от осадка центрифугированием и открывают в нем катионы серебра Ag^+ специфическими реакциями на него.

Осадок обрабатывают раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ до полного растворения сульфата свинца PbSO_4 . В осадке остаются сульфаты катионов II группы, которые переводят в карбонаты действием раствора Na_2CO_3 , растворяют в CH_3COOH и в полученном растворе открывают катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} характерными реакциями.

Таблица 1.13

**Схема хода систематического анализа смеси катионов
с I по VI аналитическую группу**

К исследуемому раствору добавляют смесь кислот $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, центрифугируют.			
Осадок 1: AgCl ; Hg_2Cl_2 ; PbCl_2 ; SrSO_4 ; BaSO_4 .	Центрифугат 1: катионы III - VI групп и катион Ca^{2+} . Добавляют этанол, центрифугируют.		
	Осадок 2: CaSO_4 .	Центрифугат 2: катионы III – VI групп. Добавляют $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH}$ (избыток).	Часть центрифугата 2 выпаривают, прокаливают, раствор. в дистилл. воде, центрифугируют. В растворе обнаружи-

		Центрифугат 3: K[Al(OH) ₄]; K[Cr(OH) ₄]; K ₂ [Zn(OH) ₄].	Осадок 3: гидроксиды IV – V аналитических групп. Обрабатывают HNO ₃ .	вают катионы VI гр.
			Центрифугат 4: обрабатывают р-ром соды и добавляют конц. р-р NH ₄ OH при нагревании.	
			Осадок 4: Fe(OH) ₃ ; MnO(OH) ₂ ; Mg(OH) ₂ .	Центрифугат 5: [Cu(NH ₃) ₂] ²⁺ ; [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ ; [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ ; [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ ; [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ .

1.9. Аналитическая классификация анионов по группам

При аналитической классификации анионов по группам, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра, анионы делят по данной классификации на три группы (табл. 1.14).

К I группе относят анионы, образующие малорастворимые в воде (в нейтральной или слабо – щелочной среде) соли с катионами Ba²⁺. Групповым реагентом является раствор BaCl₂. К данной группе относят анионы: SO₄²⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻.

II группа включает анионы, образующие с катионами серебра Ag⁺ малорастворимые соли. Эти соли не растворяются в разбавленных водных растворах HNO₃. Групповой реагент на катионы данной группы – раствор AgNO₃ (при pH 7). Анионы: Cl⁻, Br⁻, I⁻.

К III аналитической группе относят анионы, не образующие малорастворимых в воде солей бария и серебра. Это анионы: NO₂⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻. Групповой реагент на данную группу отсутствует.

Таблица 1.14

Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	Раствор BaCl ₂ при pH 7-8
II	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Раствор AgNO ₃ в присутствии разбавленной HNO ₃
III	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Отсутствует

Лабораторная работа № 8. Анализ смеси анионов с 1 по 3 аналитическую группу

1.10. Аналитические реакции анионов I группы

1.10.1. Аналитические реакции аниона сульфата SO_4^{2-}

Сульфат-анион является анионом сильной двухосновной кислоты H_2SO_4 ($\text{pK} = 1,94$). В водных растворах данный анион бесцветен, практически не подвергается гидролизу, обладает окислительными свойствами, которые в разбавленных растворах не проявляется.

1. Реакция с катионами бария Ba^{2+} . Анионы сульфата при взаимодействии с катионами Ba^{2+} образует белый мелкокристаллический осадок BaSO_4 :

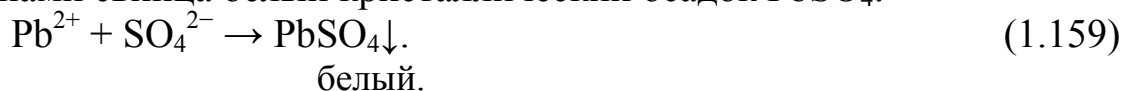


Осадок не растворяется в минеральных кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты:

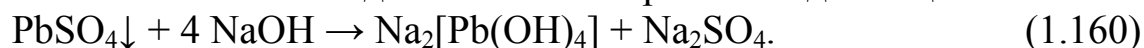


Если в растворе присутствует перманганат калия KMnO_4 , то осадок сульфата бария окрашивается в фиолетово-красный цвет за счет адсорбции анионов MnO_4^- на осадке.

2. Реакция с катионами свинца Pb^{2+} . Сульфат-ион образует с катионами свинца белый кристаллический осадок PbSO_4 :

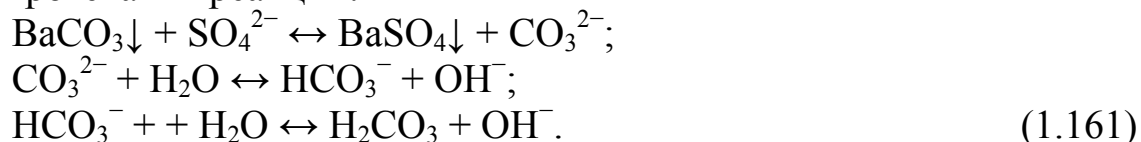


Осадок частично растворяется в минеральных кислотах, щелочах и в водных растворах ацетатов ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или CH_3COONa) с образованием комплексных соединений. Растворение осадка в щелочах:



3. Реакция с карбонатом бария.

К исследуемому раствору ($\text{pH} \approx 7$) добавляют несколько капель суспензии BaCO_3 . Смесь выпаривают на водяной бане, сухой остаток обрабатывают раствором фенолфталеина. Если в растворе присутствовали ионы SO_4^{2-} , то фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет вследствие протекания реакций:



1.10.2. Аналитические реакции аниона сульфита SO_3^{2-}

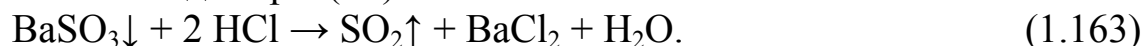
Сульфит- (SO_3^{2-}) и гидросульфит (HSO_3^-) -ионы являются анионами двухосновной нестойкой в водных растворах сернистой кислоты

($pK_1 = 1,85$; $pK_2 = 7,2$). В водных растворах анионы сульфита не окрашены, подвергаются гидролизу, являются сильными восстановителями. Средние сульфиты натрия и калия хорошо растворимы, сульфиты других металлов малорастворимые.

1. Сульфит-ионы при взаимодействии с катионами бария образуют белый кристаллический осадок $BaSO_3$:



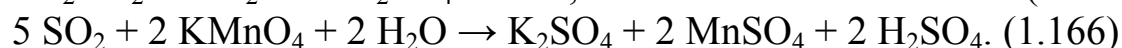
Осадок растворяется в разбавленных кислотах: HCl и HNO_3 с выделением оксида серы (IV):



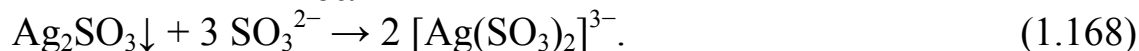
2. Реакция разложения сульфитов сильными кислотами. Все сульфиты разлагаются под действием сильных кислот с выделением газообразного оксида серы (IV):



Выделяющийся газ (SO_2) обнаруживают по характерному запаху и по обесцвечиванию водного раствора йода или перманганата калия:



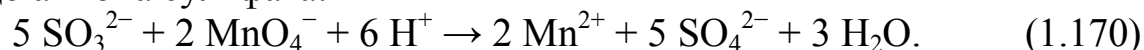
3. Реакция с нитратом серебра. Анионы сульфита образуют с раствором нитрата серебра $AgNO_3$ белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3 , растворимый в избытке реактива:



При кипячении смеси белый осадок Ag_2SO_3 темнеет вследствие образования оксида серебра:

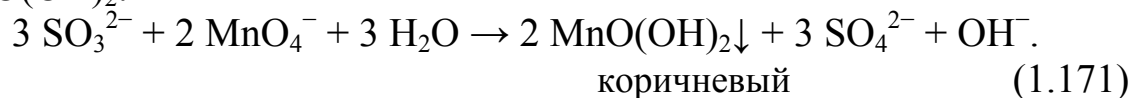


4. Реакция с перманганатом калия. Анион сульфита при взаимодействии с раствором перманганата калия $KMnO_4$ в кислой среде окисляется до аниона сульфата:

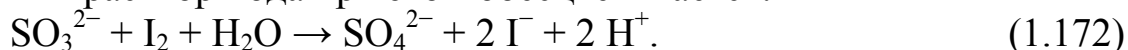


При этом фиолетовый раствор перманганата калия обесцвечивается.

В нейтральной среде сульфит-ион окисляется перманганатом калия до аниона сульфата, но при этом выпадает коричневый осадок $MnO(OH)_2$:



5. Реакция с раствором йода. Анионы сульфита в нейтральных или слабокислых растворах окисляются йодом до анионов сульфата. Желтый раствор йода при этом обесцвечивается:



Аналогично протекает реакция взаимодействия аниона сульфита с бромной водой (происходит обесцвечивание бромной воды).

1.10.3. Аналитические реакции аниона карбоната CO_3^{2-}

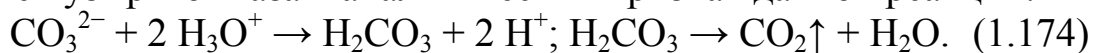
Карбонаты являются солями нестабильной угольной кислоты H_2CO_3 ($\text{pK}_1 = 6,35$; $\text{pK}_2 = 10,32$). Угольная кислота в водных растворах неустойчива и разлагается с выделением углекислого газа. Угольная кислота образует два ряда солей: средние (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты). Анионы карбоната в водных растворах не имеют цвета, не обладают окислительно-восстановительными свойствами, подвергаются гидролизу.

1. Реакция с хлоридом бария BaCl_2 . Анион карбоната при взаимодействии с катионами Ba^{2+} образует белый мелкокристаллический осадок BaCO_3 :



Осадок растворяется в кислотах: HCl , HNO_3 , CH_3COOH .

2. Реакция с минеральными кислотами. Анионы карбоната при взаимодействии с сильными кислотами образуют нестойкую угольную кислоту, разлагающуюся с выделением углекислого газа. Выделение пузырьков газа – аналитический признак данной реакции:



3. Другие реакции аниона карбоната. Данные анионы при взаимодействии с хлоридом железа (III) образуют бурый осадок основного карбоната железа FeOHCO_3 ; с нитратом серебра – желтый осадок карбоната серебра Ag_2CO_3 , растворимый в азотной кислоте и разлагающийся при нагревании:

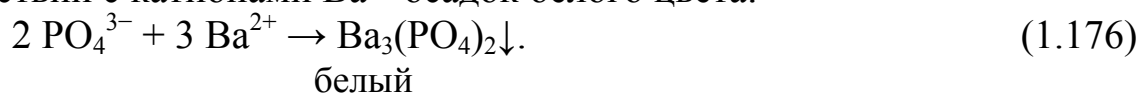


1.10.4. Аналитические реакции аниона фосфата PO_4^{3-}

Анион фосфата PO_4^{3-} – анион ортофосфорной кислоты, которая при диссоциации по первой ступени является кислотой средней силы ($\text{pK}_1 = 2,15$), при диссоциации по второй и третьей ступеням – слабой кислотой ($\text{pK}_2 = 7,21$; $\text{pK}_3 = 12,3$). Анионы ортофосфорной кислоты в растворе бесцветны, подвергаются гидролизу, не проявляют окислительно-восстановительных свойств. Ортофосфаты аммония и щелочных

металлов растворимы в воде, ортофосфаты других металлов, как правило, малорастворимые.

1. Реакция с хлоридом бария. Анион PO_4^{3-} образует при взаимодействии с катионами Ba^{2+} осадок белого цвета:



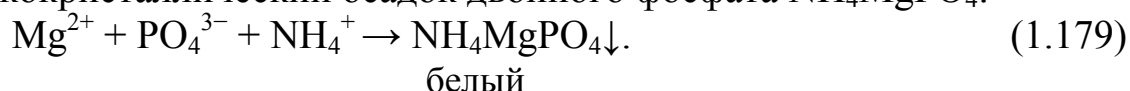
Осадок растворяется в кислотах: HCl , HNO_3 , CH_3COOH .

2. Реакция с нитратом серебра. Анионы фосфата и гидрофосфата образуют с катионами серебра в нейтральной среде желтый осадок фосфата серебра:



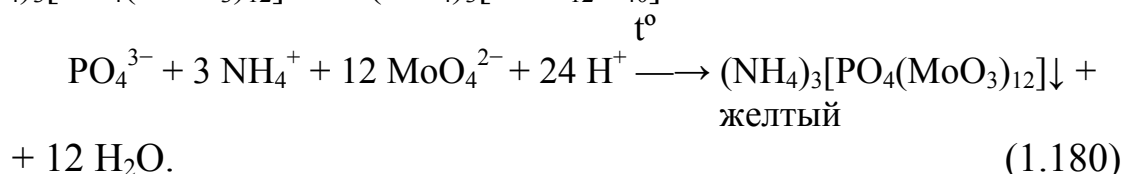
Осадок фосфата серебра растворяется в азотной кислоте и избытке раствора аммиака.

3. Реакция с магниезальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$). Анион фосфата при взаимодействии с данной смесью образует белый мелкокристаллический осадок двойного фосфата NH_4MgPO_4 :

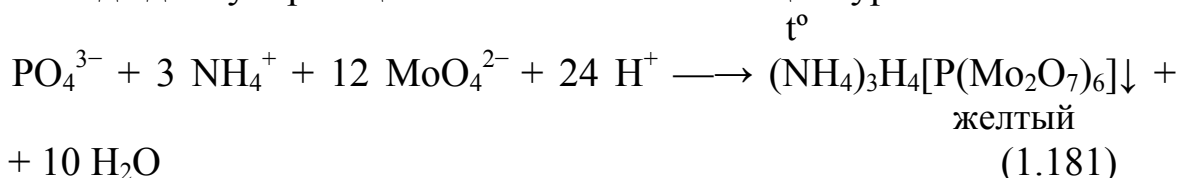


Осадок двойной соли растворим в кислотах.

4. Реакция с молибдатом аммония. Анионы фосфата взаимодействуют с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при нагревании. В результате реакции образуется желтый кристаллический осадок комплексной аммонийной соли фосформолибденовой кислоты: $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ или $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$:



Иногда данную реакцию описывают с помощью уравнения:



Испытывают растворимость осадка фосформолибдата аммония в кислотах и аммиаке.

5. Взаимодействие с солями железа (III). Растворы солей железа (III) образуют с анионами фосфата светло-желтый осадок фосфата железа (III):



Осадок не растворяется в уксусной кислоте.

Продукты основных аналитических реакций анионов первой группы представлены в таблице 1.15.

Таблица 1.15

Продукты некоторых аналитических реакций анионов I группы

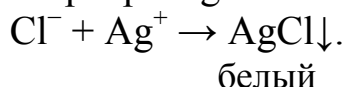
Реагенты	Продукты аналитических реакций анионов			
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
BaCl_2	Белый осадок BaSO_4 . Растворим в конц. H_2SO_4 .	Белый осадок BaSO_3 .	Белый осадок BaCO_3 .	Белый осадок $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.
	Осадки растворимы в разбавленных кислотах: HCl , HNO_3 , CH_3COOH .			
AgNO_3	Белый осадок Ag_2SO_4 .	Белый осадок Ag_2SO_3 .	Белый осадок Ag_2CO_3 .	Желтый осадок Ag_3PO_4 . Растворим в конц. NH_4OH .
	Осадки растворимы в HNO_3 .			
Конц. H_2SO_4	-	$\text{SO}_2 \uparrow$	$\text{CO}_2 \uparrow$	-
$\text{KMnO}_4 + \text{H}^+$	-	Обесцвечивание раствора: $\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-	-
$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	Обесцвечивание раствора: $2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-}$	-	-
Молибденовая жидкость: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$.	-	-	-	Желтый осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.
FeCl_3	-	-	-	Светло-желтый осадок FePO_4 .

1.11. Аналитические реакции анионов II группы

1.11.1. Аналитические реакции аниона хлорида Cl^-

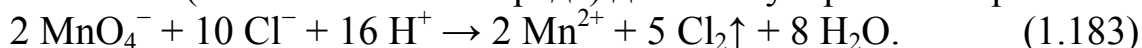
Анион Cl^- является анионом сильной одноосновной соляной кислоты HCl ; в водном растворе анион не имеет окраски, не подвергается гидролизу, обладает восстановительными свойствами. Большинство хлоридов металлов растворимы в воде.

1. Реакция с нитратом серебра. Анион хлорида образует с катионами серебра Ag^+ белый осадок хлорида серебра:



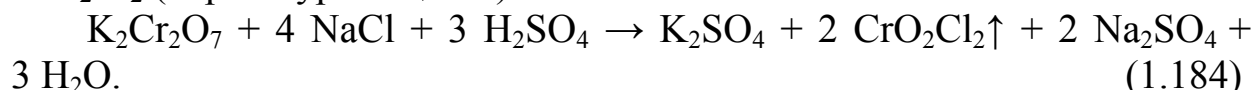
Осадок при долгом нахождении на свету темнеет вследствие образования мелкодисперсного металлического серебра. Осадок растворяется в избытке аммиака, в растворе карбоната аммония и тиосульфата натрия с образованием растворимых комплексных солей (см. разд. 1.2.1).

2. Реакция окисления. Анионы хлорида окисляются сильными окислителями (обычно в кислой среде) до молекулярного хлора:



Аналитический признак реакции – выделение пузырьков газа-хлора, который можно обнаружить визуально или по изменению цвета влажной индикаторной бумаги.

3. Реакция с бихроматом калия. Анионы хлорида образуют с бихроматом калия в кислой среде летучее соединение – хлорид хромила CrO_2Cl_2 (пары' бурого цвета):

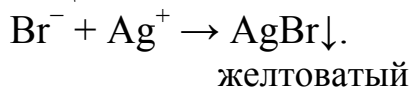


Реакция протекает лучше, если для нее использовать концентрированные растворы реагентов.

1.11.2. Аналитические реакции аниона бромиды Br^-

Анион бромиды – анион сильной одноосновной бромоводородной кислоты HBr ; в водных растворах бесцветный; не подвергается гидролизу; обладает восстановительными свойствами. Большинство бромидов металлов хорошо растворимы в воде.

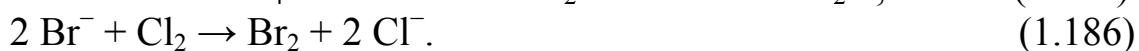
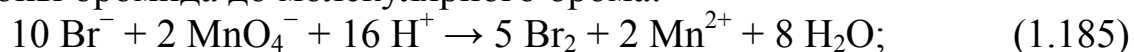
1. Реакция с нитратом серебра. Анионы бромиды при взаимодействии с катионами серебра образуют осадок бромиды серебра желтоватого цвета:



Осадок практически не растворяется в воде, в азотной кислоте, в растворе карбоната аммония; частично растворяется в концентрирован-

ном растворе аммиака; хорошо растворяется в растворе тиосульфата натрия (см. раздел 1.2.1).

2. Реакция с сильными окислителями. Сильные окислители (перманганат калия, хлорная вода и другие) в кислой среде окисляют анионы бромида до молекулярного брома:

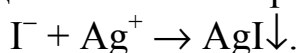


Образующийся бром можно экстрагировать из водной фазы с помощью органического растворителя, не смешивающегося с водой. Органический слой приобретает желто-бурую окраску. Проведению данной реакции мешают другие анионы-восстановители (например, SO_3^{2-}).

1.11.3. Аналитические реакции аниона иодида I^-

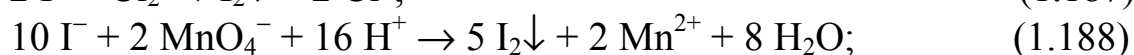
Анион иодида – анион сильной одноосновной йодоводородной кислоты HI ; в водных растворах он бесцветный, не подвергается гидролизу, обладает восстановительными свойствами. Иодиды большинства металлов хорошо растворимы в воде.

1. Реакция с нитратом серебра. Анионы иодида осаждаются с помощью катионов серебра в виде желтого осадка иодида серебра AgI :



Осадок не растворяется в воде, в азотной кислоте и растворе аммиака; растворяется в растворе тиосульфата натрия и в избытке ионов иодида (см. раздел 1.2.1).

2. Реакция с окислителями. Окислители (хлорная вода, перманганат калия, нитрит натрия) в кислой среде окисляют ионы иодида до свободного йода:



Выделяющийся во время реакции свободный йод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет или при избытке выпадает в осадок в виде черно-фиолетовых кристаллов. Молекулярный йод можно экстрагировать из водной фазы с помощью органического растворителя, который не смешивается с водой. Органический слой окрашивается при этом в фиолетовый цвет.

При избытке окислителя (например, хлорной воды) образующийся йод окисляется далее до йодноватой кислоты HIO_3 , и раствор йода обесцвечивается:



Проведению данной реакции мешают анионы сульфита.

3. Другие реакции анионов иодида. Анионы иодида с солями ртути (II) образуют осадок HgI_2 красного цвета; с солями ртути (I) образуют Hg_2I_2 – осадок зеленого цвета.

Продукты основных аналитических реакций анионов второй группы представлены в таблице 1.16.

Таблица 1.16

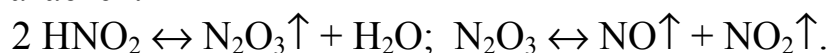
Продукты некоторых аналитических реакций анионов II группы

Реагенты	Продукты аналитических реакций анионов		
	Cl^-	Br^-	I^-
$\text{KMnO}_4 + \text{H}^+$	Обесцвечивание раствора: $\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow$.	Обесцвечивание раствора: $\text{Mn}^{2+} + \text{Br}_2$.	Обесцвечивание раствора: $\text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 \downarrow$.
AgNO_3	Белый осадок AgCl . Растворим в NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	Бледно-желтый осадок AgBr . Растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	Желтый осадок AgI . Растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в избытке анионов йодида.
	Осадки не растворимы в HNO_3 .		
Хлорная вода (Cl_2)	-	Желтый раствор брома (Br_2).	Фиолетовый раствор или черно-фиолетовый осадок йода (I_2).

1.12. Аналитические реакции анионов III группы

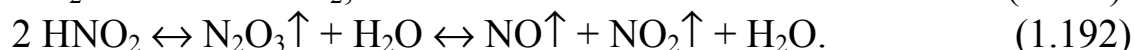
1.12.1. Аналитические реакции аниона нитрита NO_2^-

Анион нитрита является анионом слабой одноосновной азотистой кислоты (HNO_2 ; $\text{pK} = 3,29$), которая в водных растворах неустойчива и разлагается:



Нитрит-ион в растворе подвергается гидролизу, обладает окислительными и восстановительными свойствами.

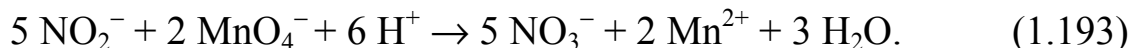
1. Реакция с сильными кислотами. Нитрит-ион под действием разбавленных сильных кислот переходит в азотистую кислоту HNO_2 , которая затем разлагается с выделением оксида азота (IV) бурого цвета.



2. Реакция с иодидом калия (нитрит-ион – окислитель). Нитрит-ион в кислой среде (HCl ; H_2SO_4 ; CH_3COOH) окисляет ионы йодида до свободного йода (см. уравнение 1.189). Выделяющийся свободный

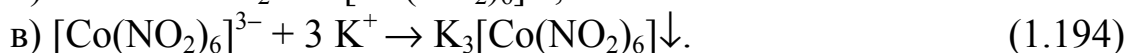
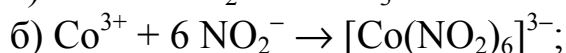
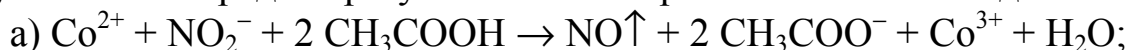
йод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет. Данной реакции мешают другие окислители.

3. Реакция с перманганатом калия (нитрит-ион – восстановитель). Нитрит-ион в сернокислой среде окисляется до нитрата, а раствор перманганата обесцвечивается:



Проведению данной реакции мешают другие анионы-восстановители (SO_3^{2-} ; I^- ; Br^-).

4. Реакция образования гексанитрокобальтата (III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. При взаимодействии солей кобальта и нитрита калия в уксуснокислой среде образуется желтый кристаллический осадок:



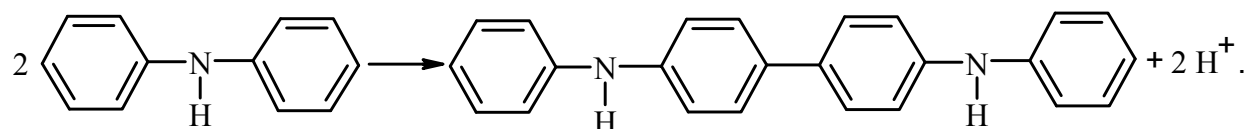
желтый

1.12.2. Аналитические реакции аниона нитрата NO_3^-

Анион нитрата NO_3^- – анион одноосновной сильной азотной кислоты HNO_3 . В водных растворах нитрат-анион бесцветный, не подвергается гидролизу. Нитраты металлов хорошо растворимы в воде.

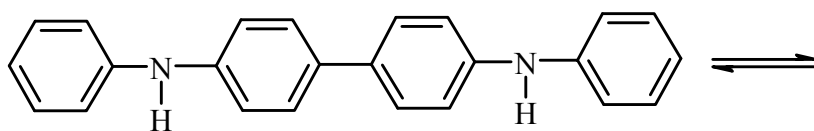
1. Реакция с дифениламином. Нитрат-анион при взаимодействии с дифениламином в присутствии концентрированной серной кислоты переводит данный органический реагент в продукт его окисления – синий дифенилдифенохинондиимин.

Вначале происходит необратимое окисление дифениламина в дифенилбензидин:

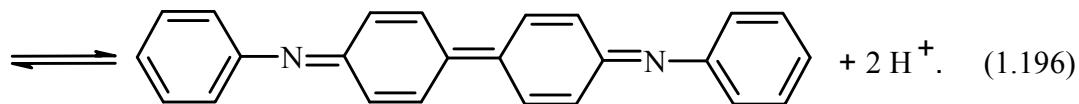


дифенилбензидин (бесцветный) (1.195)

Затем происходит обратимое окисление молекулы бензидина присутствующим окислителем (NO_3^-) до окрашенного в синий цвет дифенилдифенохинондиимина:



дифенилбензидин (бесцветный)



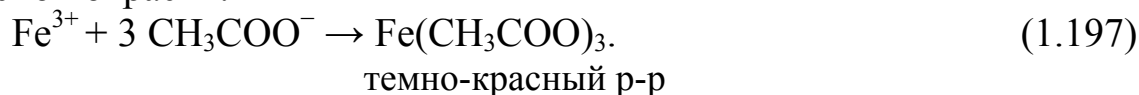
дифенилдифенохинондиимин (синий)

В результате раствор окрашивается в синий цвет. Образовавшийся синий продукт окисления далее необратимо разрушается до продуктов реакции бурого, а затем желтого цвета. Реакцию проводят в фарфоровой чашке или пробирке с минимальным объемом исследуемого раствора.

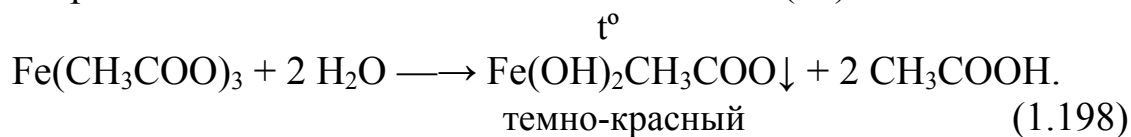
1.12.3. Аналитические реакции аниона ацетата CH_3COO^-

Ацетат-анион CH_3COO^- – анион слабой одноосновной уксусной кислоты CH_3COOH ($\text{pK} = 4,76$); в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, не обладает окислительно-восстановительными свойствами. Большинство солей-ацетатов хорошо растворимы в воде.

1. Реакция с хлоридом железа (III). Анион CH_3COO^- образует с катионами железа Fe^{3+} при $\text{pH} 5 - 8$ растворимое соединение – ацетат или оксиацетат железа (III) темно-красного цвета. В водном растворе соединение частично гидролизует; подкисление раствора кислотами (HCl , H_2SO_4) подавляет гидролиз и приводит к исчезновению темно-красной окраски.



При кипячении первоначально полученного раствора образуется темно-красный осадок основного ацетата железа (III):



Осадок выпадает только при избытке ионов ацетата в растворе. В зависимости от соотношения катионов железа (III) и анионов ацетата состав осадка может меняться и соответствовать формулам: $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{O}_3\text{CH}_3\text{COO}$; $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_6$; $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$.

Проведению данной реакции мешают анионы: CO_3^{2-} ; SO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; SCN^- ; I^- .

2. Реакция с серной кислотой. Анион ацетата в сильно кислой среде переходит в уксусную кислоту, которую можно определить по запаху или с помощью индикаторной бумаги:



Данной реакции мешают анионы NO_2^- ; SO_3^{2-} , также выделяющие в среде серной кислоты газообразные продукты с характерным резким запахом.

Продукты основных аналитических реакций анионов третьей группы представлены в таблице 1.17.

Таблица 1.17

Продукты некоторых аналитических реакций анионов III группы

Реагенты	Продукты аналитических реакций анионов		
	NO_2^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2SO_4 (конц.)	$\text{NO}_2\uparrow$	-	$\text{CH}_3\text{COOH}\uparrow$ (при нагревании)
$\text{KMnO}_4 + \text{H}^+$	Обесцвечивание р-ра: $\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^-$.	-	-
$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{I}_2\downarrow + \text{NO}\uparrow$.	-	-
Дифениламин + H_2SO_4 .	-	Синее окрашивание.	-
FeCl_3	-	-	Красно-бурый раствор: $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

1.13. Анализ смеси анионов I-III аналитических групп

Предварительные испытания.

1. **Определение pH среды.** Если $\text{pH} < 2$, то в анализируемом растворе отсутствуют анионы слабых неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде: SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^- . В кислой среде ($\text{pH} \leq 5$) также не могут существовать анионы-восстановители и анионы-окислители: I^- и NO_2^- , NO_2^- и SO_3^{2-} .

В щелочной среде могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

Если $\text{pH} > 2$, то для определения неустойчивых кислот отбирают пробу раствора, вносят разбавленную серную кислоту, нагревают смесь. Если наблюдается выделение пузырьков газа (SO_2 , CO_2 , NO_2), то в исследуемом растворе присутствуют анионы SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^- . Желто-бурый цвет газов указывает на наличие в растворе аниона нитрита NO_2^- .

2. Проба на присутствие анионов первой группы. К отдельной пробе раствора добавляют BaCl_2 при $\text{pH} = 7 - 9$. Если выпадает белый осадок, то присутствуют анионы данной группы. Осадок обрабатывают разбавленной HCl . При этом все соли бария анионов первой группы растворяются за исключением BaSO_4 . Если осадок полностью растворился, то в пробе отсутствует анион SO_4^{2-} .

3. Проба на присутствие анионов второй группы. К отдельной пробе раствора добавляют раствор нитрата серебра AgNO_3 . Если выпадает осадок солей серебра от белого до желтоватого цвета, то присутствуют анионы второй группы.

4. Проба на присутствие анионов-окислителей (NO_2^- , NO_3^-). К отдельной пробе раствора добавляют смесь $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 1$). Окислители переводят I^- в молекулярный йод I_2 . Выпадает черно-фиолетовый осадок йода.

5. Проба на присутствие анионов-восстановителей (SO_3^{2-} , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^-). К отдельной пробе раствора добавляют смесь растворов $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Если раствор обесцвечивается ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$), то присутствуют анионы-восстановители.

Дробное обнаружение анионов. Все ниже перечисленные операции проводят с отдельными пробами анализируемого раствора.

1. Открытие аниона SO_4^{2-} . Сульфат-анион обнаруживают по реакции с BaCl_2 в кислой среде. Образуется осадок сульфата бария.

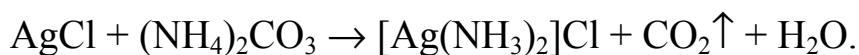
2. Открытие аниона CO_3^{2-} . Если в анализируемом растворе отсутствует SO_3^{2-} , карбонат-анион открывают по выделению углекислого газа при действии сильной кислоты.

Если в растворе присутствуют одновременно SO_3^{2-} и CO_3^{2-} , то к пробе раствора добавляют пероксид водорода и нагревают его. При этом сульфит-анион окисляется ($\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$). Затем добавляют сильную кислоту. Если выделяется углекислый газ, то в растворе присутствует анион CO_3^{2-} .

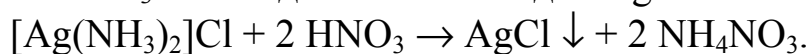
3. Открытие аниона SO_3^{2-} . Сульфит-анион открывают по обесцвечиванию раствора $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

4. Открытие аниона PO_4^{3-} . Фосфат-анион обнаруживают по выделению желтого осадка при действии смеси $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$.

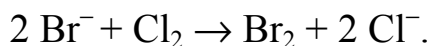
5. Открытие аниона хлорида Cl^- . К азотнокислой пробе анализируемого раствора прибавляют раствор AgNO_3 до полного выпадения осадка солей серебра различных анионов, имеющих в растворе, в том числе и хлорида серебра. Осадок смеси отделяют и обрабатывают насыщенным водным раствором карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хлорид серебра растворяется:



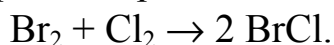
Серебряные соли остальных анионов остаются в осадке. Раствор отделяют от осадка и доказывают наличие в нем хлорид-аниона реакцией с HNO_3 – выпадает белый осадок AgCl :



6. Открытие бромид – (Br^-) и иодид– (I^-) анионов. К пробе анализируемого раствора прибавляют хлорную воду, разбавленную серную кислоту и хлороформ (экстрагент для брома или йода). Бромид-анион окисляется до свободного брома Br_2 :

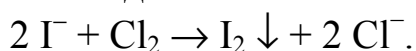


Выделившийся бром переходит в органическую фазу и окрашивает ее в желто-бурый цвет. При избытке хлорной воды бром реагирует с хлором с образованием желтого раствора BrCl :



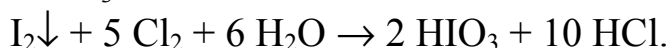
Желто-бурая окраска органической фазы меняется на светло-желтую окраску.

Для открытия анионов йодида раствор обрабатывают хлорной водой, серной кислотой и хлороформом. Анионы I^- окисляются до свободного йода:



Йод переходит в органическую фазу и окрашивает ее в фиолетовый цвет. При отсутствии хлороформа йод выпадает в осадок в виде черно-фиолетовых кристаллов.

При избытке хлорной воды I_2 окисляется до бесцветных анионов йодата IO_3^- :



Фиолетовая окраска органической фазы исчезает. При совместном присутствии Br^- и I^- в избытке хлорной воды органическая фаза становится светло-желтой вследствие образования BrCl .

7. Открытие аниона NO_2^- . Нитрит-анион открывают в отдельных пробах анализируемого раствора при действии сильных кислот – выделяется бурый газ NO_2 ; или при действии смеси $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ – образуется осадок йода I_2 .

8. Открытие аниона NO_3^- . Нитрат-анион открывают с помощью раствора дифениламина – образуется раствор ярко-синего цвета.

9. Открытие аниона CH_3COO^- . Ацетат-анион открывают в отдельной пробе раствора действием хлорида железа (III). Образуется раствор красно-бурого цвета $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

Систематический анализ смеси анионов. Для отделения анионов первой аналитической группы используют раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (или

BaCl₂), для осаждения анионов второй группы – раствор AgNO₃ + HNO₃. Анионы третьей группы не имеют группового реагента.

Сначала переводят в осадок анионы первой аналитической группы, осадок отделяют от раствора. Исследуют растворимость осадка в соляной кислоте. Если осадок не растворяется, то присутствует анион SO₄²⁻. BaSO₄ отделяют центрифугированием, в центрифугате определяют анионы: SO₃²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻.

Центрифугат после отделения солей бария анионов первой группы обрабатывают AgNO₃. В осадок выпадают анионы второй группы в виде солей серебра. Осадок отделяют от раствора. В растворе (центрифугате) – анионы третьей группы.

Анионы второй и третьей групп определяют дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

Лабораторная работа № 9. Анализ сухого вещества (катионы с I по VI аналитическую группу и анионы с I по III аналитическую группу)

Теоретическая подготовка к работе аналогична подготовке к работе № 1.

1. Внешний осмотр. Твердый анализируемый объект (сухую соль или смесь солей) осматривают, определяя его внешний вид, цвет, запах, степень измельчения (порошок, крупнозернистая или мелкозернистая смесь, сплошная масса), наличие кристаллических или аморфных фаз.

По окраске анализируемого образца иногда можно высказать предположение о наличии или отсутствии в нем тех или иных катионов. Если анализируемый объект представляет собой бесцветную прозрачную или белую массу, то это указывает на отсутствие в нем значительных количеств окрашенных катионов (Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺). Если образец окрашен, то можно предположить содержание в нем одного или нескольких указанных выше катионов.

2. Растворение в воде. Вначале проверяют растворимость в воде при комнатной температуре и (в случае необходимости) при нагревании. Для этого 2 – 3 мг анализируемого вещества вносят в пробирку, прибавляют 1 – 2 мл дистиллированной воды и перемешивают смесь некоторое время. Если вещество полностью растворилось, то большую часть вещества, отобранную для анализа, растворяют в возможно минимальном объеме дистиллированной воды и полученный раствор

анализируют далее. Небольшую часть исходной твердой пробы оставляют для проверочных тестов.

3. Открытие катионов. После растворения образца в половинном объеме раствора открывают катионы с I по VI аналитическую группу, проводя дробный или систематический их анализ методами, описанными в разделе 1.8.

4. Открытие анионов. Во второй половине раствора открывают анионы с I по III аналитическую группу, проводя их дробный или систематический анализ, описанный в разделе 1.13.

Результаты оформляют согласно приложению 2. По итогам проведенной работы делают вывод.

2. Количественный химический анализ

Задача количественного метода анализа состоит в получении информации о том, в каком количестве в анализируемом объекте содержатся элементы, ионы, радикалы, функциональные группы или отдельные химические соединения. По результатам количественного анализа рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе. Результаты определений обычно выражают в массовых долях или процентах.

Среди химических методов анализа выделяют следующие: гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный) виды анализа.

2.1. Гравиметрический анализ

Гравиметрический метод анализа основан на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы в элементном виде (в устойчивой форме данного химического элемента) или в виде соединения с точно известным составом. Данный метод анализа обладает простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, но довольно трудоемок и продолжителен.

Метод отгонки. Определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества и определяют массу отогнанного вещества (*прямой метод*) либо массу остатка (*косвенный метод*). *Прямой метод* отгонки применяют для определения содержания воды (или других жидкостей) в исследуемых образцах. *Косвенный метод* отгонки широко применяют для определения содержания летучих веществ (включая слабосвязанную или кристаллизационную воду), измеряя потерю массы анализируемого образца при его высушивании в

термостате (в сушильном шкафу) при фиксированной температуре. Для проведения анализа навеску взвешивают на аналитических весах, помещают в сухой (предварительно взвешенный) бюкс, вносят в термостат (сушильный шкаф) и выдерживают в течение примерно двух часов при заданной температуре (100 – 110°C), при которой удаляются пары слабосвязанной воды и летучих веществ. Затем бюкс переносят в эксикатор с осушителем, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах. Операцию повторяют до достижения постоянной массы бюкса. По разнице исходной и конечной массы бюкса с навеской определяют содержание летучих веществ в процентах по отношению к взятой навеске.

Лабораторная работа № 10. Определение кристаллизационной воды в хлориде бария

Цель работы: определить массовую долю воды в кристаллогидрате.

Оборудование: весы технические; весы аналитические; сушильный шкаф; тигельные щипцы; эксикатор; бюкс.

Определение кристаллизационной воды в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ основано на косвенном методе отгонки.

1. Взятие навески. Навеску соли берут массой в пределах от 1,0 до 1,5 г. Сначала соль взвешивают на кальке на технических весах. Затем на тех же весах определяют массу пустого бюкса (с крышкой). Определение массы в обоих случаях проводят с точностью до 0,1 г. Затем определяют массу пустого бюкса на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Проводят три взвешивания и по результатам вычисляют среднее значение. Навеску с кальки переносят в бюкс, закрывают его и определяют массу бюкса с навеской. В данном случае также проводят три взвешивания и по результатам вычисляют среднее значение. Данные по взвешиванию заносят в таблицу 2.1. По разнице масс бюкса с навеской и пустого бюкса вычисляют массу кристаллогидрата.

2. Высушивание. Открыв бюкс, помещают его в сушильный шкаф на 40 минут. Затем тигельными щипцами переносят бюкс в эксикатор для охлаждения. Крышку бюкса при этом не закрывают. В эксикаторе бюкс охлаждают до комнатной температуры в течение примерно 20 минут, закрывают крышкой и переносят на аналитические весы для первого взвешивания после высушивания. Данные определения массы BaCl_2 заносят в таблицу. Далее снова ставят бюкс (с открытой крышкой) в сушильный шкаф на 20 минут, повторно охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают.

Если повторное взвешивание дает такой же результат или отличается на 0,0002 г, то можно считать, что кристаллизационная вода полностью удалена. В противном случае проводят третье высушивание, охлаждение и определение массы.

Таблица 2.1

Результаты определения массы хлорида бария до и после высушивания

Определение масс	Технические весы	Аналитические весы. Взвешивания:			Масса (средняя)
		Первое	Второе	Третье	
Бюкс без навески					m_1
Бюкс с навеской	-				m_2
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	m_3
BaCl_2 (первое высушивание)	-				m_4
BaCl_2 (второе высушивание)	-				m_{4-2}
BaCl_2 (третье высушивание)	-				m_{4-3}

3. Вычисления

3.1. Теоретическое определение массовой доли воды



$$\nu = 1 \text{ моль} \qquad \nu = 2 \text{ моль}$$

$$M = 244,31 \text{ г/моль} \qquad M = 18 \text{ г/моль}$$

$$m = M \cdot \nu = 244,31 \text{ г} \qquad m = M \cdot 2 \nu = 36 \text{ г}$$

$$\omega \%_{\text{ТЕОР.}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100 \%}{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})} = \frac{36 \text{ г} \cdot 100 \%}{244,31 \text{ г}} = 14,74\%.$$

3.2. Практическое определение массовой доли воды в навеске (m_3) хлорида бария водного

Определение массы воды: $m_5 = m_3 - m_4$ (если проводилось одно высушивание); $m_5 = m_2 - m_{4-2}$ (если проводилось два высушивания); $m_5 = m_3 - m_{4-3}$ (если проводилось три высушивания).

Определение массы навески: $m_3 = m_2 - m_1$.

$$\omega \%_{\text{ПРАКТ.}} = \frac{m_5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100 \%}{m_3(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})}.$$

3.3. Проверка точности определения

$$\text{Абсолютная ошибка: } \Delta \omega \% = \omega \%_{\text{ПРАКТ.}} - \omega \%_{\text{ТЕОР.}}$$

Относительная ошибка:

$$A.O. \cdot 100 \%$$

$$O.O. = \frac{A.O.}{\omega \%_{\text{ТЕОР}}}.$$

Вывод:

Работу принял:

Метод осаждения. Сущность метода осаждения состоит в следующем. Определяемый компонент раствора вступает в химическую реакцию с прибавляемым реагентом – осадителем, образуя малорастворимый продукт – осадок, который отделяют, промывают, высушивают (при необходимости прокаливают) и взвешивают на аналитических весах. Примером может служить определение анионов сульфата или катионов бария в форме сульфата бария BaSO_4 .

Лабораторная работа № 11

Определение массовой доли иона бария в его солях в виде сульфата бария

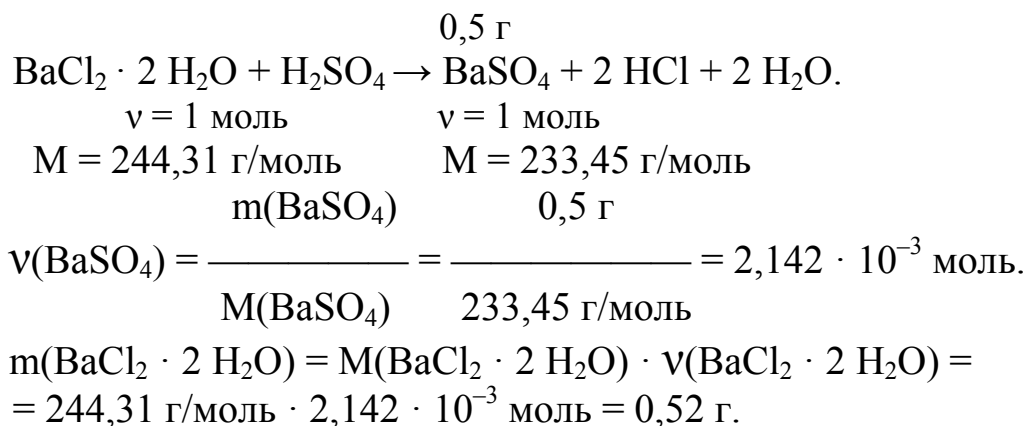
Цель работы: определить содержание массовой доли, массы иона в веществе.

Оборудование: технические и аналитические весы; сушильный шкаф; эксикатор; тигельные щипцы; бюкс; беззольный фильтр; муфельная печь; воронки для фильтрования; фарфоровый тигель; спиртовка; химические стаканы; промывалка; штатив с кольцом.

Работа относится к методам осаждения.

Методика работы

1. Расчет навески вещества. Поскольку сульфат бария – кристаллическое вещество, то его навеска должна быть около 0,5 г. Расчет исходной навески хлорида бария проводится согласно стехиометрическому уравнению реакции:



2. Взятие навески вещества. Точное определение навески хлорида бария проводят на технических, а затем на аналитических весах аналогично работе № 10, заполняя таблицу 2.2.

Таблица 2.2

Определение массы хлорида и сульфата бария

Определение масс	Технические весы	Аналитические весы. Взвешивания:			Масса (средняя)
		Первое	Второе	Третье	
Бюкс без навески					m_1
Бюкс с навеской	-				m_2
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	m_3
Тигель без вещества					m_4
Тигель с веществом (первое прокаливание)	-				m_5
Тигель с веществом (второе прокаливание)	-				m_{5-2}
Тигель с веществом (третье прокаливание)	-				m_{5-3}
BaSO_4	-	-	-	-	m_6

3. Растворение в воде. Навеску хлорида бария после взвешивания переносят из бюкса в стакан. Бюкс ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды (около 5 мл) и выливают в стакан, куда перенесли навеску. Воды добавляют столько, чтобы общий объем жидкости в стакане был 50 – 80 мл. Навеску растворяют при перемешивании с помощью стеклянной палочки (палочку из стакана не вынимают).

4. Расчет количества осадителя и осаждение. Осадок сульфата бария получают при обработке раствора хлорида бария серной кислотой, концентрация которой составляет 1 моль/л. Для полноты осаждения кислоту берут с избытком (коэффициент избытка 1,25). Согласно уравнению реакции, для осаждения 1 моль хлорида бария требуется 1 моль серной кислоты. Следовательно, объем серной кислоты (в мл) рассчитывается таким образом:

$$v(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})}; \quad v(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = v(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000 \cdot K}{C_M(\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

где: $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярная концентрация раствора серной кислоты (равная 1 моль/л); 1000 множитель для перевода объема раствора из литров в мл; K – коэффициент избытка, равный 1,25.

С учетом концентрации раствора H_2SO_4 , множителя 1000 и коэффициента (K) указанную выше формулу можно преобразовать следующим образом:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot 1,25}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})}.$$

Рассчитанный объем осадителя отмеряют мерной пипеткой и выливают в другой стакан. В него добавляют 2 мл раствора азотной кислоты концентрацией 2 моль/л для лучшего образования осадка сульфата бария, а также 3 – 4 капли раствора пикриновой кислоты для полного созревания осадка.

Стаканы – первый с раствором хлорида бария и второй с кислотами – нагревают на электрической плитке, не допуская кипения. Далее смесь кислот приливают по стеклянной палочке к раствору хлорида бария, оставив несколько капель кислоты для пробы на полноту осаждения. Кислоты приливают по частям до полного осаждения, чтобы осадок был крупнокристаллическим. Смесь перемешивают в течение 2 – 3 мин, после чего кипятят при постоянном перемешивании в течение 1 мин. При соблюдении всех указанных правил осадок осядет на дно стакана, а жидкость над ним станет прозрачной.

5. Проба на полноту осаждения. Каплю прозрачной жидкости над осадком забирают пипеткой (или стеклянной палочкой) и переносят на предметное стекло с раствором осадителя. Если появляется муть, следует добавить осадителя в стакан со смесью, повторив все операции осаждения и вновь проверить на полноту осаждения. Если помутнения раствора не происходит, значит, осаждение прошло полностью.

6. Фильтрование и промывание осадка на фильтре. Чистую воронку вставляют в кольцо штатива и помещают в нее сухой беззольный фильтр (масса золы в одном фильтре $6,0 \cdot 10^{-6}$ г). Подгоняют фильтр по воронке и смачивают его дистиллированной водой, прижимая стеклянной палочкой бумагу к стенке воронки. Под воронку ставят стакан для сбора промывной жидкости.

Фильтруют горячий раствор, сливая по палочке сначала жидкость. Затем оставшийся осадок смывают из стакана небольшими порциями

воды 4 – 5 раз. Промывные воды в стакане под воронкой не накапливаются. Стекланную палочку промывают над осадком с помощью промывалки. Осадок на фильтре промывают еще раз, после чего делают пробу на полноту промывания.

7. Проба на полноту промывания. Для проведения пробы последнюю каплю промывной жидкости с конца воронки помещают на предметное стекло и наносят на него каплю раствора нитрата серебра. Если отмывание осадка полное, то реакция на анион хлора будет отрицательной, т.е. капля раствора останется прозрачной. При появлении мути промывание повторяют.

8. Высушивание осадка. Высушивание осадка проводят в сушильном шкафу, не вынимая фильтр из воронки.

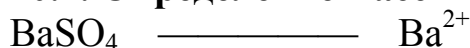
9. Прокаливание осадка (получение весовой формы). Фильтр с высушенным осадком вынимают из воронки и свертывают в виде треугольного пакета, внутри которого находится сульфат бария. Пакет помещают в тигель (массу тигля предварительно определяют на технических и аналитических весах). Затем тигель устанавливают на кольцо металлического штатива и сжигают фильтр в пламени спиртовки в вытяжном шкафу. После прекращения выделения дыма тигель переносят с помощью “ухвата” в муфельную печь. Прокаливание проводят в течение 20 мин до полного побеления и исчезновения на стенках тигля темного налета угля. Прокаливают осадок при температуре 700°C до постоянной массы (m_5). Взвешивание тигля производят только после охлаждения его в эксикаторе. Если разница в массе тигля с веществом после первого и второго прокаливания не превышает 0,004 г, то считают, что он прокален до постоянной массы. В противном случае проводят второе и третье прокаливания по 10 мин, пока масса (m_{5-2} и m_{5-3} , соответственно) не будет постоянной.

10. Вычисления

10.1. Теоретическое определение массовой доли иона бария $\omega\%$ (Ba^{2+}) в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$$\omega\%(\text{Ba}^{2+})_{\text{ТЕОР.}} = \frac{A_r(\text{Ba}^{2+}) \cdot 100\%}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})} = \frac{137,31 \text{ г/моль} \cdot 100\%}{244,31 \text{ г/моль}} = 56,20\%.$$

10.2. Определение массы иона бария в сульфате бария



$$v = 1 \text{ моль}$$

$$M = 233,45 \text{ г/моль}$$

$$m = M \cdot v = 233,45 \text{ г}$$

$$v = 1 \text{ моль}$$

$$M = 137,31 \text{ г/моль}$$

$$m = M \cdot v = 137,31 \text{ г}$$

Определение количества вещества $\nu(\text{BaSO}_4)$ в массе сульфата бария (m_6) по результатам прокаливания и взвешивания тигля. Если проводилось одно прокаливание тигля, то масса сульфата бария определяется следующим образом: $m_6 = m_5 - m_4$; после двух прокаливаний $m_6 = m_{5-2} - m_4$; после трех прокаливаний $m_6 = m_{5-3} - m_4$.

$$\nu(\text{BaSO}_4) = \frac{m_6(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)}.$$

Определение массы иона бария проводят следующим образом. Согласно формуле сульфата бария $\nu(\text{Ba}^{2+}) = \nu(\text{BaSO}_4)$.

$$m(\text{Ba}^{2+}) = M(\text{Ba}^{2+}) \cdot \nu(\text{Ba}^{2+}) = 137,31 \cdot \nu(\text{Ba}^{2+}).$$

10.3. Расчет $\omega\%$ (Ba^{2+}) во взятой навеске

Масса навески хлорида бария вычисляется следующим образом: $m_3 = m_2 - m_1$.

$$\omega\% (\text{Ba}^{2+})_{\text{ПРАКТ.}} = \frac{m(\text{Ba}^{2+}) \cdot 100\%}{m_3(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})}.$$

10.4. Проверка точности определения

Абсолютная ошибка: $\text{А.О.} = \omega\%_{\text{ПРАКТ.}} - \omega\%_{\text{ТЕОР.}}$

Относительная ошибка:

$$\text{О.О.} = \frac{\text{А.О.} \cdot 100\%}{\omega\%_{\text{ТЕОР.}}}.$$

Вывод:

Работу принял:

2.2. Титриметрический анализ

2.2.1. Основные понятия титриметрического анализа

Титриметрический (объемный) анализ – метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом. Это анализ, основанный на титровании. Преимущество титриметрического метода анализа перед гравиметрическим состоит в скорости определений. Точность при этом приближается к точности гравиметрического анализа.

2.2.2. Способы выражения концентрации растворов

1. Массовая доля растворенного вещества – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega \% (\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где: m – масса вещества в г; $\omega \%$ – безразмерная величина (доли единицы или проценты).

$$m(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{р-ра}) \cdot \omega\%}{100\%}; \quad m(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{в-ва}) \cdot 100\%}{\omega\%}.$$

2. Молярная концентрация – отношение количества растворенного вещества (в молях) к объему раствора:

$$C_M = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})} = \frac{V(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})}, \text{ моль/л}, \quad (2.2)$$

где: $M(\text{в-ва})$ – молярная масса вещества в г/моль; $V(\text{р-ра})$ – объем раствора в л; $V(\text{в-ва})$ – количество вещества в моль. Единицы измерения молярной концентрации – моль/л.

$$m(\text{в-ва}) = M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра}) \cdot C_M, \quad V(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot C_M}.$$

3. Молярная концентрация эквивалента (нормальность раствора) – отношение количества вещества эквивалента к объему раствора. Для расчета молярной массы вещества эквивалента – $M_{(1/Z)}$ (или просто эквивалента, Э) необходимо молярную массу вещества разделить на число эквивалентности, равное сумме зарядов катионов в веществе:

$$M_{(1/Z)} = \frac{M(\text{в-ва})}{\sum Z(\text{kat})}, \quad (2.3)$$

где: $\sum Z(\text{kat})$ – сумма зарядов катионов в веществе. Для обозначения молярной концентрации эквивалента используют символы: $C_{(1/Z)}$ или C_N , единицы измерения – моль-экв/л.

$$C_{(1/Z)} = \frac{m(\text{в-ва})}{M_{(1/Z)} \cdot V(\text{р-ра})}; \quad (2.4)$$

$$m(\text{в-ва}) = C_{(1/Z)} \cdot M_{(1/Z)} \cdot V(\text{р-ра}); \quad V(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{в-ва})}{C_{(1/Z)} \cdot M_{(1/Z)}}.$$

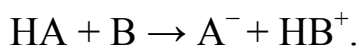
4. Титр $T(A)$ растворенного вещества A – это масса растворенного вещества A , содержащаяся в одном миллилитре раствора:

$$T(A) = \frac{m(A)}{V(A)} = \frac{C_{(1/Z)}(A) \cdot M_{(1/Z)}(A)}{1000}; \quad (2.5)$$

где: $m(A)$ – масса вещества A в граммах; $C_{(1/Z)}(A)$ – молярная концентрация эквивалента вещества A , моль-экв/л; $M_{(1/Z)}(A)$ – молярная масса эквивалента вещества A , г/моль; $V(A)$ – объем раствора A , л. Титр измеряется в г/мл. Иногда вместо понятия «титр» используют понятие «плотность» (ρ).

2.2.3. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

Кислотно-основное титрование – это метод определения кислот, оснований, солей (растворы которых подвержены гидролизу, а также кислых и основных), основанный на реакции взаимодействия между протолитами – кислотой HA и основанием B :



В водных растворах – это реакция нейтрализации:



поэтому метод кислотно-основного титрования называют также **методом нейтрализации**.

Титрантами метода являются растворы сильных кислот и оснований: HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH . Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому концентрацию титрантов устанавливают стандартизацией их растворов. В качестве первичных стандартов чаще всего используют буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, безводный карбонат натрия Na_2CO_3 , дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$.

Лабораторная работа № 12. Определение молярной концентрации раствора соляной кислоты по стандартному раствору буры

Методика проведения работы.

1. Расчет и взятие навески тетрабората натрия (буры) $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Стандартный раствор буры готовят в мерной колбе. Расчет навески проводят согласно формуле:

$$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O) = M(Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O) \cdot V_K \cdot C_M,$$

где: $m(Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O)$ – масса навески буры, г; V_K – объем мерной колбы, л; $M(Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O)$ – молярная масса буры, г/моль; C_M – молярная концентрация требуемого раствора буры, моль/л.

Для работы необходимо приготовить 0,1 л раствора буры концен-
трацией 0,05 моль/л. Навеска буры будет составлять величину:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = 381,40 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot 0,05 \text{ моль/л} = 1,9 \text{ г}.$$

Рассчитанную массу буры взвешивают в бюксе сначала на техни-
ческих весах, а затем на аналитических с точностью до четвертого зна-
ка после запятой. Методика взятия навески подробно описана в лабора-
торной работе № 10. При взятии навески буры результаты заносят в
таблицу 2.3.

Таблица 2.3

Результаты определения массы навески буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Определение масс	Технические весы	Аналитические весы. Взвешивания:			Масса (средняя)
		Первое	Второе	Третье	
Бюкс без на- вески					m_1
Бюкс с навес- кой	-				m_2
$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$					m

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = m_2 - m_1.$$

2. Приготовление стандартного раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Мерную колбу объемом 100 мл моют, ополаскивают дистилли-
рованной водой. Навеску полностью переносят через сухую воронку в
мерную колбу, в которую предварительно наливают воды на 1/3 объ-
ема колбы. Остатки соли из бюкса и со стенок воронки тщательно
смывают водой в эту же колбу. Содержимое колбы перемешивают до
полного растворения соли. После этого раствор доводят до метки дис-
тиллированной водой. Отсчет ведут по нижнему мениску. Колбу за-
крывают пробкой, этикируют (наносят на колбу этикетку).

3. Расчет концентрации раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

По взятой навеске рассчитывают титр раствора, пользуясь форму-
лой:

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})}{V(p-pa)}, \text{ г/мл.}$$

По титру раствора определяют молярную концентрацию:

$$C_M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{381,40}, \text{ моль/л.}$$

4. Приготовление рабочего раствора соляной кислоты. Соляная кислота – летучая, точной концентрацией не обладает. Точную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают по стандартному раствору буры, но сначала готовят раствор HCl с приблизительной концентрацией. Для этого используют раствор концентрированной HCl, имеющийся в лаборатории. При этом используют следующие расчеты:

$$V_2(\text{HCl}) = \frac{M(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) \cdot C_M(\text{HCl})}{1000 \cdot \omega(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{HCl})},$$

где: $V_2(\text{HCl})$ – исходный объем концентрированной соляной кислоты, имеющейся в лаборатории (мл); $V_1(\text{HCl})$ – объем раствора кислоты, который нужно приготовить (мл); $M(\text{HCl})$ – молярная масса кислоты (г/моль); $C_M(\text{HCl})$ – молярная концентрация раствора кислоты, который нужно приготовить (моль/л); $\rho(\text{HCl})$ – плотность исходного раствора кислоты (г/мл); $\omega(\text{HCl})$ – массовая доля концентрированного раствора соляной кислоты, определяемая по справочнику и переведенная из процентов в доли единицы.

Определение плотности исходной концентрированной кислоты проводят следующим образом. В цилиндр наливают концентрированную кислоту с соблюдением всех мер техники безопасности. Опускают в цилиндр ареометр и замеряют плотность (г/мл). Зная плотность кислоты, определяют ее массовую долю по справочнику. После этого приступают к приготовлению раствора.

Пример. Приготовить 250 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л из кислоты, имеющейся в лаборатории. Допустим, что при замере плотности ареометр показал величину, равную 1,17 г/мл, которой соответствует $\omega = 34,18 \% = 0,3418$ (определяют по справочнику). Тогда $V_2(\text{HCl})$ вычисляют согласно приведенной выше формуле:

$$V_2(\text{HCl}) = \frac{36,51 \cdot 250 \cdot 0,1}{1000 \cdot 0,3418 \cdot 1,17} = 2,28 \text{ (мл)}.$$

Склянку для рабочего раствора емкостью 0,25 л (можно использовать склянку емкостью 0,5 л) тщательно моют. В мерный цилиндр наливают 250 мл водопроводной воды и выливают ее в склянку для кислоты. На склянке карандашом по стеклу ставят отметку 250 мл. Склянку ополаскивают дистиллированной водой, затем заполняют ее дистиллированной водой на 1/2 объема и вливают отмеренное количество концентрированной соляной кислоты. Затем раствор доводят до

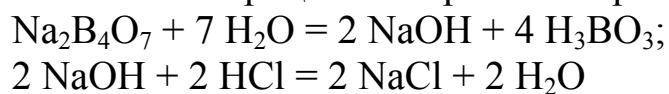
метки дистиллированной водой. Слянку закрывают пробкой, перемешивают, этикируют, указав свой рабочий номер и формулу вещества.

Чтобы приготовленный раствор HCl стал рабочим (стандартизованным), с помощью которого можно определять концентрации исследуемых растворов щелочей, необходимо установить точную концентрацию и титр раствора HCl.

5. Установка молярной концентрации раствора соляной кислоты по стандартному раствору буры. Водный раствор буры подвергается гидролизу:



В результате гидролиза раствор имеет щелочную среду. Раствор буры титруют раствором соляной кислоты как сильное основание сильной кислотой. В процессе титрования протекает реакция:



$$v = 1 \text{ моль } v = 2 \text{ моль}$$

Из уравнения видно, что 1 моль буры взаимодействует с 2 моль соляной кислоты (на титрование 2 моль HCl требуется 1 моль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Поскольку наиболее целесообразно проводить титрование в объемах 1:1, то бура должна иметь, соответственно, концентрацию в 2 раза меньше, чем соляная кислота. Именно такое соотношение и отражено в приведенных выше расчетах, т.е. $C_M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = 0,05 \text{ моль/л}$; $C_M(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$.

В точке эквивалентности раствор должен иметь нейтральную среду, но так как в результате реакции образуется борная кислота, величина pH в точке эквивалентности будет ниже 7 ($\text{pH} \approx 5$). Для титрования используют индикатор метилоранж.

6. Методика титрования. Чисто вымытую и ополоснутую раствором буры бюретку наполняют этим раствором выше нулевого деления. Удаляют воздух из кончика бюретки и устанавливают уровень жидкости на нулевом делении (отсчет по нижнему мениску).

Пипеткой отмеряют в три конические колбы по 10 мл HCl. В каждую колбу добавляют по 1 капле индикатора метилоранжа (раствор кислоты окрашивается при этом в красный цвет).

Соляную кислоту титруют раствором буры, прибавляя последний по каплям до момента смены красной окраски раствора на желтую от одной лишней капли раствора буры, при этом фиксируя предыдущий объем. Результаты титрования заносят в таблицу (2.4).

Таблица 2.4

Результаты титрования раствора HCl раствором буры

Объем раствора определяемого вещества (HCl) в колбе, мл	Объем стандартного раствора буры в бюретке, мл	Индикатор (мети-лоранж)
10,0		1 капля
10,0		1 капля
10,0		1 капля
Ср. значение: 10,0	Ср. значение:	1 капля

Расчет концентрации и титра раствора соляной кислоты:

$$C_M(\text{HCl}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 2 C_M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})}, \text{ моль/л;}$$

$$\rho(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) = \frac{C_M(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл.}$$

Вывод: рабочий (стандартизованный) раствор соляной кислоты имеет концентрацию: $C_M(\text{HCl}) = \dots$; $T(\text{HCl}) = \rho(\text{HCl}) \dots$

Работу принял:

Лабораторная работа № 13. Определение молярной концентрации раствора щелочи по раствору кислоты. Контрольные задачи № 1, 2

Работа относится к объемным методам анализа.

Методика проведения работы.

1. Приготовление рабочего раствора щелочи. Растворы щелочей готовят из кристаллических веществ. Кристаллические вещества щелочей поглощают из воздуха пары воды, углекислый газ и другие вещества, поэтому содержат примеси. Вследствие этого состав вещества не полностью соответствует его формуле. Сначала готовят раствор щелочи с приблизительной концентрацией, а затем с помощью раствора соляной кислоты устанавливают точную концентрацию и титр рабочего раствора щелочи.

Приблизительную навеску щелочи (KOH) рассчитывают по формуле:

$$m(\text{KOH}) = C_M(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V_K \cdot 1,25,$$

где: $m(\text{KOH})$ – масса навески щелочи, г; $C_M(\text{KOH})$ – молярная концентрация раствора щелочи, которую надо приготовить, моль/л; $M(\text{KOH})$ – молярная масса щелочи, г/моль; V_K – объем рабочего раствора щелочи

(объем колбы), необходимый для работы, л; 1,25 – коэффициент пересчета, учитывающий наличие примесей в щелочи.

Пример. Приготовить рабочий раствор щелочи КОН объемом 0,25 л, с концентрацией 0,1 моль/л. Приблизительная навеска щелочи калия равна:

$$m(\text{KOH}) = 0,250 \cdot 0,1 \cdot 56,0 \cdot 1,25 = 1,75 \text{ г.}$$

Склянку для рабочего раствора щелочи емкостью 0,25 л (можно использовать склянку емкостью 0,5 л) тщательно моют. В мерный цилиндр наливают 250 мл водопроводной воды и выливают ее в склянку. На склянке карандашом по стеклу ставят отметку 250 мл. Склянку ополаскивают дистиллированной водой, затем заполняют ее дистиллированной водой на 1/2 объема и вносят рассчитанную и взвешенную на технических весах массу вещества КОН, перемешивают до полного растворения. Затем раствор доводят до метки дистиллированной водой. Склянку закрывают пробкой, этикируют, указав свой рабочий номер и формулу вещества.

Чтобы приготовленный раствор щелочи стал рабочим (стандартизованным), с помощью которого можно определять концентрации исследуемых кислых растворов, необходимо установить концентрацию и титр рабочего раствора щелочи.

2. Установка концентрации раствора щелочи по титрованному раствору соляной кислоты. Концентрацию и титр раствора щелочи можно установить, пользуясь рабочим раствором HCl (см. лаб. работу № 12, п. 6). При титровании протекает реакция нейтрализации. В точке эквивалентности раствор имеет нейтральную среду ($\text{pH} = 7$). В качестве индикатора применяют фенолфталеин.

В бюретку, дважды ополоснутую рабочим раствором кислоты, наливают раствор HCl. Из кончика бюретки удаляют воздух. Раствор кислоты в бюретке доводят до нулевой точки. В три конические колбы наливают пипеткой (предварительно ополоснутой раствором щелочи) по 10 мл раствора щелочи. В каждую колбу добавляют по 1 капле раствора фенолфталеина. Титруют раствор щелочи в каждой колбе раствором кислоты до исчезновения окраски от одной лишней капли кислоты. Результаты титрования заносят в таблицу 2.7. Определяют среднее значение объема раствора кислоты, пошедшее на титрование раствора щелочи. Производят расчеты молярной концентрации и титра раствора щелочи.

Таблица 2.5

Результаты титрования раствора щелочи раствором HCl

Объем раствора определяемого вещества (KOH) в колбе, мл	Объем рабочего раствора HCl в бюретке, мл	Индикатор (фенолфталеин)
10,0		1 капля
10,0		1 капля
10,0		1 капля
Ср. значение: 10,0	Ср. значение:	1 капля

Расчет концентрации и титра раствора щелочи:

$$C_M(\text{KOH}) = \frac{V(\text{HCl}) \cdot C_M(\text{HCl})}{V(\text{KOH})}, \text{ моль/л; } T(\text{KOH}) = \frac{C_M(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{1000}, \text{ г/мл.}$$

Вывод: рабочий (стандартизованный) раствор щелочи KOH имеет концентрацию: $C_M(\text{KOH}) = \dots$; $T(\text{KOH}) = \rho(\text{KOH}) \dots$

Работу принял:

Контрольная задача № 1**“Определение концентрации раствора соляной кислоты”**

Концентрацию кислоты определяют путем титрования ее рабочим раствором щелочи (KOH) с известной молярной концентрацией. Индикатор – фенолфталеин. Среда в точке эквивалентности – нейтральная.

Полученный раствор кислоты с неизвестной концентрацией тщательно перемешивают. Пипеткой, ополоснутой этим раствором, отбирают по 10 мл раствора в три конические колбы, в каждую из них добавляют по 1 капле индикатора. Бюретку ополаскивают раствором щелочи и заполняют ее до нулевого деления этим же раствором. Результаты титрования заносят в таблицу 2.6.

Таблица 2.6

Результаты титрования раствора кислоты раствором щелочи

Объем раствора определяемого вещества (HCl) в колбе, мл	Объем рабочего раствора KOH в бюретке, мл	Индикатор (фенолфталеин)
10,0		1 капля
10,0		1 капля
10,0		1 капля
Ср. значение: 10,0	Ср. значение:	1 капля

Расчет концентрации и титра раствора кислоты:

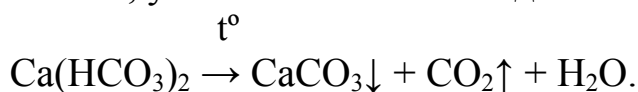
$$C_M(\text{HCl}) = \frac{(\text{KOH}) \cdot C_M(\text{KOH})}{V(\text{HCl})}, \text{ моль/л; } T(\text{HCl}) = \frac{C_M(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл.}$$

Вывод: рабочий (стандартизованный) раствор соляной кислоты имеет концентрацию: $C_M(\text{HCl}) = \dots$; $T(\text{HCl}) = \rho(\text{HCl}) \dots$

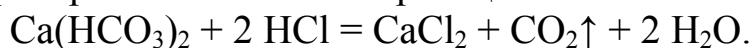
Контрольная задача № 2

Определение временной жесткости воды

Временная жесткость воды обусловлена присутствием в ней гидрокарбонатов кальция и магния. Ее устраняют путем кипячения. При кипячении гидрокарбонаты разлагаются с образованием нерастворимых карбонатов, углекислого газа и воды:



При титровании воды соляной кислотой происходит разрушение гидрокарбонатов согласно реакции:



Методика определения временной жесткости воды состоит в следующем. В три конические колбы отбирают пипеткой по 100 мл исследуемой (например, водопроводной) воды, добавляют в них по 3 капли индикатора метилоранжа и титруют раствором соляной кислоты (концентрацию и титр ее см. в работе № 12) до появления розовой окраски. Результаты титрования заносят в таблицу 2.7.

Таблица 2.7

Определение временной жесткости воды путем титрования HCl

Объем раствора определяемого вещества (воды) в колбе, мл	Объем рабочего раствора HCl в бюретке, мл	Индикатор (метилоранж)
100,0		3 капли
100,0		3 капли
100,0		3 капли
Ср. значение: 100,0	Ср. значение:	3 капли

Расчет временной жесткости воды:

$$Ж_{\text{вр}} = \frac{C_M(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль/л.}$$

Вывод:

Работу принял:

Лабораторная работа № 14. Контрольная задача № 3. Определение общей жесткости воды

Общая, или постоянная, жесткость воды характеризуется содержанием в ней растворимых солей (обычно сульфатов или хлоридов) кальция и магния, в некоторых случаях – солей железа.

В отличие от временной (карбонатной) жесткости, общая жесткость не удаляется кипячением, поэтому, чтобы устранить общую жесткость, необходимо знать концентрацию указанных катионов (в моль-экв/л).

При анализе обычно применяют рабочий раствор трилона Б с концентрацией 0,1 моль-экв/л. Молярную концентрацию эквивалента титранта вычисляют следующим образом:

$$M_{(1/2)} = \frac{M(\text{в-ва})}{\sum Z(\text{kat})} = \frac{M(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{372,24}{2} = 186,12 \text{ моль/экв.}$$

Это значит, что в 1000 мл раствора содержится 186,12 г трилона Б, а в 1 мл – 0,1862 г, что и будет соответствовать титру.

Поскольку трилон Б взаимодействует с солями в соотношении 1:1, то для анализа берут 10 мл исследуемой воды, на титрование которой будет израсходовано примерно 5 мл трилона Б с концентрацией 0,1 моль-экв/л или 10 мл с концентрацией 0,05 моль-экв/л.

Методика проведения работы. Отбирают пипеткой 10 мл исследуемой воды, разбавляют ее до 100 мл дистиллированной водой в мерной колбе, а затем переносят в колбу для титрования. Затем добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси (pH = 9,25), и 7 – 8 капель индикатора эриохрома черного Т. Смесь перемешивают, при этом раствор окрашивается в красный цвет.

В бюретку наливают раствор трилона Б (C = 0,1 моль-экв/л). После удаления воздуха из канюли бюретки и установления уровня жидкости на нулевом делении производят титрование исследуемой воды до перехода красной окраски индикатора в синюю. Титрование заканчивается тогда, когда красный оттенок окраски совершенно исчезает. Результаты титрования заносят в таблицу (2.8) и производят расчеты.

Таблица 2.8

Определение общей жесткости воды

Объем раствора определяемого вещества (воды) в колбе, мл	Объем раствора трилона Б в бюретке, мл	Индикатор (эриохром черный Т)
10,0		8 капель
10,0		8 капель
10,0		8 капель
Ср. значение 10,0	Ср. значение	8 капель

$$J_{\text{общ}} = \frac{C(\text{трилона Б}) \cdot V(\text{трилона Б}) \cdot 1000 \cdot K}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

где: К – поправочный коэффициент для трилона Б; он вводится тогда, когда его концентрация не равна 0,1 моль-экв/л. Полученное численное значение общей жесткости воды сравнивают с данными таблицы 2.9 и делают вывод.

Таблица 2.9

Показатели жесткости воды

Категория воды	Показатель жесткости, мг-экв/л
Очень мягкая	< 1,5
Мягкая	1,5-4,0
Средняя	4,0-8,0
Жесткая	8,0-12,0
Очень жесткая	> 12,0

Вывод:

Работу принял:

Приложения

Приложение 1

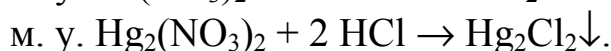
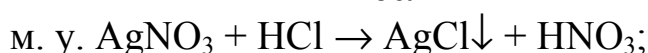
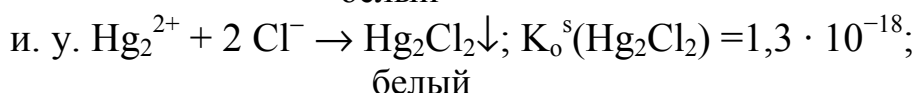
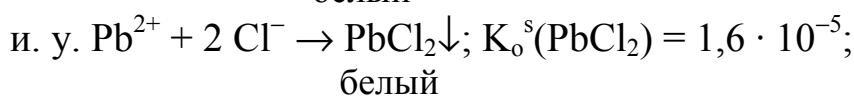
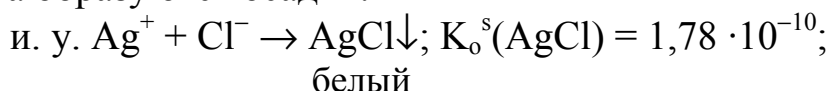
Правила оформления лабораторной работы

Лабораторная работа № 1

"Анализ смеси катионов I аналитической группы"

1. Характеристика группы.

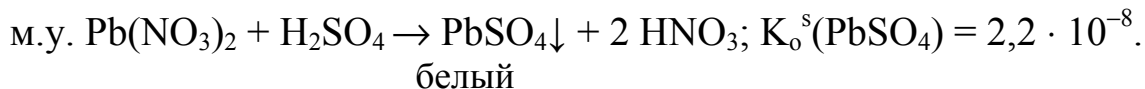
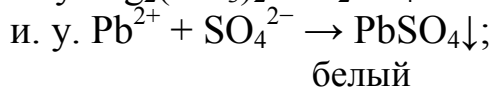
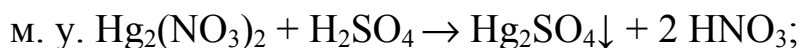
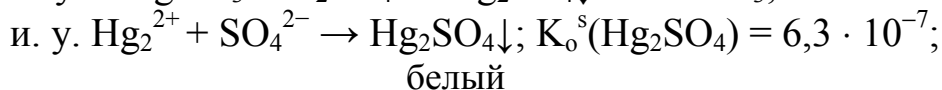
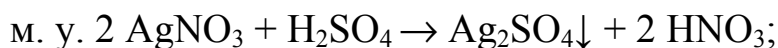
Групповой реактив – HCl. Катионы бесцветны. Окраска веществ и их растворов зависит от окраски аниона. При действии группового реагента образуются осадки:



Описать свойства полученных осадков (характер осадка, цвет, растворимость в определенном реагенте). Привести уравнения реакций взаимодействия осадков с различными веществами (кислоты, щелочи и др.).

2. Общие реакции.

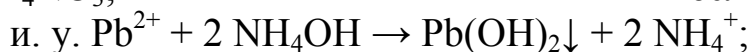
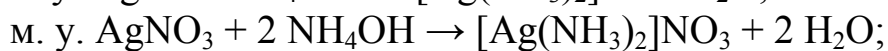
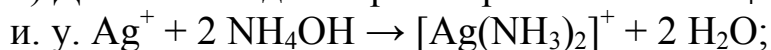
а) Действие серной кислоты H_2SO_4 .



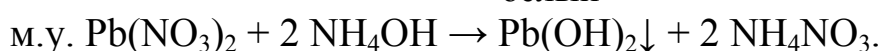
Описать свойства полученных осадков (характер осадка, цвет, растворимость в определенном реагенте). Привести уравнения реакций

взаимодействия осадков с различными веществами (кислоты, щелочи и др.).

б) Действие водного раствора аммиака NH_4OH .



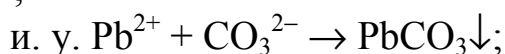
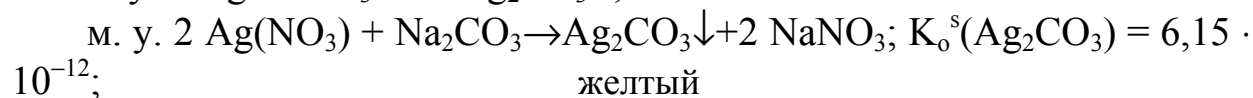
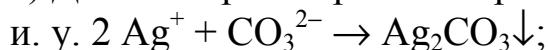
белый



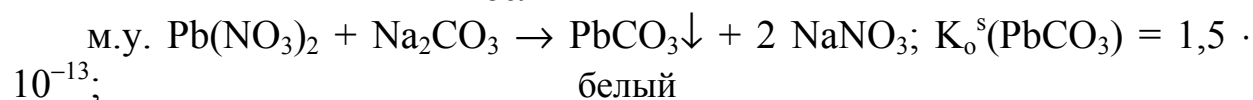
белый

Описать свойства полученных осадков (характер осадка, цвет, растворимость в определенном реагенте). Привести уравнения реакций взаимодействия осадков с различными веществами (кислоты, щелочи и др.).

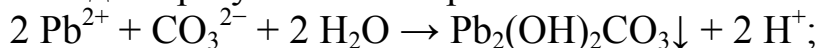
в) Действие растворимых карбонатов Na_2CO_3 .



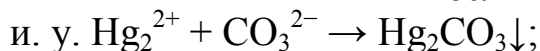
белый



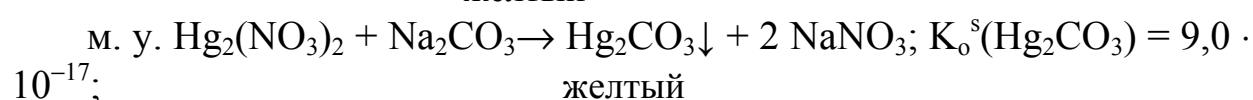
иногда образуется оксокарбонат:



белый

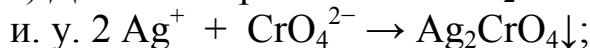


желтый

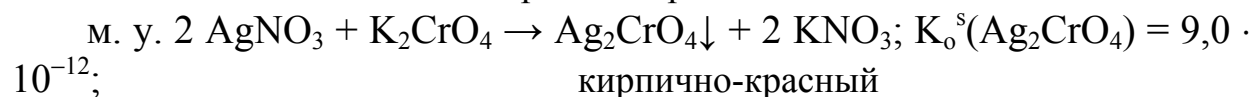


Описать свойства полученных осадков (характер осадка, цвет, растворимость в определенном реагенте). Привести уравнения реакций взаимодействия осадков с различными веществами (кислоты, щелочи и др.).

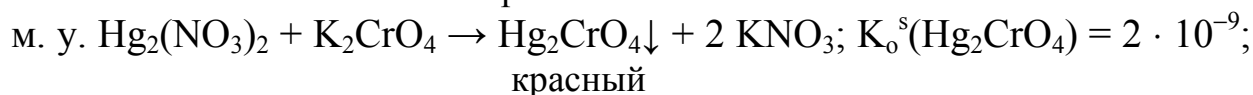
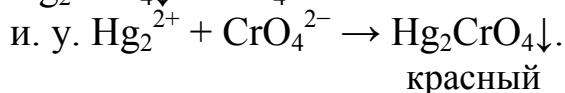
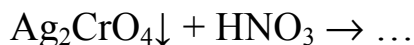
г) Действие хромата калия K_2CrO_4 .



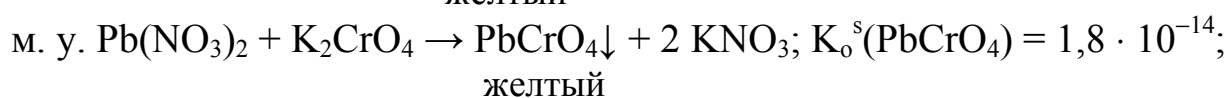
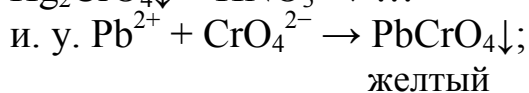
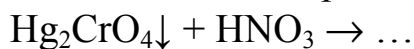
кирпично-красный



Свойства осадка хромата серебра:

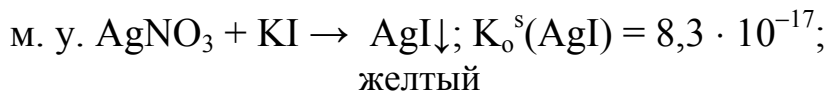
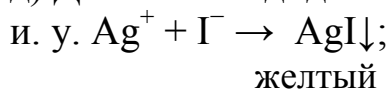


Свойства осадка хромата ртути:

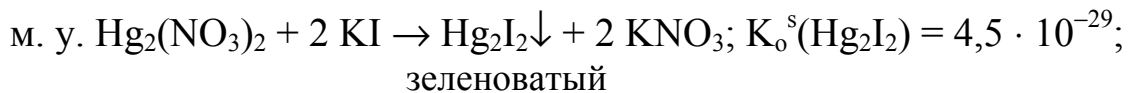
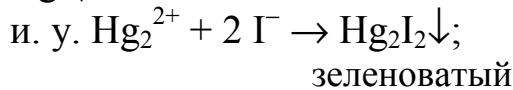


Свойства осадка хромата свинца: $\text{PbCrO}_4\downarrow + 4 \text{NaOH} \rightarrow \dots$

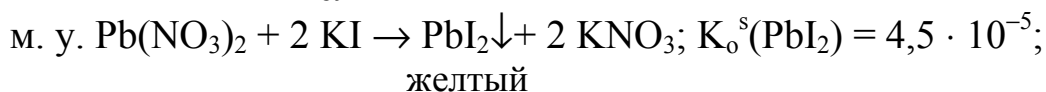
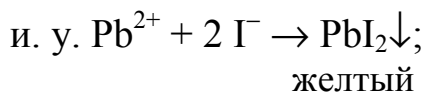
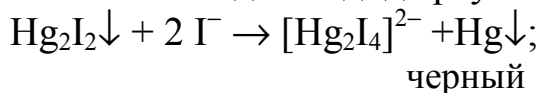
д) Действие иодида калия KI.



Свойства осадка иодида серебра:



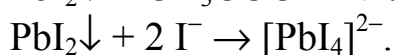
Свойства осадка иодида ртути (I):



t°

Свойства осадка иодида свинца: $\text{PbI}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

t°



3. Схема хода анализа.

К исследуемому раствору приливают HCl (2 моль/л), добавляют несколько капель этанола и центрифугируют. Центрифугат 1 не исследуют.		
Осадок 1: AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂ . К осадку добавляют дистиллированную воду и нагревают на водяной бане.		
Осадок 2: AgCl, Hg ₂ Cl ₂ . Обрабатывают концентрированным раствором NH ₄ OH.		Центрифугат 2: Pb ²⁺ , Cl ⁻ . Обнаруживают катион Pb ²⁺ с помощью реактивов: KI и K ₂ CrO ₄ .
Осадок 3: HgNH ₂ Cl↓ + Hg↓; черный	Центрифугат 3: [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ . Обрабатывают конц. р-ром HNO ₃ . Осадок AgCl↓; белый.	

4. Частные реакции на катионы.

Реакции на катион серебра Ag⁺

Реактив	Химизм процесса	Условия
1. Соляная кислота р-р аммиака и HNO ₃	$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$; $AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$; белый $AgCl\downarrow + 2 NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2 H_2O$; $[Ag(NH_3)_2]Cl + 2 HNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + 2 NH_4NO_3$.	pH < 7, мешают: NO ₂ ⁻ ; Pb ²⁺ ; Hg ₂ ²⁺ .
2. Хромат калия	$2 Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$; $2 AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2 KNO_3$; кирпично-красный $Ag_2CrO_4\downarrow + 2 HNO_3 \rightarrow 2 AgNO_3 + H_2CrO_4$.	pH=7; мешают: Pb ²⁺ ; Hg ₂ ²⁺ ; Hg ²⁺ ; Ba ²⁺ ; восстановители
3. Каталитическая р-я	$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} \xrightarrow{Ag^+} MnO_4^- + 2 SO_4^{2-}$.	pH < 7.

Реакции на катион свинца Pb²⁺

Реактив	Химизм процесса	Условия
1. Соляная кислота	$Pb^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow$; $Pb(NO_3)_2 + 2 HCl \rightarrow PbCl_2\downarrow + 2 HNO_3$; белый	pH < 7, мешают: Hg ₂ ²⁺ ; Ag ⁺ .
2. Хромат калия	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$; $Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4\downarrow + 2 KNO_3$; желтый	pH < 7, мешают: Ba ²⁺ ; Ag ⁺ .
3. Иодид калия	$Pb^{2+} + 2 I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$; $Pb(NO_3)_2 + 2 KI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2 KNO_3$. желтый	pH < 7, мешают: Hg ₂ ²⁺ ; Hg ²⁺ ;

Реакции на катион ртути (I) Hg_2^{2+}

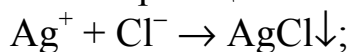
Реактив	Химизм процесса	Условия
1. Соляная кислота и р-р аммиака	$Hg_2^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$; $Hg_2(NO_3)_2 + 2 HCl \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + 2 HNO_3$; <div align="center">белый</div> $2 Hg_2Cl_2 + 4 NH_4OH \rightarrow [Hg_2ONH_2]Cl \downarrow +$ <div align="center">белый</div> $+ 2 Hg \downarrow + 3 NH_4Cl$; <div align="center">черный</div>	pH < 7, мешают: Pb^{2+} ; Ag^+ .
2. Хромат калия	$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4 \downarrow$; $Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow Hg_2CrO_4 \downarrow + 2 KNO_3$; <div align="center">красный</div> $Hg_2CrO_4 \downarrow + HNO_3 \neq$;	pH ≤ 7, мешают: Pb^{2+} ; Ag^+ .
3. Аммиак	$Hg_2(NO_3)_2 \downarrow + 2 NH_3 \rightarrow NH_2HgNO_3 \downarrow +$ <div align="center">белый</div> $Hg \downarrow + NH_4NO_3$; <div align="center">черный</div>	pH ≥ 7.
4. Иодид калия	$Hg_2^{2+} + 2 I^- \rightarrow Hg_2I_2 \downarrow$; $Hg_2(NO_3)_2 + 2 KI \rightarrow Hg_2I_2 \downarrow + 2 KNO_3$; <div align="center">зеленоватый</div> $Hg_2I_2 \downarrow + 2 I^- \rightarrow [Hg_2I_4]^{2-} + Hg \downarrow$; <div align="center">черный</div>	pH ≤ 7.

**Правила оформления отчета об исследовании
вещества**

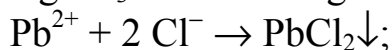
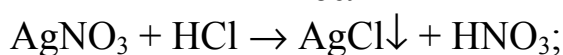
Ход анализа смеси катионов I аналитической группы

Описание раствора: раствор прозрачный, без осадка, бесцветный, без запаха, $\text{pH} \approx 6,0$

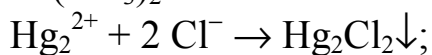
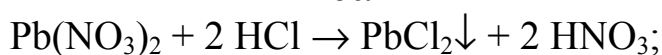
Ход анализа (см. раздел 3 приложения 1). К 1,5 мл исследуемого раствора добавляют избыток раствора HCl (2 моль/л) и 5 капель этанола. Выпадает осадок белого цвета, следовательно, в растворе присутствуют катионы I аналитической группы. Осадок выпадает быстро и в большом количестве. Предположительно в растворе присутствуют катионы свинца Pb^{2+} . При действии группового реагента (HCl) возможно протекание реакций:



белый



белый



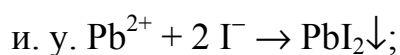
белый



Осадок центрифугируют и проверяют на полноту осаждения. Для этого 1 каплю центрифугата (надосадочной жидкости) помещают на предметное стекло и добавляют 1 каплю раствора соляной кислоты. Осадок (белая муть) не образуется, следовательно, I группа осаждена полностью.

К осадку добавляют 2 – 3 мл воды и ставят на водяную баню. Осадок при этом растворяется, что подтверждает наличие катиона Pb^{2+} .

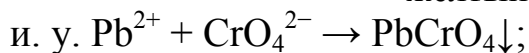
Проверка на катион Pb^{2+} . Жидкость над осадком разливают на две пробирки и добавляют к одной раствор иодида калия, к другой – раствор хромата калия. Выпадают осадки желтого цвета:



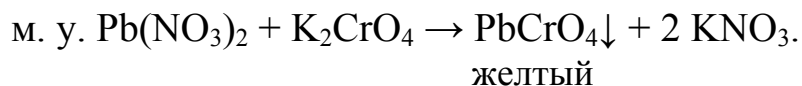
желтый



желтый



желтый



Проверка на катионы Ag^+ и Hg_2^{2+} . Осадок отмывают от катионов свинца. Поскольку при этом он полностью растворился, то в растворе отсутствуют катионы Ag^+ и Hg_2^{2+} .

Вывод: в исследуемом растворе присутствуют катионы Pb^{2+} .

Работу принял:

Литература

Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 кн. Количественный анализ: учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев. – 6-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2007. – 383 с. – Кн. 1.

Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: в 2 кн. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996.

Крешков, А.П. Основы аналитической химии: в 3 ч. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1977.

Пономарев, В.Д. Аналитическая химия: в 2 ч. / В.Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982.

Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учебник для вузов. / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2001. – 615 с. – Кн. 1.

Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учебник для вузов / Харитонов Ю.Я. – М.: Высшая школа, 2003. – 559 с. – Кн. 2.

Оглавление

1. Качественный химический анализ	3
Лабораторная работа № 1. Анализ смеси катионов	
1 аналитической группы	6
Лабораторная работа № 2. Анализ смеси катионов	
2 аналитической группы	13
Лабораторная работа № 3. Анализ смеси катионов	
3 аналитической группы	19
Лабораторная работа № 4. Анализ смеси катионов	
4 аналитической группы	24
Лабораторная работа № 6. Анализ смеси катионов	
6 аналитической группы	38
Лабораторная работа № 7. Анализ смеси катионов	
1 – 6 аналитических групп	41
Лабораторная работа № 8. Анализ смеси анионов	
с 1 по 3 аналитическую группу	47
Лабораторная работа № 9. Анализ сухого вещества	
(катионы с I по VI аналитическую группу и анионы	
с I по III аналитическую группу)	60
2. Количественный химический анализ	61
Лабораторная работа № 10. Определение кристаллизационной воды	
в хлориде бария	62
Лабораторная работа № 11. Определение массовой доли иона бария	
в его солях в виде сульфата бария	64
Лабораторная работа № 12. Определение молярной концентрации	
раствора соляной кислоты по стандартному раствору буры	70
Лабораторная работа № 13. Определение молярной концентрации	
раствора щелочи по раствору кислоты.	
Контрольные задачи № 1, 2	74
Лабораторная работа № 14. Контрольная задача № 3. Определение	
общей жесткости воды	78
Приложения	80
Литература	86

Учебное издание

**Волкова Ирина Владимировна
Сибриков Сергей Георгиевич**

Химический анализ

Методические указания

Редактор, корректор И.В. Бунакова
Компьютерная верстка Е.Л. Шелеховой

Подписано в печать 24.03.2008 г. Формат 60х84/16.

Бумага тип. Усл. печ. л. 5,11. Уч.-изд. л. 4,5.

Тираж 150 экз. Заказ .

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет.
150000 Ярославль, ул. Советская, 14.

**И.В. Волкова,
С.Г. Сибриков**

Химический анализ

