МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«БРАТСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОЛЛЕДЖ»
(ФГБПОУ «БЦБК»)

Специальность 35.02.04
Технология комплексной переработки древесины

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению лабораторных работ

по дисциплине
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
Раздел «Качественный анализ»

Братск 2025

Составила (разработала) Абдрахимова В.В., преподаватель кафедры химико-механических дисциплин

Данные методическое пособие предназначены для студентов специальности 35.02.04 Технология комплексной переработки древесины. Для выполнения лабораторных работ.

Рассмотрено на заседании кафедры химико-механических дисциплин

«14» 02 2025 г. _____
(Подпись зав. кафедрой)
протокол № 6

Одобрено и утверждено редакционным советом

_____
(Подпись председателя РС)

«20» 02 2025 г. № 5

Рецензия
на методические указания по выполнению лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия» раздел «Качественный анализ» для студентов специальности 35.02.04 Технология комплексной переработки древесины, составленное преподавателем ФГБПОУ «Братского целлюлозно-бумажного колледжа» кафедры ХМД Абдрахимовой Викторией Васильевной

В настоящем методическом указании изложены методики выполнения лабораторных работ для обучающихся по дисциплине «Аналитическая химия» раздел «Качественный анализ» для студентов специальности 35.02.04 Технология комплексной переработки древесины.

Содержание методического материала по выполнению лабораторных работ разработаны в соответствии с программой среднего профессионального образования и направлены на освоение навыков практического применения знаний, полученных в ходе изучения дисциплины. Пособие изложено на 121 страницах, состоит из введения, основные правила работы в химической лаборатории, техника выполнения основных операций, формах записи лабораторных работ, кислотно-основной классификации катионов, лабораторных работ по качественному анализу катионов, лабораторных работ по качественному анализу анионов.

Работа структурирована, логично и последовательна. В содержании разработки включены 9 лабораторных работ направленных на изучение свойств катионов и анионов и 5 лабораторных задач направленных на самостоятельное определение катионов и анионов в растворе, полностью соответствующих заявленной тематике. В структуре каждой лабораторной работы присутствуют цели работы, необходимые посуда и реактивы для выполнения работ и проведение анализа.

Достаточно высока практическая значимость. Все материалы, представленные в разработке отображают учебную программу. Методическая разработка, безусловно, интересна, реалистична и будет результативна при ее использовании.

Рецензент преподаватель кафедры
химико-механических дисциплин _____ Г.Н. Юдинцева

Содержание

Введение 4
1 Основные правила работы в химической лаборатории 5
2 Техника выполнения основных операций 7
3 Форма записи лабораторных работ 10
4 Кислотно-основная классификация катионов 11
5 Качественный анализ катионов 12
5.1 Лабораторная работа 1. Изучение характерных реакций катионов I аналитической группы 12
5.2 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой аналитической группы 17
5.3 Лабораторная работа 2. Изучение характерных реакций катионов II аналитической группы 19
5.4 Лабораторная работа 3 Изучение характерных реакций катионов III аналитической группы 26
5.5 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп 32
5.6 Лабораторная работа 4. Изучение характерных реакций катионов IV аналитической группы 34
5.7 Контрольная задача. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы 43
5.8 Лабораторная работа 5. Изучение характерных реакций катионов V аналитической группы 44
5.9 Лабораторная работа 6. Изучение характерных реакций катионов VI аналитической группы 59
5.10 Контрольная задача. Анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп 74
6 Качественный анализ анионов 77
6.1 Лабораторная работа 7. Общая характеристика анионов I аналитической группы 78
6.2 Лабораторная работа 8. Общая характеристика анионов II аналитической группы 99
6.3 Лабораторная работа 9. Общая характеристика анионов III аналитических групп 111
6.4 Контрольная задача. Анализ смеси анионов 117
Заключение 120
Список использованных источников 121

Введение

В настоящее руководство включены лабораторные работы по изучению качественных реакций катионов. При изучении этих реакций использована кислотно-основная классификация на основе полумикрометода, что позволяет проводить лабораторные работы в экологически более чистых условиях, быстрыми приемами определения, с экономией времени и реактивов.

Выполнение лабораторных работ рекомендуется проводить при строгом контроле преподавателя или лаборанта в следующем порядке:

а. объяснение преподавателя по данной реакции;

б. выполнение этой реакции каждым учащимся одновременно;

в. самостоятельная запись реакции в лабораторный журнал каждым учащимся.

Конечная цель изучения дисциплины состоит в том, чтобы сформировать у обучающихся:

1. Системные знания по теоретическим основам качественного анализа;
2. Навыки по технике работ в химико-аналитических лабораториях;
3. Научно-обоснованное теоретическое мышление, профессиональные и организационные знания.

1 Основные правила работы в химической лаборатории

1. Перед началом работы в химической лаборатории все студенты проходят инструктаж по технике безопасности и делают соответствующую роспись в журнале.

2. В химической лаборатории можно работать только в халате. Халат должен быть застегнут на все пуговицы. Каждый студент должен иметь личное лабораторное полотенце. Длинные волосы необходимо подбирать (убрать в пучок или иным способом).

3. На рабочем столе могут находиться только те вещи, которые необходимы для выполнения работы. На рабочем месте необходимо поддерживать чистоту и порядок.

4. Перед выполнением работы необходимо познакомиться с описанием работы, последовательностью действий, которые необходимо выполнять во время работы. При выполнении лабораторных работ нужно строго придерживаться указанной методики. При работе с приборами и установками необходимо изучить их устройство и правила работы с ними.

5. Категорически запрещено работать в лаборатории одному, так как при несчастном случае никто не сможет оказать помощь пострадавшему, вызвать помощь, ликвидировать последствия аварии и т.д.

6. В лаборатории категорически запрещается курить, принимать пищу и воду. Также в лаборатории запрещено хранить продукты питания.

7. Помещение обязательно должно быть оборудовано противопожарным оборудованием (средства пожаротушения: огнетушители в рабочем состоянии и др.). Все работники лаборатории должны знать, где находятся средства пожаротушения, а также аптечка.

8. Неизрасходованные реактивы нельзя высыпать и выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.

9. При работе в лаборатории необходимо соблюдать чистоту и аккуратность. Вещества не должны попадать на кожу лица и рук, так как многие вещества вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

10. Необходимо использовать только целую и чистую лабораторную посуду. После завершения работы необходимо помыть лабораторную посуду.

11. После окончания работы необходимо выключить газ, воду, электроэнергию.

12. При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель. Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять отверстия сосудов на себя и соседей. Может произойти внезапный выброс вещества.

13. Вещества в лаборатории категорически запрещается пробовать на вкус, смешивать по своему усмотрению.

14. Чтобы определить запах вещества, необходимо осторожно направить на себя пары вещества или газы легким движением руки — от сосуда с веществом к лицу. Нельзя наклоняться к сосуду и нельзя вдыхать пары полной грудью.

15. Твердые химические реактивы можно брать только шпателем, пинцетом или ложечкой (ни в коем случае не руками!).

16. Жидкости категорически запрещается набирать в пипетки ртом. Для набора жидкости в пипетку используется специальная груша. Жидкие химические вещества следует переливать, обязательно пользуясь воронкой.

17. Работу с концентрированными кислотами, щелочами, органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу.

18. Особую осторожность необходимо соблюдать при работе с ядовитыми и сильнодействующими веществами, строго соблюдая по ходу работы все указания преподавателя.

19. Все реактивы должны иметь соответствующую маркировку.

20. После окончания работы необходимо привести рабочее место в надлежащий порядок и сдать дежурному.

21. При появлении любых вопросов необходимо обращаться к преподавателю.

2 Техника выполнения основных операций

Нагревание растворов в пробирках производится на водяной бане. Воду в баню периодически добавляют, не допуская ее выкипания.

Упаривание растворов с целью их концентрирования или выпаривания досуха и прокаливания сухого остатка проводится в фарфоровых чашках или тиглях. Перенесение сухого остатка в пробирку осуществляется только после охлаждения чашки (иначе произойдет разбрызгивание!) путем ополаскивания ее небольшим количеством воды или кислоты.

Осаждение. При проведении осаждения в пробирке исходный объем раствора не должен превышать 2 мл. После создания нужных условий (pH, маскирующий агент, температура) осадитель вводят по каплям и перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой. Если осаждение используется для разделения или удаления ионов, то следует обязательно проверить полноту осаждения. Для этого после центрифугирования к прозрачному раствору над осадком осторожно из пипетки добавляют 1–2 капли осадителя. Если раствор остается прозрачным, то полнота осаждения достигнута, если же он мутнеет, то проводят повторное добавление осадителя и после центрифугирования системы вновь проверяют полноту осаждения. При использовании осаждения как реакции обнаружения иона, объем раствора составляет 2–3 капли, а выделившийся осадок после центрифугирования и промывания исследуется дополнительно.

Центрифугирование. Для отделения раствора от осадка в полумикроанализе используют не фильтрование, а центрифугирование. Для центрифугирования обычно используют электрические центрифуги.

Коническую пробирку с раствором и осадком после нагревания на водяной бане и охлаждения помещают в одну из гильз центрифуги. В противоположную гильзу для равновесия помещают пробирку с водой. Центрифугу приводят в действие и центрифугируют в течение 1–2 мин. Под действием центробежной силы осадок собирается на дне пробирки, а над ним остается прозрачный раствор – центрифугат. По окончании центрифугирования центрифугу останавливают, только после этого можно открыть крышку и извлечь пробирки. Осадок должен находиться в виде плотного слоя на дне пробирки, на стенках пробирки осадка не должно оставаться. Необходимо снова проверить полноту осаждения, как указано выше; если полнота осаждения не достигнута, осаждение и центрифугирование повторяют.

По окончании центрифугирования в центрифугат погружают конец капиллярной пипетки и медленно наклоняют пробирку, при этом пипетка под действием капиллярных сил заполняется жидкостью. Кончик капилляра при этом не должен касаться осадка и взмучивать его, пипетка не должна касаться стенок пробирки. Пипетку вынимают, и раствор из нее выпускают в другую пробирку. Таким образом отбирают весь раствор. Если полученный раствор не совсем прозрачен, его центрифугируют и снова отбирают пипеткой.

Промывание осадка. Осадок после отделения раствора пропитан им и содержит имевшиеся в растворе компоненты. Для достижения полного

разделения осадок необходимо промыть 2–3 раза. Для этого в пробирку добавляют 10–15 капель дистиллированной воды, тщательно перемешивают смесь стеклянной палочкой и помещают пробирку в водяную баню. После нагревания в течение 1 мин полученную смесь центрифугируют, центрифугат отделяют и выбрасывают.

Растворение осадка. Растворение осадка производят для дальнейшего анализа твердой фазы или при изучении свойств малорастворимого соединения. В первом случае необходимо предварительное центрифугирование и промывание осадка. Растворение осадка проводят, добавляя кислоту (щелочь, аммиак) небольшими порциями и перемешивая систему стеклянной палочкой. Следует избегать очень большого избытка растворяющего агента (например, кислоты), так как это приводит к разбавлению раствора и необходимости в дальнейшем приводить систему к нужному значению pH.

Экстрагирование проводят в полумикропробирках, добавляя к содержимому пробирки 5-20 капель органического растворителя; смесь тщательно перемешивают. После отстаивания слои разделяют.

Выполнение пробирочных реакций. В пробирках проводят идентификацию веществ по образованию характерных осадков, появлению, исчезновению или изменению окраски и разделение ионов.

В пробирку пипеткой вносят 2–3 капли анализируемого раствора и затем по каплям пипеткой добавляют раствор реактива в нужном количестве. При необходимости реактив может быть внесен в твердом состоянии с помощью шпателя или стеклянной лопаточки. Выполняя реакцию, нельзя касаться пипеткой из капельницы стенок пробирки, а также класть пипетку на стол во избежание загрязнения реактива. Если же это произошло, пипетку следует тщательно вымыть и поместить в капельницу с реактивом. Растворы перемешивают в пробирке стеклянной палочкой.

Выполнение микрокристаллоскопических реакций. На чистое и сухое предметное стекло наносят стеклянной палочкой (не пипеткой!) каплю исследуемого раствора, рядом помещают каплю реагента. Затем стеклянной палочкой соединяют обе капли. Если реагент твердый, то маленькую его крупинку чистой стеклянной палочкой помещают на край капли исследуемого раствора. Кристаллы имеют правильную форму, когда процесс их роста происходит медленно, поэтому нагревание капли для испарения раствора (если это рекомендуется) нужно проводить осторожно, только до образования каемки. Если капля выпарилась досуха – проба испорчена; реакцию делают заново. Рассматривать кристаллы под микроскопом можно спустя 1–2 мин и только после полного охлаждения предметного стекла. Тубус микроскопа следует опустить так, чтобы объектив находился на расстоянии 0,5 см от предметного стекла, но ни в коем случае не касался капли, и, глядя в окуляр, медленно поднимать тубус до получения отчетливого изображения. Объектив микроскопа надо оберегать от попадания на него растворов.

Выполнение капельных реакций. Чаще всего эти реакции проводятся на полоске фильтровальной бумаги, в центр которой наносится капля пробы и капля реагента. Если ион присутствует, то на бумаге появляется пятно,

окрашенное в соответствующий цвет. Если жидкость растекается по бумаге, значит, нанесена слишком большая капля, и опыт следует повторить.

Идентификация газообразных продуктов реакции. Для идентификации газов, выделяющихся при реакциях (NH_3, CO_2, SO_2), используют специальные приборы. Наиболее простым прибором является двухколенная пробирка. В одно колено прибора вносят небольшое количество сухого анализируемого вещества или несколько капель его раствора и прибавляют к нему несколько капель реактива, вызывающего выделение газа. В другое колено прибора предварительно помещают несколько капель реактива для идентификации газа. Прибор быстро закрывают пробкой. Выделяющийся газ, соприкасаясь с реактивом, вызывает помутнение реактива или изменение его окраски. Идентификацию газов можно проводить в так называемой «газовой камере», состоящей из двух часовых стекол. В этом случае несколько капель анализируемого раствора (или сухого анализируемого вещества) и реактива помещают на часовое стекло, которое закрывают другим часовым стеклом. Предварительно к вогнутой стороне второго стекла прикрепляют кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором реактива, изменяющим окраску при взаимодействии с выделяющимся газом. При необходимости «газовую камеру» можно нагреть на водяной бане.

Для создания нужной кислотности прежде всего проверяют значение pH исходного раствора. Для этого стеклянной палочкой (не пипеткой!) наносят каплю раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги и сравнивают полученную окраску с цветной шкалой. Затем в зависимости от результата и необходимого значения pH в исследуемый раствор вводят кислоту или щелочь. Их следует добавлять по каплям, каждый раз перемешивая раствор стеклянной палочкой и обязательно вновь проверяя значение pH.

Осадочно-хроматографические реакции выполняют аналогично капельным реакциям на фильтровальной бумаге, только с обязательной операцией «проявления» хроматограммы чистым растворителем (дистиллированной водой).

Выполнение холостого опыта. При проведении реакций обнаружения полезно сравнивать наблюдаемый эффект с результатом холостого опыта, в котором использовались все те же реагенты в тех же условиях, что и в основном опыте, но в отсутствие открываемого иона. Заключение о наличии иона в системе можно делать лишь в том случае, если наблюдаемый эффект аналитической реакции гораздо интенсивнее, чем в холостом опыте.

Контрольный опыт выполняют, используя те же реагенты в тех же условиях, которые применяются для определенного иона.

Холостой и контрольный опыт проводят только в сомнительных случаях, параллельно основному опыту, и сравнивают полученные результаты.

3 Форма записи лабораторных работ

Лабораторные работы следует оформлять следующим образом. Все данные вносить в таблицу. Пример оформления лабораторной работы предложен в таблице 1.

Таблица 1 – Форма записи лабораторной работы

Определяемый ион	Условия проведения реакции	Реактив	Наблюдаемое изменение	Уравнение реакции	Примечание
Ag^+	нормальные условия	HCl	выпадение белого осадка	$Ag^+ + HCl = AgCl + H^+$	Осадок растворим в концентрированном аммиаке

Пример оформления контрольной задачи на анализ смеси ионов представлен в таблице 2.

Таблица 2 -Форма записи контрольной задачи

№ п/п	Операция	Реактивы	Наблюдаемое изменение	Уравнение реакции	Заключение
1	Испытание на присутствие катиона Ag^+	HCl	Выпадение белого осадка	$Ag^+ + HCl = AgCl + H^+$	Присутствует катиона Ag^+

4 Кислотно-основная классификация катионов

Кислотно-основная классификация катионов основана на различной растворимости в воде хлоридов и сульфатов и на различной растворимости гидроксидов в воде, щелочи и водном растворе аммиака (таблица 3).

Таблица 3 – Кислотно-основная классификация катионов

	Группа					
	1	2	3	4	5	6
Катионы	Na^+ K^+ NH_4^+	Ag^+ Hg_2^{2+} Pb^{2+}	Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+}	Cr^{3+} Zn^{2+} Al^{3+}	Fe^{2+} Fe^{3+} Mn^{2+} Mg^{2+}	Cu^{2+} Hg^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Cd^{2+}
Групповой реактив	нет	HCl	H_2SO_4	$NaOH$	$NaOH$	NH_3
Состав и свойства осадка	-	MCl, MCl_2 Не растворимы в кислотах	MSO_4 Не растворимы в кислотах и щелочах	$M(OH)_n$ Растворимы в избытке $NaOH$	$M(OH)_n$ Не растворимы в избытке $NaOH$	$M(OH)_2$ Растворимы в избытке NH_3

5 Качественный анализ катионов

5.1 Лабораторная работа 1. Изучение характерных реакций катионов I аналитической группы

Цель работы:

– ознакомиться с лабораторным набором, его назначением;

– изучить основные аналитические реакции катионов 1-й аналитической группы.

Характеристика группы

К первой аналитической группе относятся катионы лития Li^+, натрия Na^+, калия K^+, аммония NH_4^+. Групповой реагент отсутствует.

При проведении реакций обращают внимание:

1. на наблюдаемый эффект: выпадение осадка, его цвет, характер, выделение газа, окрашивание раствора;
2. на условие проведения реакции: кислотность среды, нагревание, добавление органического реагента и т.д.;
3. на свойства выделяющихся осадков: растворимость их в растворах кислот, щелочей и т.д.;
4. на мешающие катионы в условиях обнаружения;
5. на чувствительность реакций.

Оборудование и реактивы:

– растворы солей: лития, аммония, натрия, калия нитратов или хлоридов, гидрофосфата аммония, карбоната натрия;

– насыщенный раствор гексагидрокобальтата калия в насыщенном растворе хлорида калия;

– свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия;

– раствор гексанитрокупрата (II) натрия и свинца;

– реактив Неслера: $K_2[HgI_4] + KOH$;

– этанол;

– формалин – 40% раствор формальдегида в воде;

– 0,1% спиртовой раствор фенолфталеина;

– индикаторная бумага – красная лакмусовая;

– учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов первой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Ход работы:

Аналитические реакции катиона лития Li^+

1. Реакция с двузамещенным гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в нейтральной или слабощелочной среде образует с катионами лития белый осадок фосфата (ортофосфата) лития Li_3PO_4:

$$3Li^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrow Li_3PO_4 + H^+$$

Для увеличения полноты осаждения при проведении реакции добавляют этанол, поскольку в водно-этанольной среде растворимость фосфата лития уменьшается. Фосфат лития растворим в растворах кислот и солей аммония. Реакцию проводят обычно в аммиачной среде для связывания выделяющихся ионов водорода. Мешают все катионы, образующие нерастворимые (малорастворимые) в воде фосфаты.

Методика. В пробирку вносят ~10 капель раствора соли лития, прибавляют столько же капель концентрированного раствора аммиака, несколько капель этанола и ~15 капель раствора гидрофосфата натрия. Через ~5 минут выпадает белый мелкокристаллический осадок, растворимый в уксусной кислоте. Большое количество этанола не следует прибавлять во избежание выделения осадка Na_2HPO_4.

2. Реакция с растворимыми карбонатами. Карбонат-ионы CO^{2-}, осаждают из водных нейтральных, щелочных (но не кислых!) растворов солей лития белый осадок карбоната лития Li_2CO_3.

Карбонат лития заметно растворим в воде, вследствие чего катионы лития осаждаются из раствора не полностью. Поэтому для проведения реакции используют концентрированные растворы солей лития и растворимых карбонатов. Реакцию предпочтительно проводить при нагревании, так как растворимость карбоната лития в воде уменьшается с ростом температуры. Карбонат лития растворяется в кислотах. Мешают все катионы, образующие малорастворимые в воде карбонаты.

Методика. В пробирку вносят несколько капель концентрированного раствора соли лития, прибавляют примерно столько же концентрированного раствора соды Na_2CO_3 (или поташа K_2CO_3) и нагревают смесь. Выпадает белый мелкокристаллический осадок карбоната лития Li_2CO_3.

3. Реакция с растворимыми фторидами. Фторид-ионы F^- осаждают из водных растворов солей лития белый осадок малорастворимого в воде фторида лития LiF.

Растворимость фторида лития в воде уменьшается в присутствии аммиака. Мешают катионы Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, также дающие осадки фторидов.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли лития, 1- 2 капли концентрированного аммиака и 4-5 капель раствора фторида аммония NH_4F. Смесь нагревают. Медленно выпадает аморфный осадок фторида лития. Осадок растворяется в уксусной кислоте.

4. Окрашивание пламени газовой горелки. Соли лития окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет.

Методика. На платиновой или нихромовой проволочке (или на кончике графитового стержня) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов хлорида лития LiCl. Пламя окрашивается в карминово-красный цвет. Если

пламя окрашивается в желтый цвет из-за присутствия следов катионов натрия, то его рассматривают через синее стекло или индиговую призму - склянку специальной призматической формы, заполненную раствором красителя - индиго (синее стекло и раствор индиго поглощают желтые лучи).

Аналитические реакции катиона натрия Na^+

1. Микрокристаллоскопическая реакция с цинкуранилацетатом (фармакопейная). Катионы натрия дают с цинкуранилацетатом $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ в уксуснокислом растворе желтый кристаллический осадок натрийцинкуранилацетата $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, нерастворимый в уксусной кислоте:

$$Na^+ + Zn[(UO_2)_3(CH_3COO)_8] + CH_3COO^- + 9H_2O \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$$

Натрийцинкуранилацетат образует кристаллы октаэдрической и тетраэдрической формы, хорошо различимые при рассмотрении под микроскопом в капле раствора. Реакция высокочувствительна. Мешают катионы Li^+, 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+} при их содержании более 5 мг в 1 мл раствора.

Методика. На предметное стекло наносят каплю раствора NaCl, слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата. Через 2-3 мин наблюдают под микроскопом образование желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов.

2. Микрокристаллоскопическая реакция с гексагидроксостибатом (V) калия. Катионы натрия образуют с гексагидроксостибатом (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ в нейтральном ($pH \approx 7$) растворе белый мелкокристаллический осадок гексагидроксостибата (V) натрия $Na[Sb(OH)_6]$.

Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно или вообще не выпадает. В сильно щелочной среде осадок не образуется, а из сильно кислых растворов выделяется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты $HSbO_3$, который можно ошибочно принять за осадок гексагидроксостибата натрия. Поэтому образование белого осадка само по себе еще недостаточно для вывода о присутствии катионов натрия; необходимо при рассмотрении под микроскопом убедиться в том, что этот осадок - кристаллический. Реакцию проводят на холоду.

В присутствии нитрат-ионов выделение осадка замедляется.

Реакция малочувствительна и удается лишь при больших концентрациях катионов натрия. Мешают катионы лития, аммония, магния.

Методика. На предметное стекло наносят каплю концентрированного раствора NaCl и одну каплю раствора гексагидроксостибата (V) калия. Через 3-5 минут наблюдают под микроскопом образование кристаллов.

3. Окрашивание пламени газовой горелки соединениями натрия

(фармакопейный тест). Соли и другие соединения натрия окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет. Реакция высокочувствительна.

Методика. На кончике графитового стержня (или на нихромовой либо платиновой проволочке) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли натрия (например, $NaCl$). Пламя окрашивается в ярко-желтый цвет. Окраска не исчезает в течение нескольких секунд.

Аналитические реакции катиона калия K^+

1. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия (фармакопейная). Катионы калия в достаточно концентрированных растворах в уксуснокислой ($pH < 3$) или нейтральной среде образуют с растворимым в воде $Na_3[Co(NO_2)_6]$ желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) натрия и калия $NaK_2[Co(NO_2)_6]$:

$$2K^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] \leftrightarrow NaK_2[Co(NO_2)_6] + 2Na^+$$

Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно, при стоянии раствора. В сильно кислой среде образуется нестойкая, быстро разлагающаяся кислота $H_3[Co(NO_2)_6]$. В щелочной среде выпадает бурый осадок гидроксида кобальта (III) $Co(OH)_3$.

Для проведения реакции используют свежеприготовленный водный раствор $H_3[Co(NO_2)_6]$, так как со временем этот реагент разлагается. Потирание стеклянной палочкой стенок пробирки ускоряет формирование осадка ($NaK_2[Co(NO_2)_6]$ склонен к образованию пересыщенных растворов). В присутствии катионов серебра Ag^+ выпадает еще менее растворимый осадок состава $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$, поэтому наличие катионов серебра в растворе повышает чувствительность реакции. Мешают катионы Li^+, NH_4^+, также образующие желтые осадки.

Методика. В пробирку вносят 2 капли концентрированного раствора соли калия и 2 капли свежеприготовленного концентрированного раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Выпадает желтый осадок $NaK_2[Co(NO_2)_6]$. Если осадок не образуется, то потирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

2. Микрокристаллоскопическая реакция с гексанитрокупратом (II) натрия и свинца. Катионы калия в нейтральной среде образуют с гексанитрокупратом (II) натрия и свинца $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ черные кристаллы гексанитрокупрата (II) калия и свинца $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ кубической формы, хорошо видимые под микроскопом:

$$2K^+ + Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] \leftrightarrow K_2Pb[Cu(NO_2)_6] + 2Na^+$$

Реакция высокочувствительна. Мешают катионы NH_4^+, Rb^+, Cs^+, также дающие черный осадок с реактивом.

Методика. На предметное стекло наносят каплю раствора соли калия, осторожно упаривают над пламенем газовой горелки до образования белой

каемки по краям капли, охлаждают до комнатной температуры и прибавляют каплю раствора $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Через 1-2 мин наблюдают под микроскопом образование в жидкости черных кубических кристаллов.

3. Реакция с гидротартратом натрия (фармакопейная). Катионы калия при реакции с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ (или с винной кислотой $H_2C_4H_4O_6$ в присутствии ацетата натрия CH_3COONa) в нейтральной среде образуют малорастворимый в воде гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$, выпадающий в виде белого кристаллического осадка:

$$K^+ + NaHC_4H_4O_6 \leftrightarrow KHC_4H_4O_6 + Na^+$$

Образование осадка ускоряется при потирании стенок пробирки стеклянной палочкой.

Осадок растворяется в кислотах с образованием винной кислоты и в щелочах - с образованием средних тартратов, например, среднего тартрата калия $K_2C_4H_4O_6$.

Мешают катионы NH_4^+, Rb^+, Cs^+. Реакцию можно проводить микрокристаллоскопически.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли калия, 2 капли раствора гидротартрата натрия и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Через некоторое время образуется белый кристаллический осадок.

4. Окрашивание пламени газовой горелки (фармакопейный тест). Соли и другие соединения калия при внесении их в пламя газовой горелки окрашивают его в фиолетовый цвет.

Методика. На кончике графитового стержня (или нихромовой либо платиновой проволочки) вносят в пламя газовой горелки кристаллики хлорида калия (или другой соли калия). Наблюдается окрашивание пламени в фиолетовый цвет.

Аналитические реакции катиона аммония NH_4^+

1. Реакция разложения солей аммония щелочами (фармакопейная). Соли аммония в растворах щелочей разлагаются с выделением газообразного аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O$$

Выделяющийся газообразный аммиак обнаруживают с помощью влажной красной лакмусовой бумаги (синеет в парах аммиака), влажной фенолфталеиновой бумаги (в парах аммиака окрашивается в малиновый цвет) или стеклянной палочки, кончик которой смочен концентрированной хлороводородной кислотой - в парах аммиака наблюдается образование белого дыма хлорида аммония:

$$NH_3 + HCl \leftrightarrow NH_4Cl$$

Реакция специфична и высокочувствительна.

Методика. В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора NaOH и осторожно нагревают раствор, не допуская его кипения и разбрызгивания. Над раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу, не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания на бумагу капелек щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

2. Реакция с реактивом Несслера - смесью раствора тетрайодомерку-рата (II) калия $K_2[HgI_4]$ с KOH (фармакопейная). Катионы аммония образуют с реактивом Несслера аморфный красно-бурый осадок:

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 4OH^- \leftrightarrow [OHg_2NH_2]I + 7I^- + 3H_2O$$

Реакция высокочувствительна. Позволяет открывать следы катионов аммония - наблюдается окрашивание раствора в желтый или бурый цвет. Мешают все катионы, дающие со щелочами окрашенные осадки (Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и др.) или разлагающие реактив Несслера (Hg^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}).

Методика. К 1-2 каплям раствора соли аммония прибавляют ~2 капли реактива Несслера. Выпадает аморфный красно-бурый осадок.

5.2 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой аналитической группы

Цель работы:

– научиться проводить полумикрометодом аналитические реакции катионов первой аналитической группы;

– научиться проводить анализ смеси катионов 1-й аналитической группы в растворе.

Оборудование и реактивы:

– растворы солей: лития, аммония, натрия, калия нитратов или хлоридов, гидрофосфата аммония, карбоната натрия;

– насыщенный раствор гексагидрокобальтата калия в насыщенном растворе хлорида калия;

– свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия;

– растворы гексанитрокупрата (II) натрия и свинца;

– реактив Неслера: $K_2[HgI_4] + KOH$;

– этанол;

– формалин – 40% раствор формальдегида в воде;

– 0,1% спиртовой раствор фенолфталеина;

– индикаторная бумага – красная лакмусовая;

– учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов первой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Ход работы:

Пусть имеется надлежащий анализу водный раствор, в котором возможно присутствие всех катионов первой аналитической группы. Требуется открыть каждый из катионов.

Открытию катионов натрия и калия мешают катионы аммония, поэтому вначале открывают катион аммония, а затем, после их удаления, открывают катионы натрия и калия.

Открытие и удаление катионов аммония NH_4^+. Отбирают в две пробирки примерно по 5 капель анализируемого раствора. В одну из них (проба 1) прибавляют 1 моль/л раствора гидроксида натрия $NaOH$ (или 1 моль/л раствора соды Na_2CO_3), в другую (проба 2) - ~5 капель водного 1 моль/л раствора гидроксида калия KOH (или 1 моль/л раствора поташа K_2CO_3). Нагревают обе пробирки на водяной бане. При наличии в растворе ионов аммония выделяется газообразный аммиак, который обнаружается с помощью влажной лакмусовой бумаги: в парах аммиака розовая бумага синеет.

Присутствие катионов аммония подтверждается также в отдельной пробе (~1-2 капли) исходного анализируемого раствора с помощью реактива Неслера – образуется красно-бурый осадок состава $[Hg_2N]I \cdot H_2O$.

В случае присутствия ионов аммония их удаляют для того, чтобы они не мешали последующему открытию катионов натрия и калия. Для этого обе пробирки с пробами 1 и 2 нагревают до полного удаления аммиака (до тех пор, пока при внесении в пары влажной розовой лакмусовой бумаги она не перестанет синеть). Затем в пробе 1 открывают катионы калия, а в пробе 2 – натрия.

Открытие катионов натрия Na^+. После удаления катионов аммония из пробы к ней прибавляют несколько капель разбавленной уксусной кислоты до нейтрализации раствора. Каплю полученного раствора помещают на предметное стекло, слегка упаривают и рядом с ней наносят каплю раствора цинкуранилацетата. Через 1-2 мин после соприкосновения обеих капель наблюдается под микроскопом образование характерных желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов натрийцинкуранилацетата состава $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$.

Для контроля катионы натрия открывают также микрокристаллоскопической реакцией с гексагидроксостибатом калия $K[Sb(OH)_6]$ - образуется белый микрокристаллический осадок гексагидроксостибата натрия $Na[Sb(OH)_6]$. Открытию катионов натрия этой реакцией мешают даже следовые количества ионов аммония, в присутствии которых образуется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты $HSbO_3$. Выпадение белого аморфного, а не кристаллического осадка (что определяется при рассмотрении под микроскопом) еще не свидетельствует о присутствии катионов натрия в исследуемом растворе.

Открытие катионов калия K^+. После удаления катионов аммония в пробе к ней прибавляют 3-4 капли 2 моль/л раствора уксусной кислоты и 2 капли

раствора гексанитрокобальтата (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ – образуется желтый осадок гексанитрокобальтата (III) натрия и калия $NaK_2[Co(NO_2)_6]$.

Контрольные вопросы к защите

1. Дайте общую характеристику первой аналитической группе катионов.
2. В присутствии каких ионов первой группы нельзя открыть ион калия?
3. Какая реакция на ион калия является наиболее чувствительной?
4. Какими реакциями можно обнаружить ион натрия?
5. Почему открытие ионов натрия с помощью реактива $K[Sb(OH)_6]$ надо проводить при охлаждении и потирании стеклянной палочкой?
6. Какая среда раствора должна быть при открытии ионов натрия с помощью гексагидроксостибата (V) калия? Почему?
7. Опишите, как открыть ион аммония при помощи гидроксида натрия?
8. При действии на испытуемый раствор реактивом Несслера образуется красно-бурый осадок. О присутствии какого иона это свидетельствует?
9. Прежде чем открывать в испытуемом растворе ионы натрия, присутствие какого иона надо проверить?
10. Как удалить аммонийные соли из раствора?
11. Дайте ход анализа раствора, в котором надо проверить наличие ионов аммония и калия?

5.3 Лабораторная работа 2. Изучение характерных реакций катионов II аналитической группы

Цель работы:

– научиться проводить аналитические реакции катионов второй аналитической группы.

Характеристика группы

Ко второй аналитической группе относятся катионы серебра Ag^+, ртути (I) Hg_2^{2+} и свинец Pb^{2+}. Групповым реактивом данной группы является водный раствор хлороводородной кислоты (обычно с концентрацией ~2 моль/л). Групповой реагент из водных растворов катионы второй аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде хлорида серебра $AgCl$, ртути (I) Hg_2Cl_2 и свинца $PbCl_2$. Хлорид свинца заметно в воде при комнатной температуре. При действии группового реагента катионы свинца осаждаются из водного раствора не полностью – частично они остаются в растворе.

Катионы серебра образуют осадки со многими реагентами. Для открытия катионов Ag^+ чаще всего используют осадительные реакции с анионами Cl^-, Br^-, I^-, CrO_4^{2-}, а также окислительно-восстановительную реакцию, например, с формальдегидом $HCHO$ (реакция «серебряного зеркала»).

Оборудование и реактивы:

– раствор соли ртути (I);

– 0,05 моль/л раствор соли серебра;
– растворы солей свинца, бария, стронция, кальция;
– растворы оксалата аммония, дихромата калия, хромата калия, гексацианоферрата (II) калия;
– раствор хлорида олова (II) - свежеприготовленный;
– растворы хлорида натрия и калия, бромида, иодида;
– 30% раствор натрия или аммония ацетата;
– насыщенный раствор хлорида аммония;
– «гипсовая вода» (насыщенный раствор кальция сульфата);
– этанол;
– медные пластинки или монеты;
– учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов второй аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Ход работы:

Аналитические реакции катиона серебра Ag^+

1. Реакция с растворимыми хлоридами, бромидами и иодидами. При взаимодействии с растворами хлоридов, бромидов, иодидов катионы Ag^+ образуют осадки:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \text{ (белый)}$$
$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow \text{ (желтоватый)}$$
$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow \text{ (желтый)}$$

Осадок хлорида серебра растворяется в концентрированном аммиаке с образованием комплекса $[Ag(NH_3)_2]Cl$. При подкислении раствора этого комплекса снова выпадает осадок:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl_{(p.p)}$$
$$[Ag(NH_3)_2]CI_{(p.p)} + 2H^+ = AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

При прибавлении к раствору комплекса раствора иодида калия образуется осадок иодида серебра AgI:

$$[Ag(NH_3)_2]CI_{(p.p)} + KI = AgI\downarrow + KCl + 2NH_3$$

Кроме того осадок AgCl растворяется в концентрированной соляной кислоте и концентрированных растворах тиосульфата натрия с образованием растворимых комплексов:

$$AgCl\downarrow + Cl^- \rightarrow [AgCl_2]^-$$
$$AgCl\downarrow + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

Осадок $AgBr$ малорастворим, а AgI – нерастворим в концентрированном аммиаке.

Открытию катионов Ag^+ мешают катионы Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, также образующие малорастворимые осадки хлоридов.

Методика. В одну пробирку вносят 2-3 капли раствора $NaCl$, в другую – столько же капель раствора $NaBr$, а в третью – столько же раствора KI. В каждую пробирку добавляют по 3-5 капель раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и наблюдают помутнение растворов и выпадение осадков $AgCl$, $AgBr$ и AgI. Испытывают растворимость осадков, добавляя в каждую пробирку по 5-10 капель концентрированного аммиака. При этом осадок $AgCl$ растворяется полностью, $AgBr$ – частично, AgI – не растворяется.

2. Реакция с хромат-ионами CrO_4^{2-}. При взаимодействии катионов Ag^+ с хромат-ионами в нейтральной среде ($pH \approx 6{,}5 - 7{,}5$) выделяется осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$$

Осадок растворим в растворах кислот. В концентрированном аммиаке растворяется с образованием комплекса серебра:

$$Ag_2CrO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]_2CrO_4$$

Если реакцию между Ag^+ и CrO_4^{2-} проводить в щелочной среде, то вместо хромата серебра выпадает осадок оксида серебра Ag_2O. В уксуснокислой среде образуется дихромат серебра $Ag_2Cr_2O_7$ красно-бурого цвета.

Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} и др.).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата серебра $AgNO_3$, прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4. Выпадает кирпично-красный осадок.

3. Реакция с формальдегидом $HCHO$ - реакция «серебряного зеркала». В присутствии в растворах восстановителей катионы Ag^+ восстанавливаются до металлического серебра, которое, осаждаясь на стенках чистой пробирки, образует тонкую блестящую пленку – «серебряное зеркало». В качестве восстановителя часто применяют раствор формальдегида в аммиачной среде при слабом нагревании (при сильном нагревании металлическое серебро выделяется в виде черно-бурого осадка). Вначале при реакции катионов Ag^+ с аммиаком образуется гидроксид серебра $AgOH$, переходящий в черно-бурый оксид серебра Ag_2O, который растворяется в избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$.Этот комплекс при взаимодействии с формальдегидом дает металлическое серебро. Реакцию можно описать схемой:

$$Ag^+ + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow AgOH\downarrow + NH_4^+$$

$$2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O$$
$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$
$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + HCHO + 2H_2O \rightarrow 2Ag + 2NH_4^+ + HCOONH_4 + NH_3 \cdot H_2O$$

Мешают катионы ртути Hg_2^{2+}, Hg^{2+}.

Методика. В чистую пробирку вносят 3-4 капли раствора $AgNO_3$, прибавляют несколько капель раствора аммиака до растворения выпавшего осадка оксида серебра Ag_2O, несколько капель разбавленного раствора формальдегида и слегка нагревают пробирку (избегать сильного нагревания!). Стенки пробирки покрываются тонкой блестящей зеркальной пленкой металлического серебра.

Аналитические реакции катиона ртути (I) Hg_2^{2+}

1. Реакция с хлорид-ионами. Катионы Hg_2^{2+} при взаимодействии с хлорид-ионами Cl^- в растворе образуют белый осадок каломели Hg_2Cl_2:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$$

Осадок на свету постепенно чернеет с выделением тонкодисперсной металлической Hg:

$$Hg_2Cl_2 \rightarrow HgCl_2 + Hg$$

Осадок не растворяется в разбавленной, но растворяется в концентрированной азотной кислоте:

$$3Hg_2Cl_2 + 8HNO_3 \rightarrow 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

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

$$Hg_2CI_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl$$

Реакции образования каломели и ее взаимодействие с аммиаком используются при дробном открытии ртути (I).

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель раствора нитрата ртути (I) и прибавляют такое же количество раствора хлорида натрия. Выпадает белый осадок каломели. К осадку прибавляют несколько капель раствора аммиака – осадок чернеет.

2. Восстановление Hg_2^{2+} до металлической ртути хлоридом олова (II). Катионы ртути (I) при реакциях с восстановителями дают металлическую ртуть.

Так, при реакции Hg_2^{2+} с хлоридом олова (II) выделяющийся в начале белый осадок каломели Hg_2Cl_2 постепенно чернеет вследствие образования

тонкодисперсной металлической ртути при восстановлении Hg_2^{2+} оловом (II):

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$$
$$Hg_2Cl_2 + [SnCl_4]^{2-} \rightarrow 2Hg + [SnCl_6]^{2-}$$

Мешают катионы ртути (II) Hg^{2+}, также восстанавливающиеся до металлической ртути.

Методика. В пробирку вносят ~2 капли раствора нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$ и прибавляют ~2 капли раствора хлорида олова (II). Выпадает белый осадок каломели, постепенно чернеющий за счет выделения металлической ртути.

3. Восстановление Hg_2^{2+} металлической медью. Катионы Hg_2^{2+} восстанавливаются металлической медью до металлической ртути, образующей с медью амальгаму меди:

$$Hg_2^{2+} + Cu \rightarrow 2Hg + Cl^{2+}$$

Мешают катионы ртути (II) Hg^{2+}, дающие такой же эффект. При нагревании ртуть улетучивается.

Методика. На свежеочищенную медную поверхность наносят каплю раствора $Hg_2(NO_3)_2$. Через некоторое время на поверхности образуется серое пятно амальгамы меди, которое после протирания поверхности мягкой ткань. Или сухой фильтровальной бумагой становится блестящим.

Если медную монету полностью погрузить в раствор $Hg_2(NO_3)_2$, а затем, после извлечения из раствора, через некоторое время протереть мягкой тканью или сухой фильтровальной бумагой, то вся монета станет блестящей.

4. Реакция с водным раствором аммиака. Катионы Hg_2^{2+} реагируют с аммиаком в водном растворе с образованием черного осадка, представляющего собой смесь тонкодисперсной металлической ртути и соли, содержащей катион $[OH_2NH_2]NO_3$. Если в качестве соединения ртути (I) использовать нитрат $Hg_2(NO_3)_2$, то реакцию можно описать схемой:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow [OH_2NH_2]NO_3 + 2Hg + 3NH_4NO_3$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$ и прибавляют ~5 капель раствора аммиака. Выпадает черный осадок.

5. Реакция с йодидами. Катионы Hg_2^{2+} образуют при взаимодействии с йодид-ионами зеленый осадок йодида ртути (I) Hg_2I_2, растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетрайодомеркурат-иона (II) $[HgI_4]^{2-}$ и черного осадка тонкодисперсной металлической ртути:

$$Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2$$
$$Hg_2I_2 + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-} + Hg$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $Hg_2(NO_3)_2$ и прибавляют одну каплю раствора йодида калия KI. Выпадает осадок Hg_2I_2. Добавляют избыток (~5-10 капель) раствора KI. На дне пробирки под бесцветным раствором остается черный осадок металлической ртути.

6. Реакция с хромат-ионами. Катионы Hg_2^{2+} образуют с хромат-ионами Cr_4^{2-} кирпично-красный осадок хромата ртути (I) Hg_2CrO_4:

$$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4$$

Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+} и др.).

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $Hg_2(NO_3)_2$, прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4. Выпадает красный осадок хромата ртути (I)

7. Реакция с щелочами. Щелочи (NaOH, KOH) выделяют из растворов, содержащих катионы Hg_2^{2+}, черный осадок оксида ртути (I) Hg_2O:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg_2O + H_2O$$

Осадок растворяется в азотной и концентрированной уксусной кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $Hg_2(NO_3)_2$ и прибавляют 2-3 капли раствора NaOH или KOH. Выделяется черный осадок оксида ртути (I).

Аналитические реакции катиона свинца Pb^{2+}.

1. Реакция с хлорид-ионами. В кислых растворах (при $pH < 7$) катионы свинца образуют хлорид-ионами белый осадок хлорида свинца $PbCl_2$:

$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2 \downarrow$$

Осадок хлорида свинца растворяется в горячей воде, но при охлаждении раствора из него снова выпадает хлорид свинца, но уже в форме игл. В разбавленных щелочных растворах вместо осадка $PbCl_2$ выпадает осадок гидроксида свинца (II). Из концентрированных щелочных растворов осадок хлорида свинца не выпадает.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и прибавляют 3-4 капли раствора хлорида натрия. Выпадает белый осадок $PbCl_2$.

К полученной смеси приливают ~1,5 мл дистиллированной воды и нагревают до растворения осадка. При охлаждении раствора из него снопа выпадает осадок $PbCl_2$ в виде игл.

2. Реакции с хромат ионами и дихромат-ионами (CrO_4^{2-} и Cr_2O_7). В уксуснокислой среде катионы свинца образуют желтый кристаллический

осадок хромата свинца (II):

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$$
$$Pb^{2+} + C_2O_7^{2-} + 3CH_3COOH + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 \downarrow + 2CH_3COOH$$

Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водном аммиаке, но растворяется в щелочах с образованием комплекса:

$$PbCrO_4 \downarrow + 4NaOH \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2CrO_4$$

Мешают катионы, образующие нерастворимые хроматы: Ba^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора $Pb(NO_3)_2$, 2-3 капли раствора ацетата натрия и ~3 капли раствора хромата K_2CrO_4 или дихромата $K_2Cr_2O_7$ калия. Выпадает желтый кристаллический осадок.

3. Реакция с сульфат-ионами SO_4^{2-}. Катионы свинца Pb^{2+} образуют белый осадок сульфата свинца (II):

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$$

В отличие от осадков $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$ осадок $PbSO_4$ при нагревании растворяется в щелочах:

$$PbSO_4 \downarrow + 4NaOH \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4$$

Растворяется так же в концентрированной серной кислоте:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2$$

Растворяется в 30 % растворе ацетата аммония:

$$2PbSO_4 + 2CH_3COONH_4 \rightarrow [Pb(CH_3COO)]_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Открытию свинца мешают катионы, образующие малорастворимые сульфаты (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+} и др.).

Методика. В пробирку вносят 5 капель раствора $Pb(NO_3)_2$ и прибавляют столько же капель раствора сульфата натрия или калия, выпадает белый осадок сульфата свинца. Осадок делят на две части. К одной части прибавляют раствор щелочи, к другой – 30 % раствор ацетата аммония. Осадок растворяется в обоих случаях.

4. Реакция с йодид-ионами (фармакопейная). Катионы свинца при взаимодействии в растворах с йодид-ионами I^- образуют желтый осадок йодида свинца, растворимый в избытке реактива с образованием

тетрайодоплюмбат-ионов (II) $[PbI_4]^{2-}$:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$$
$$PbI_2 + 2I^- \rightarrow [PbI_4]^{2-}$$

Осадок йодида свинца растворяется при нагревании в воде, в растворе уксусной кислоты. При охлаждении раствора из него снова выпадают красивые золотисто-желтые кристаллы йодида свинца (реакция «золотого дождя»). Мешают катионы Cu^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора нитрата свинца, прибавляют 3 капли раствора йодида калия. Выпадает желтый осадок йодида свинца.

К смеси прибавляют несколько капель воды, подкисленной уксусной кислотой, и нагревают до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остыть на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые чешуйчатые кристаллы йодида свинца.

5. Реакция с родизонатом натрия $Na_2C_6H_6$. Катионы свинца образуют с органическим реагентом - родизонатом натрия - окрашенный комплекс синего цвета, состава $Pb_3(C_6O_6)_2(OH)_2$, который в слабокислой среде ($pH = 2{,}8$) изменяет окраску на красную.

Реакция обычно проводится капельным методом на фильтровальной бумаге. Мешают катионы Ag^+, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Tl^+, Sn^{2+}.

Методика. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $Pb(NO_3)_2$ и каплю свежеприготовленного 0,2 % раствора родизоната натрия. Образуется синее пятно или кольцо. На пятно наносят каплю тартратного буферного раствора. Цвет пятна изменяется на красный.

6. Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Катионы свинца при реакции с сульфид-ионами S^{2-} образуют черный осадок сульфида свинца PbS:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$$

Осадок растворяется в азотной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли свинца (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает черный осадок сульфида свинца PbS.

5.4 Лабораторная работа 3. Изучение характерных реакций катионов III аналитической группы

Цель работы:

– изучить основные аналитические реакции третьей группы катионов.

Характеристика группы

К третьей аналитической группе относятся катионы кальция Ca^{2+}, стронция Sr^{2+} и бария Ba^{2+}. Групповым реактивом данной группы является водный раствор серной кислоты (обычно с концентрацией ~1 моль/л).

При действии группового реагента катионы третьей аналитической группы осаждаются в виде сульфатов кальция $CaSO_4$, стронция $SrSO_4$ и бария $BaSO_4$. При действии группового реагента катионы кальция неполностью осаждаются из водного раствора в форме осадка сульфата кальция – часть ионов Ca^{2+} остаются в растворе. Для более полного осаждения катионов кальция в форме сульфата кальция при действии реагента к анализируемому раствору прибавляют этанол, в присутствии которого растворимость сульфата кальция уменьшается.

Сульфаты кальция, стронция и бария практически нерастворимы в разбавленных кислотах, щелочах. Сульфат бария заметно растворим в концентрированной серной кислоте с образованием кислой соли $Ba(HSO_4)_2$. Сульфат кальция растворим в водном растворе сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ с образованием комплекса $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$; сульфаты стронция и бария – не растворяются.

Оборудование и реактивы:

– растворы солей свинца, бария, стронция, кальция;

– растворы оксалата аммония, дихромата калия, хромата калия, гексацианоферрата (II) калия, хлорида олова (II) - свежеприготовленный;

– растворы хлорида натрия и калия, бромида, иодида;

– 30% раствор натрия или аммония ацетата;

– насыщенный раствор хлорида аммония;

– «гипсовая вода» (насыщенный раствор кальция сульфата);

– этанол;

– медные пластинки или монеты;

– учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов первой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Ход работы:

Аналитические реакции катиона кальции Ca^{2+}

1. Реакции с сульфат-ионами (SO_4^{2-}). Катионы кальция образуют с сульфат-ионами белый осадок малорастворимого в воде сульфата кальция, который при медленной кристаллизации выделяется в форме игольчатых кристаллов гипса – дигидрата сульфата кальция:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Для увеличения полноты осаждения к раствору добавляют равный объем этанола – в водно-этанольной среде растворимость сульфата кальция уменьшается по сравнению с растворимостью в чистой воде.

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

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

что позволяет отделить катионы Ca^{2+} от катионов Sr^{2+} и Ba^{2+}.

При нагревании с растворимыми карбонатами, например, раствором соды Na_2CO_3, белый осадок сульфата кальция переходит в белый осадок карбоната кальция:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Карбонат кальция растворим в кислотах, поэтому нагревание $CaSO_4$ с последующим растворением образующегося осадка карбоната кальция используют для отделения катионов кальция (вместе с катионами стронция и бария) от других катионов и перевода их в раствор.

Реакцию катионов кальция сульфат-ионами можно провести как микрокристаллическую.

Методика. Каплю раствора хлорида кальция $CaCl_2$ наносят на предметное стекло, прибавляют каплю раствора серной кислоты и слегка упаривают смесь. Под микроскопом наблюдают образовавшиеся игольчатые кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в виде красивых сросшихся пучков или звездочек.

2. Реакция с оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ (фармакопейная). Катионы кальция образуют с оксалатом аммония белый кристаллический осадок оксалата кальция:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \downarrow$$

Реакцию проводят в слабокислой среде ($pH = 6 - 6{,}5$) в присутствии уксусной кислоты, в которой оксалат кальция не растворяется.

Осадок CaC_2O_4 нерастворим в растворе аммиака, но растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием щавелевой кислоты, например:

$$CaC_2O_4 \downarrow + 2HCI \rightarrow CaCl_2 + H_2C_2O_4$$

Мешают катионы стронция, бария и другие, дающие такие же осадки.

Методика. В пробирку вносят три капли раствора $CaCl_2$, прибавляют каплю раствора уксусной кислоты и 3 капли раствора оксалата аммония. Выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция.

3. Реакция с гексацианоферратом калия (II). Катионы Ca^{2+} образуют с гексацианоферратом калия (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ при нагревании раствора до кипячения в присутствии катионов аммония белый кристаллический осадок

смешанного гексацианоферрата (II) аммония и кальция $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$:

$$2NH_4^+ + Ca^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow (NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$$

Осадок растворим в уксусной кислоте. Мешают катионы Ba^{2+} и другие катионы, образующие осадки ферроцианидов.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли насыщенного водного раствора $CaCl_2$, 2-3 капли свежеприготовленного насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок.

4. Реакция с родизонатом натрия. Катионы Ca^{2+} образуют со свежеприготовленным раствором родизоната натрия $Na_2C_6O_6$ в щелочной среде осадок фиолетового комплекса $Ca_2C_6O_6(OH)_2$:

$$Na_2C_6O_6 + 2Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca_2C_6O_6(OH)_2 + 2Na^+$$

Катионы Sr^{2+} и Ba^{2+} не мешают, так как в щелочной среде не образуются осадки с родизонатом натрия.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $CaCl_2$, 3-4 капли раствора $NaOH$ и ~2 капли свежеприготовленного 0,2 % раствора родизоната натрия. Выпадает фиолетовый осадок.

При проведение реакции на фильтровальной бумаге поступают следующим образом. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю щелочного раствора $CaCl_2$ и каплю свежеприготовленного 0,2 % раствора $Na_2C_6O_6$. Образуется пятно (или осадок) фиолетового цвета.

5. Окрашивание пламени газовой горелки. Соли (или другие соединения) кальция окрашивают пламя газовой горелки в кирпично-красный цвет.

Методика. На кончике платиновой или нихромовой проволоки, смоченной раствором HCl, вносят в пламя газовой горелки несколько кристаллов соли кальция или каплю раствора $CaCl_2$. Пламя окрашивается в кирпично-красный цвет.

Аналитические реакции катиона стронция Sr^{2+}

1. Реакция с сульфат-ионами (SO_4^{2-}). Катионы Sr^{2+} образуют с сульфат-ионами белый кристаллический осадок сульфата стронция $SrSO_4$:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4 \downarrow$$

Осадок нерастворим в щелочах, в растворе сульфата аммония (в отличие от сульфата кальция, который растворим в этом реагенте).

Осадок сульфата стронция образуется и при прибавлении «гипсовой воды» (насыщенный водный раствор сульфата кальция) к растворам, содержащим соли стронция, поскольку растворимость в воде сульфата

стронция ниже растворимости сульфата кальция. Добавление «гипсовой воды» приводит к образованию осадка $SrSO_4$ лишь при нагревании; без нагревания осадок $SrSO_4$ выделяется только при длительном стоянии. Мешают катионы бария Ba^{2+}.

При нагревании осадка $SrCO_3$, с раствором соды от, как и сульфат кальция, переходит в карбонат стронция, так же нерастворимый в кислотах.

Методика.

а) Реакция с "гипсовой водой". В пробирку вносят 4 капли раствора хлорида стронция $SrCl_2$, прибавляют 5-6 капель "гипсовой воды'", нагревают на водяной бане и оставляют на ~10-15 минут. Постепенно выделяется белый осадок сульфата стронция.

б) Реакция с серной кислотой. В пробирку вносят 1-2 капли раствора $SrCl_2$, прибавляют 2-3 капли раствора серной кислоты. Выпадает белый кристаллический осадок сульфата стронция.

2. Реакция с карбонат-ионами. Катионы Sr^{2+} образуют при нагревании с карбонат-ионами CO_3^{2-} белый кристаллический осадок карбоната стронция:

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3$$

Осадок растворяется в кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора $SrCl_2$, прибавляют столько же капель раствора карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ и осторожно нагревают пробирку с раствором. Выпадает белый осадок карбоната стронция.

3. Реакция с родизонатом натрия. Катионы Sr^{2+} образуют с родизонатом натрия $Na_2C_6O_6$ в нейтральной среде бурый осадок родизоната стронция, состава SrC_6O_6:

$$Sr^{2+} + Na_2C_6O_6 \rightarrow SrC_6O_6 + 2Na^+$$

Реакцию проводят капельным методом на фильтровальной бумаге. Катионы бария также образуют бурый осадок с родизонатом натрия. Однако родизонат стронция, в отличии от родизоната бария, растворим в хлороводородной кислоте, тогда как родизонат бария при взаимодействии с HCl превращается в ярко-красный гидрородизонат бария.

Методика. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $SrCl_2$ и каплю свежеприготовленного 0,2 % раствора родизоната натрия. Наблюдается образование красно-бурого пятна. На пятно наносят каплю раствора HCl. Окраска пятна исчезает (в присутствии катионов бария окраска не исчезает, а переходит из бурой в ярко-красную).

4. Окрашивание пламени газовой горелки. Соли (и другие соединения) стронция при внесении в бесцветное пламя газовой горелки окрашивают пламя в карминово-красный цвет. Методика аналогична описанной выше для теста на другие катионы.

Аналитические реакции катионов бария Ba^{2+}

1. Реакция с сульфат-ионами (SO_4^{2-}). Катионы бария Ba^{2+} образуют с сульфат-ионами SO_4^{2-} белый кристаллический осадок сульфата бария:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

Мешают катионы Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}.

Осадок нерастворим в щелочах и кислотах. При нагревании с растворами карбонатов (например, соды) сульфат бария превращается в малорастворимый карбонат бария, который растворяется в кислотах:

$$BaSO_4 \downarrow + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$
$$BaCO_3 \downarrow + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора $SrCl_2$ и прибавляют по каплям раствор H_2SO_4. Выпадает белый мелкокристаллический осадок сульфата бария.

2. Реакция с дихромат-ионами ($C_2O_7^{2-}$). В присутствие ацетат-ионов ионы Ba^{2+} образуют с дихромат-ионами желтый осадок хромата бария:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 2CH_3COO^- + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4 \downarrow + 2CH_3COOH$$

Образование осадка хромата $BaCrO_4$, а не дихромата бария $BaCr_2O_7$ объясняется меньшей растворимостью хромата в воде. В водных растворах дихроматов устанавливается равновесие:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

В присутствии катиона Ba^{2+} образуется и выпадает в осадок малорастворимый хромат $BaCrO_4$, тогда как дихромат $Ba_2Cr_2O_7$ в осадок не выпадает вследствие его более высокой растворимости. В результате равновесие смещается вправо, и в растворе накапливаются ионы водорода, что препятствует более глубокому смещению равновесия. Поэтому для нейтрализации ионов водорода в раствор вводят ацетат натрия CH_3COONa. Ацетат-ионы CH_3COO^-, образующиеся при электролитической диссоциации ацетата натрия, связывают ионы водорода в малодиссоциированную слабую уксусную кислоту CH_3COOH, вследствие чего равновесие образования хромат-ионов из дихромат-ионов смещается вправо. При этом возрастает полнота осаждения хромата бария.

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

Мешают Ag^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и другие катионы, дающие осадки хроматов. Катионы Ca^{2+}, Sr^{2+} не мешают открытию катионов бария.

Методика. В пробирку вносят 5 капель раствора $BaCl_2$ и прибавляют 5

капель раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и 4-5 капель раствора ацетата натрия CH_3COONa. Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария.

Хромат бария образуется также при реакции катионов Ba^{2+} с хромат-ионами:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4$$

3. Реакция с родизонатом натрия. Катионы Ba^{2+} реагируют с родизонатом натрия $Na_2C_6O_6$ в нейтральной среде с образованием красно-бурого осадка родизоната бария:

$$Ba^{2+} + Na_2C_6O_6 \rightarrow BaC_6O_6 + 2Na^+$$

При прибавлении раствора хлороводородной кислоты красно-бурый осадок родизоната бария превращается в ярко-красный гидрородизонат бария $Ba(HC_6O_6)_2$. Мешают катионы Pb^{2+}.

Реакцию проводят капельным методом на фильтровальной бумаге. Методика аналогична описанной для реакции катионов стронция с родизонатом натрия.

4. Окрашивание пламени газовой горелки. Соли и другие соединения бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет. Методика – такая же, как и в других вышеописанных методах.

5.5 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп

Цель работы:

– научиться проводить систематический анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп.

Оборудование и реактивы:

– раствор соли ртути (I);
– 0,05 моль/л раствор соли серебра;
– растворы солей свинца, бария, стронция, кальция;
– растворы оксалата аммония, дихромата калия; хромата калия;
– раствор гексацианоферрата (II) калия;
– раствор хлорида олова (II) - свежеприготовленный;
– растворы хлорида натрия и калия, бромида, иодида;
– 30% раствор натрия или аммония ацетата;
– насыщенный раствор хлорида аммония;
– «гипсовая вода» (насыщенный раствор кальция сульфата);
– этанол;
– медные пластинки или монеты;
– растворы солей: лития, аммония, натрия, калия нитратов или

хлоридов, гидрофосфата аммония, карбоната натрия;

– насыщенный раствор гексагидрокобальтата калия в насыщенном растворе хлорида калия;
– свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия;
– раствор гексанитрокупрата (II) натрия и свинца;
– реактив Неслера: $K_2[HgI_4] + KOH$;
– этанол;
– формалин – 40% раствор формальдегида в воде;
– 0,1% спиртовой раствор фенолфталеина;
– индикаторная бумага – красная лакмусовая.

Ход работы:

Контрольную задачу получают в пробирке, перемешивают и делят на 2 части. Для анализа используют только одну часть раствора. В соответствии с предлагаемым ходом анализа оформляют протокол, фиксируя все свои действия, наблюдения, выводы из них, записывая соответствующие уравнения реакций обнаружения катионов в ионном виде.

Предварительные наблюдения. Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трех групп, может быть с осадком или без осадка. Осадок может содержать либо хлориды серебра, свинца, ртути (I), либо сульфаты бария, стронция, свинца, кальция, в концентрированном растворе - также сульфаты серебра, ртути (I), либо все вместе взятые. Если осадок темнеет при стоянии, можно предположить, что присутствуют катионы серебра или ртути (I),хлориды которых разлагаются на свету.

Предварительные испытания. В случае раствора без осадка действуют на отдельные порции раствора. Раствором гидроксида натрия или калия с целью обнаружения ионов аммония. Групповыми реагентами на катионы второй и третьей аналитических групп с целью их обнаружения.

В случае обнаружения белых осадков при добавлении при одного из реагентов делают вывод о присутствии катионов либо только второй, либо только третьей аналитических групп. В том случае, когда осадок образуется при добавлении как HCl, так и H_2SO_4, можно предположить, что в растворе присутствуют:

– либо катионы второй и третьей групп одновременно,
– либо только катионы свинца.

При отрицательной реакции на катионы третьей группы проводят обнаружение катиона кальция, добавляя к сернокислому раствору этанол. В присутствии катиона кальция происходит помутнение раствора. В случае раствора с осадком предварительные испытания ограничивают только действием на отдельную порцию раствора гидроксида натрия с целью обнаружения иона аммония.

В зависимости от внешнего вида контрольной задачи (с осадком или без осадка) выбирают систематический ход анализа катионов.

5.6 Лабораторная работа 4. Изучение характерных реакций катионов IV аналитической группы

Цель работы:

– научиться проводить аналитические реакции четвертой группы катионов.

Характеристика группы

Четвертая аналитическая группа включает катионы алюминия Al^{3+}, хрома Cr^{3+}, цинка Zn^{2+}, мышьяка As^{3+} и As^{5+}, олова Sn^{2+} и Sn^{4+}. Групповым реагентом является водный раствор гидроксида натрия (или калия) в присутствии пероксида водорода (обычно – избыток ~2 моль/л раствора $NaOH$ в присутствии H_2O_2) иногда без перекиси водорода.

При действии группового реагента катионы четвертой аналитической группы осаждаются из водного раствора в виде амфотерных гидроксидов, растворимых в избытке щелочи с образованием гидрокомплексов:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$
$$Al(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$$
$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$
$$Cr(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-}$$
$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow$$
$$Sn(OH)_2 + 4OH^- \rightarrow [Sn(OH)_6]^{4-}$$

В присутствии пероксида водорода катионы Cr^{3+}, As^{3+} и Sn^{2+} окисляются соответственно до хромат-ионов CrO_4^{2-}, арсенат-ионов AsO_4^{3-} и гексагидроксостаннат-ионов (IV) $[Sn(OH)_6]^{4-}$.

Осадки гидроксидов катионов четвертой аналитической группы не растворяются в водном аммиаке, за исключением гидроксида цинка $Zn(OH)_2$, который растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

При растворении катионов четвертой аналитической группы мышьяк (III) и мышьяка (V) считают катионами As^{3+} и As^{5+} условно, так как в водных средах соответствующие соединения присутствуют обычно не в форме указанных катионов, а в форме анионов – арсенит-ионов AsO_3^{3-} или AsO_2^- - анионов ортомышьяковистой H_3AsO_3 или метамышьяковистой $HAsO_2$ кислот и арсенат-ионов AsO_4^{3-} - анионов мышьяковой кислоты H_3AsO_4. В концентрированных растворах хлороводородной кислоты существуют комплексные анионы $[AsCl_4]^-$ и $[AsCl_6]^-$.

Даже если исходное вещество и содержало формально мышьяк в виде катионов $AsCl_3$, As_2O_3, As_2O_5 и т.д., то в водной среде оно гидролизуется с дальнейшим образованием анионной формы мышьяка (III) или мышьяка (V):

$$AsCl_3 + 3H_2O \leftrightarrow H_3AsO_3 + 3HCl$$
$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3 \leftrightarrow 2HAsO_2 + 2H_2O$$
$$As_2O_5 + 3H_2O \leftrightarrow 2H_3AsO_4$$

В соответствии с изложенным при проведении анализа по кислотно-основному методу обычно используют аналитические реакции на арсенит- или арсенат-ионы, а не на катионы мышьяка (III) или мышьяка (V).

Олово (IV) обычно открывают, предварительно восстановив его металлическим железом, магнием, алюминием и т.д. до олова (II).

Оборудование и реактивы:

– растворяя солей: нитратов алюминия, хрома (III), цинка, висмута (III); хлорида олова (II), хромата и дихромата калия, йодида калия, арсенита и арсената натрия, нитрата кобальта, сульфида аммония, молибдата аммония, гидрокарбоната натрия, гексацианоферрата (II) калия;

– раствор йода в йодиде калия;

– магнезиальная смесь (смесь растворов хлоридов магния и аммония и аммиака);

– 6 % раствор пероксида водорода;

– 0,2 % раствор крахмала;

– насыщенный раствор ализарина в 50 % этиловом спирте, 0,1 % раствор дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе;

– амиловый спирт, диэтиловый эфир или их смесь;

– кристаллический гидрокарбонат натрия;

– металлическое железо (стружка или скрепки);

– учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов четвертой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Ход работы:

Аналитические реакции катиона цинка Zn^{2+}

1. Реакция с щелочами (NaOH, KOH и. др.). Катионы цинка Zn^{2+} образуют с гидроксидами щелочных металлов белый осадок, растворяющийся в избытке щелочи с образованием бесцветного гидрокомплекса:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow$$
$$Zn(OH)_2 \downarrow + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель раствора хлорида цинка, прибавляют 1-2 капли раствора NaOH. Выпадает белый осадок гидроксида цинка. Продолжают прибавлять по каплям раствор NaOH при перемешивании. Осадок растворяется.

2. Реакция с раствором аммиака. Как и щелочи, аммиак вначале образует

с катионами Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка, который при дальнейшем прибавлении раствора аммиака растворяется с образованием бесцветного комплекса цинка $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Zn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2NH_4^+$$
$$Zn(OH)_2 + 2NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель раствора хлорида цинка, прибавляют 1-2 капли раствора $NH_3 \cdot H_2O$. Выпадает белый осадок гидроксида цинка. Продолжают прибавлять по каплям раствор $NH_3 \cdot H_2O$ при перемешивании. Осадок растворяется.

3. Реакция с сульфид-ионами (S^{2-}). В нейтральной, слабокислой или слабощелочной среде ($4 < pH < 9$) катионы цинка образуют с сульфид-ионами белый осадок сульфидацинка:

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$$

Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в растворах HCl минеральных кислот. Реакцию часто проводят в уксуснокислой среде, так как в этих условиях открытию Zn^{2+} не мешают остальные катионы четвертой аналитической группы, за исключением олова (II).

Методика. К 2-3 каплям раствора $ZnCl_2$ прибавляют 1-2 капли свежего раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$. Выпадает белый осадок сульфида цинка.

4. Реакция с гексацианоферратом калия (II). Катионы Zn^{2+} образуют (быстрее при нагревании) с $K_4[Fe(CN)_6]$ в нейтральной или слабокислой среде белый осадок смешанного гексацианоферрата (II) калия и цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$:

$$2K^+ + 3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

Осадок нерастворим в разбавленной HCl; растворяется в щелочах, поэтому реакцию нельзя проводить в щелочной среде. Мешают все катионы, образующие малорастворимые ферроцианиды. Катионы Al^{3+} и Cr^{3+} не мешают.

Методика. В пробирку к 5-10 каплям раствора $ZnCl_2$ прибавляют 5-6 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Смесь нагревают до кипения. Выпадает белый осадок гексацианоферрата (II) калия и цинка.

5. Реакция с дитизоном (дифенилтиокарбазоном). При смешении хлороформного раствора дитизона (экстракционный реагент) с водным щелочным раствором, содержащим катионы Zn^{2+} образуется дитизонатный комплекс цинка красного цвета, экстрагирующийся из водной фазы в органическую. Хлороформный слой принимает более интенсивную красную окраску, чем водный. Протекание реакции предположительно можно описать следующей схемой:

$$Zn^{2+} + H_2D \rightarrow [Zn(HD)_2] + 2H^+$$

Наличие щелочи способствует протеканию реакции. Мешают катионы, образующие дитизонатные комплексы (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}).

Методика. В пробирку вносят 5-10 капель раствора $ZnCl_2$, прибавляют постепенно несколько капель раствора $NaOH$ до растворения выпавшего осадка и около 5 капель хлороформного раствора дитизона. Пробирку встряхивают несколько раз. Хлороформный слой окрашивается в красный цвет.

6. Реакция образования «зелени Ринмана». При нагревании смеси нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ и нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$ протекает реакция образования смешанного оксида кобальта и цинка $CoZnO_2$ зеленого цвета – так называемой «зелени Ринмана»:

$$Zn(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 \rightarrow CoZnO_2 + 4NO_2 + O_2$$

Методика. В пробирке или в фарфоровом тигле смешивают ~5 капель раствора $Zn(NO_3)_2$ и ~5 капель раствора $Co(NO_3)_2$. Смесь нагревают до кипения и кипятят около минуты. Горячим раствором смачивают полоску фильтровальной бумаги, высушивают ее и озоляют в фарфоровом тигле на газовой горелке. Образуется зола зеленого цвета.

Аналитические реакции катиона алюминия Al^{3+}

1. Реакция с щелочами. Катионы Al^{3+} при реакции с щелочами в растворах дают белый осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, который растворяется в избытке щелочи с образованием гидрокомплекса $[Al(OH)_4]^-$:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$
$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

Наиболее полное осаждение происходит при $pH = 5 - 6$. Осадок $Al(OH)_3$ растворяется в кислотах, но не растворяется в аммиаке.

При нагревании щелочного раствора комплексной соли с хлоридом аммония гидроксокомплексы алюминия разрушаются и снова выпадает осадок гидроксида алюминия:

$$[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_3\uparrow + H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли алюминия, по каплям добавляют раствор $NaOH$. Выпадает белый осадок. Продолжают прибавление $NaOH$, осадок растворяется. При добавлении к полученному раствору несколько кристаллов NH_4Cl и нагревании осадок $Al(OH)_3$ выпадает вновь.

2. Реакция с аммиаком. Катионы Al^{3+} образуют с аммиаком, как и с

щелочами, белый аморфный осадок гидроксида алюминия:

$$Al^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+$$

В избытке раствора аммиака осадок не растворяется, в отличие от действия щелочей.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли алюминия, по каплям добавляют раствор $NH_3 \cdot H_2O$. Выпадает белый осадок. Продолжают прибавление $NH_3 \cdot H_2O$, осадок растворяется. При добавлении к полученному раствору несколько кристаллов NH_4Cl и нагревании осадок $Al(OH)_3$ выпадает вновь.

3. Реакция с нитратом кобальта - образование «тенаровой сини». При прокаливании соли алюминия, смоченной разбавленным раствором нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$, образуется смешанный оксид алюминия и кобальта (алюминат кобальта) $Co(AlO_2)_2$ синего цвета:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2Co(NO_3)_2 \rightarrow 2Co(AlO_2)_2 + 4NO_2 + 6SO_3 + O_2$$

Методика. Полоску фильтровальной бумаги смачивают вначале 1-2 каплями раствора сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$, а затем 1-2 каплями разбавленного раствора нитрата кобальта. Бумагу высушивают, помещают в фарфоровый тигель и озоляют на газовой горелке. Получают золу синего цвета.

3. Реакция с ализарином (1,2-диоксиантрахинон). Ализарин в реакциях с катионами алюминия Al^{3+} в аммиачной среде образует малорастворимые комплексные соединения ярко-красного цвета, называемые "алюминиевыми лаками".

Комплекс устойчив в уксуснокислой среде. Мешают катионы, образующие комплексы с ализарином: (Zn^{2+}, Sn^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} и др.).

Методика. На лист фильтровальной бумаги наносят 1-2 капли раствора соли алюминия. Бумагу держат 1-2 мин в парах аммиака над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Пары аммиака, соприкасаясь с влажным пятном, образуют на бумаге гидроксид алюминия.

На пятно наносят каплю раствора ализарина и снова держат бумагу в парах аммиака. Пятно вначале окрашивается в фиолетовый цвет (цвет фона ализарина). Бумагу подсушивают, наносят на нее 1-2 капли раствора уксусной кислоты и снова высушивают. Пятно становится розово-красным.

4. Реакция с алюминоном (аммонийной солью ауринтрикарбоиовой кислоты). В уксуснокислой или аммиачной среде катион Al^{3+} при взаимодействии с алюминоном (для краткости обозначим NH_4L), образует комплекс красного цвета, по-видимому, состава $Al(OH)_2L$.

Реакция высокочувствительна. Метают катионы Ca^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, также образующие окрашенные комплексы с алюминоном.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли алюминия, 2-3 капли раствора уксусной кислоты и 3-5 капель 0,01%-го раствора алюминона.

Смесь нагревают на водяной бане, прибавляют несколько капель раствора аммиака до щелочной реакции (по лакмусовой бумаге) и 2-3 капли раствора карбоната аммония. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

Аналитические реакции катиона олова (II) Sn^{2+}

1. Реакция с щелочами. Соединения олова (II) при взаимодействии с щелочами выделяют из раствора белый осадок гидроксида олова (II) $Sn(OH)_2$, растворимый в избытке реагента с образованием гидроксокомплекса $[Sn(OH)_4]^{2-}$:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2 \downarrow$$
$$Sn(OH)_2 \downarrow + 2OH^- \rightarrow [Sn(OH)_4]^{2-}$$

Осадок $Sn(OH)_2$ растворяется в кислотах.

Методика. В пробирку вносят несколько капель раствора соли олова (II), прибавляют по каплям раствор $NaOH$: вначале до выпадения белого осадка $Sn(OH)_2$, а затем – до его растворения.

2. Реакция с аммиаком. При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему олово (II), выделяется белый осадок гидроксида олова $Sn(OH)_2$, который не растворяется в избытке аммиака:

$$Sn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Sn(OH)_2 + 2NH_4^+$$

Методика. В пробирку вносят несколько капель раствора соли олова (II), прибавляют по каплям раствор $NH_3 \cdot H_2O$ до выпадения белого осадка $Sn(OH)_2$.

3. Реакция с сульфид-ионами. При взаимодействии олова (II) с сульфид-ионами S^{2-} из раствора выпадает темно-коричневый осадок сульфида олова (II) SnS:

$$Sn^{2+} + S^{2-} = SnS$$

Осадок не растворяется в щелочах, в избытке раствора сульфида натрия.

Методика. К нескольким каплям раствора соли олова (II) прибавляют несколько капель раствора сульфида натрия Na_2S (или сульфида аммония $(NH_4)_2S$ либо сероводородной воды) выпадает бурый осадок сульфида олова (II) SnS

4. Реакция с солями висмута (III). Олово (II) – хороший восстановитель. Так, при взаимодействии с висмутом (III) в сильно-щелочной среде оно восстанавливает висмут до металла, окисляясь до олова (IV):

$$2Bi^{3+} + 3[Sn(OH)_4]^{2-} + 6OH^- \rightarrow 2Bi \downarrow + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

Металлический висмут, выделяясь в тонкодисперсном состоянии, образует осадок черного цвета.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора олова (II) и прибавляют по каплям раствор $NaOH$. Вначале выпадает белый осадок гидроксида олова, который при дальнейшем прибавлении $NaOH$ растворяется. К полученному щелочному раствору прибавляют 1-2 капли раствора нитрата висмута (III). При перемешивании смеси выпадает черный осадок металлического висмута.

Если осадок не образовался, скорее всего, неправильно создана среда (проверьте характер среды по индикаторной бумаге) или же приготовьте свежий раствор олова.

5. Реакция с хлоридом ртути (II). Олово (II) восстанавливает соединения ртути (II) до металлической ртути, выделяющийся, как и металлический висмут, в виде черного осадка. Реакция протекает в две стадии. Вначале ртуть (II) восстанавливается до ртути (I), а затем – до металлической ртути:

$$[SnCl_4]^{2-} + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + [SnCl_6]^{2-}$$
$$[SnCl_4]^{2-} + Hg_2Cl_2 \rightarrow 2Hg + [SnCl_6]^{2-}$$

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель солянокислого раствора хлорида олова (II) и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) - сулемы $HgCl_2$. Выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2, который постепенно чернеет за счет выделяющейся металлической ртути.

Аналитические реакции олова (IV) Sn^{4+}

1. Реакция олова (IV) с щелочами. При медленном (по каплям) прибавлении раствора щелочи к раствору, содержащему олово (IV) вначале выпадает белый осадок $Sn(OH)_4$, который называют α-оловянной кислотой – состав осадка можно представить формулой $H_2SnO_3 \cdot H_2O$. Свежеосажденный осадок растворяется в избытке раствора щелочи с образованием гидрокомплексов олова (IV) состава $[Sn(OH)_6]^{2-}$.

$$Sn^{4+} + 4OH^- \rightarrow Sn(OH)_4$$
$$Sn(OH)_4 + 2OH^- \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли олова (IV) и по каплям прибавляют раствор $NaOH$. Вначале выпадает белый осадок, который растворяется при добавлении избытка раствора щелочи.

2. Реакция с сульфид-ионами. Пропускание сероводорода H_2S через кислые растворы, содержащие олово (IV), или прибавлении к ним сероводородной воды приводит к выпадению желтого осадка сульфида олова (IV) SnS_2:

$$H_2[SnCl_6] + 2H_2S \rightarrow SnS_2 + 6HCl$$

Осадок сульфида олова (IV), в отличии от сульфида олова (II),

растворяется в избытке сульфида аммония $(NH_4)_2S$ или сульфида натрия Na_2S с образованием тиосолей:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

Поэтому при прибавлении растворов сульфидов аммония или натрия к кислым растворам солей олова (IV) осадок сульфида олова (IV) не выпадает

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора соли олова (IV) и прибавляют по каплям сероводородную воду. Выпадает желтый осадок сульфида олова (IV).

3. Реакция восстановления олова (IV) до олова (II). Для восстановления олова (IV) до олова (II) можно применить различные восстановители. При восстановлении олова (IV) металлическим железом в солянокислой среде реакция протекает по схеме:

$$[SnCl_6]^{2-} + Fe \rightarrow [SnCl_4]^{2-} + Fe^{2+} + Cl^-$$

Олово (II), полученное после восстановления олова (IV), открывают реакциями с солями висмута (III), с хлоридом ртути (II) и др.

Методика. В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли олова (IV), 2-3 капли концентрированной HCl, прибавляют немного железных опилок или железных стружек и нагревают смесь до кипения. Через 3-5 минут отфильтровывают оставшееся металлическое железо и в фильтрате открывают олово (II), как описано выше

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

1. Реакции со щелочами и аммиком. Катионы Cr^{3+} с растворами щелочей или аммиака образуют осадок гидроксида хрома (III) серо-зеленого или сине-фиолетового цвета:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$
$$Cr^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

Осадок $Cr(OH)_3$ обладает амфотерными свойствами, т.е. растворяется как в щелочах, так и в кислотах:

$$Cr(OH)_3\downarrow + 3OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-}$$
$$Cr(OH)_3\downarrow + 3HCl + 3H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3-} + 3Cl^-$$

В растворе аммиака гидроксид хрома (III) растворяется лишь частично с образованием фиолетового комплекса $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

$$Cr(OH)_3\downarrow + 6NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3OH^- + 6H_2O$$

Методика. В две пробирки вносят по несколько капель соли хрома (III). В них добавляют по каплям: в первую – раствор $NaOH$, во вторую – раствор аммиака до выпадения серо-зеленого (или сине-фиолетового) осадка. При прибавлении в первую пробирку (по каплям) раствора $NaOH$ и перемешивании осадок растворяется с образованием раствора зеленого цвета. Добавление (по каплям) во вторую пробирку раствора аммиака приводит лишь к частичному растворению осадка. Раствор над осадком становится фиолетовым.

2. Реакции окисления катионов хрома пероксидом водорода и другими окислителями. Катионы Cr^{3+} при взаимодействии с окислителями (пероксидом водорода, перманганатом калия и др.) окисляются до хромат-ионов CrO_4^{2-} (желтая окраска) или до дихромат-ионов $Cr_2O_7^{2-}$ (желто-оранжевая окраска):

а) Окисление пероксидом водорода. Окисление пероксидом водорода H_2O_2 проводят обычно в щелочной среде при нагревании:

$$2[Cr(OH)_6]^{3-} + 3H_2O_2 \leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + 2OH^- + 8H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли хрома (III), добавляют 4-5 капель 2 моль/л раствора $NaOH$, 2-3 капли 3%-го раствора H_2O_2 и нагревают до изменения зеленой окраски раствора (цвет аквакомплексов $[Cr(H_2O)_6]^{3-}$) на желтую (цвет хромат-ионов).

б) Окисление перманганатом калия. Разбавленный раствор перманганата калия $KMnO_4$ в сернокислой среде при нагревании окисляет катион хрома Cr^{3+} до дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$:

$$10Cr^{3+} + 6MnO_4^- + 11H_2O = 5Cr_2O_7^{2-} + 6Mn^{2+} + 22H^+$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли хрома (III) (не хлорида!), прибавляют 3-4 капли раствора серной кислоты, нагревают и прибавляют к ней по каплям раствор $KMnO_4$ до желто-оранжевой окраски раствора. При дальнейшем прибавлении реагента $KMnO_4$ выпадает бурый осадок $MnO(OH)_2$.

в) Окисление персульфатом аммония. Катионы Cr^{3+} в кислой среде окисляются персульфат-ионами $S_2O_8^{2-}$ до дихромат-ионов $Cr_2O_7^{2-}$, окрашивающего раствор в желто-оранжевый цвет:

$$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+$$

Реакция ускоряется в присутствии следов солей серебра (I), действующих как катализатор.

Методика. В пробирку вносят последовательно 5-6 капель раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, 1 каплю 1 моль/л раствора серной кислоты H_2SO_4, каплю раствора азотнокислого серебра $AgNO_3$ и 2-3 капли раствора сульфата или нитрата хрома (III) (но не хлорида, так как хлорид-ионы также окисляются!). Раствор принимает желто-оранжевую окраску (цвет дихромат-

ионов $Cr_2O_7^{2-}$).

3. Реакция образования надхромовой кислоты. Окисление катионов Cr^{3+} до хромат- или дихромат-ионов подтверждают реакцией образования надхромовой кислоты H_2CrO_6.

При действии пероксида водорода H_2O_2 на раствор, содержащий хромат-ионы в сернокислой среде образуется надхромовая кислота H_2CrO_6 синего цвета:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \leftrightarrow 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

В водных растворах надхромовая кислота неустойчива и разлагается до соединений хрома (III), окрашивающих раствор в зеленый цвет. Однако в растворах органических растворителей она сравнительно устойчива. Поэтому ее обычно экстрагируют из водного раствора органическим экстрагентом (диэтиловым эфиром, изоамиловым спиртом и др.), который окрашивается в интенсивно синий цвет.

Методика. Желтый раствор, полученный при окислении хрома (III) пероксидом водорода, нагревают до кипения, охлаждают под струей холодной воды, прибавляют 5 капель пероксида водорода, ~5 мл смеси амилового спирта и диэтилового эфира, тщательно перемешивают и прибавляют по каплям раствор H_2SO_4 (1 моль/л). Верхний органический слой окрашивается в интенсивно синий цвет.

5.7 Контрольная задача. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы

Цель работы:

– научиться проводить анализ смеси катионов четвертой группы в растворе.

Оборудование и реактивы:

– растворы солей: нитратов алюминия, хрома (III), цинка, висмута (III); хлорида олова (II), хромата и дихромата калия, йодида калия, арсенита и арсената натрия, нитрата кобальта, сульфида аммония, молибдата аммония, гидрокарбоната натрия, гексацианоферрата (II) калия;

– раствор йода в йодиде калия;

– магнезиальная смесь (смесь растворов хлоридов магния и аммония и аммиака);

– 6 % раствор пероксида водорода;

– 0,2 % раствор крахмала;

– насыщенный раствор ализарина в 50 % этиловом спирте, 0,1 % раствор дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе;

– амиловый спирт, диэтиловый эфир или их смесь;

– кристаллический гидрокарбонат натрия;
– металлическое железо (стружка или скрепки);
– учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов четвертой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Ход работы:

При наличии осадка его растворяют добавлением нескольких капель 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты HCl.

Анализ раствора, содержащего смесь всех катионов четвертой аналитической группы, ведут по следующей схеме.

Вначале проводят предварительные испытания: в отдельных небольших пробах (несколько капель) анализируемого раствора дробным методом открывают катионы, присутствующие в растворе, учитывая мешающее действие отдельных катионов друг на друга. Далее проводят систематический анализ.

Контрольные вопросы:

1. Почему образование надхромовой кислоты для обнаружения хрома (III) проводят в присутствии амилового спирта?
2. К солянокислому раствору, содержащему олово (II), прибавили раствор сулемы. Какие изменения наблюдаются в растворе? Объясните происходящее и напишите уравнения реакций.

5.8 Лабораторная работа 5. Изучение характерных реакций катионов V аналитической группы

Цель работы:

– научиться рассчитывать значения pH растворов кислот, оснований;
– научиться проводить аналитические реакции катионов пятой группы.

Характеристика группы

К пятой аналитической группе относятся катионы магния Mg^{2+}, марганца Mn^{2+}, железа Fe^{2+} и Fe^{3+}, сурьмы Sb^{3+} и Sb^{5+}, висмута Bi^{3+}. Групповым реагентом является водный раствор щелочи (обычно ~2 моль/л раствора NaOH) или 25% водный раствор аммиака.

При действии группового реагента катионы пятой аналитической группы осаждаются из водного раствора в виде гидроксидов $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $SbO(OH)_3$, $Bi(OH)_3$. Гидроксиды катионов пятой аналитической группы не растворяются в избытке группового реагента, в отличии от катионов четвертой аналитической группы.

На воздухе гидроксиды марганца (II) и железа (II) постепенно окисляются кислородом:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$
$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2$$

При действии группового реагента в присутствии пероксида водорода происходит окисление железа (II) до железа (III), марганца (II) – до марганца (IV), сурьмы (III) – до сурьмы (V):

$$2Fe(OH)_2 + 2H_2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$$
$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2 + H_2O$$
$$Sb(OH)_3 + H_2O_2 \rightarrow SbO(OH)_3 + H_2O$$

Соли сурьмы (III) и сурьмы (V) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых основных солей сурьмы. Поэтому обычно используют кислые растворы сурьмы (III) и сурьмы (V), в которых их гидролиз подавляется и образуется соответствующие ацидокомплексы. Так, в концентрированных растворах HCl присутствуют ацидокомплексы $[SbCl_4]^-$ или $[SbCl_6]^-$.

Соединения сурьмы окрашивают пламя газовой горелки в голубой цвет.

Соли висмута (III) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых оксосоединений – солей висмутила, формально содержащих катионы висмутила BiO^+ (например BiOCl, $BiONO_3$ и др.). Если соль висмута (III) растворить в воде, то получают мутный раствор вследствие образования частиц продуктов гидролиза. Для подавления гидролиза и получения прозрачных растворов солей висмута (III) растворяют не в чистой воде, а в растворах кислот, чаще всего - в растворе HCl, в котором висмут (III) присутствует в форме хлоридных комплексов $[BiCl_6]^{3-}$. На практике обычно используют солянокислые растворы хлорида висмута (III).

Аквакомплексы $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ марганца (II) окрашены в бледно-розовый цвет, поэтому водные растворы солей марганца (II) при достаточно больших концентрациях имеют бледно-розовую окраску. Сильно разбавленные водные растворы солей марганца (II) практически бесцветны.

Катионы Mn^{2+} под действием различных окислителей окисляются до перманганат-ионов MnO_4^- окрашивающих раствор в малиново-фиолетовый цвет. В качестве окислителей применяют висмутат натрия $NaBiO_3$, персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_3$, диоксид свинца PbO_2. Чаще всего используют висмутат натрия. Реакцию окисления катионов Mn^{2+} до MnO_4^-используют для открытия катионов в растворе.

Реакции окисления проводят в отсутствие хлорид-ионов Cl^-, т.к. они восстанавливаются перманганат-ионами до хлора Cl_2

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

Аква-ионы железа (II) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$практически бесцветны, поэтому растворы солей железа (II) обычно не окрашены.

Аква-ионы железа (III) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ в водных растворах окрашены в желтый цвет и частично гидролизованы до растворимых гидроксоаквокомплексов $[Fe(OH)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, также окрашенных в желто-бурый цвет. Поэтому водные растворы солей железа (III) имеют желтую или красновато-бурую окраску.

Оборудование и реактивы:

– растворы солей: железа (II), железа (III), магния, марганца, висмута, сурьмы (III), сурьмы (V), никеля, кобальта (II),меди, кадмия, ртути (II);

– растворы: ацетата натрия, хлорида аммония, тиоцианата калия или аммония, йодида калия, сульфида натрия или аммония; $c \approx 1$ моль/л;

– свежеприготовленный раствора хлорида олова (II); $c \approx 1$ моль/л;

– насыщенный раствор тиосульфата натрия, хлорида натрия;

– раствор гидрофосфата натрия, гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) калия; $c \approx 1$ моль/л;

– 1 % раствор 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте 1:1;

– 5 % раствор купрона в этиловом спирте;

– насыщенный раствор тиоцианата калия или аммония в ацетоне;

– изоамиловый или амиловый спирт;

– 0,025 % щелочной раствор магнезона;

– 10 % раствор сульфосалициловой кислоты;

– 1 % раствор диметилглиоксима в этиловом спирте;

– кристаллические: тиомочевина, висмутат натрия, хлорид или нитрат аммония;

– полоски фильтровальной бумаги 5×5 см, пропитанные раствором гексацианоферрата (II) калия.

Ход работы:

Аналитические реакции катиона магния Mg^{2+}.

1. Реакции с щелочами и аммиаком. Катионы Mg^{2+} при действии щелочей и аммиака образуют белый аморфный осадок гидроксида магния $Mg(OH)_2$:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$$
$$Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4^+$$

При реакции с аммиаком достигается неполное осаждение катионов Mg^{2+} в виде гидроксида, т.к. гидроксид магния частично растворяется в растворах солей аммония, особенно концентрированных.

Осадок $Mg(OH)_2$ не растворяется в щелочах, но растворяется в кислотах:

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2H_2O$$

Методика. В две пробирки вносят по 5-6 капель раствора соли магния и

прибавляют по каплям: в одну – раствор $NaOH$, а в другую раствор аммиака до выпадения белого аморфного осадка.

2. Реакция с гидрофосфатом натрия ($NaHPO_4$). Катионы Mg^{2+} образуют с гидрофосфатом натрия в присутствии аммиачного буферного раствора белый мелкокристаллический осадок магний-аммоний фосфата NH_4MgPO_4:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 = NH_4MgPO_4 \downarrow$$

При проведении реакции катионов Mg^{2+} с гидрофосфатом натрия в отсутствии катионов аммония и аммиака выпадает белый аморфный осадок гидрофосфата магния $MgHPO_4$. Осадок магний-аммоний фосфата растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте:

$$NH_4MgPO_4 \downarrow + 3HCl \rightarrow H_3PO_4 + MgCl_2 + NH_4Cl$$
$$NH_4MgPO_4 \downarrow + 2CH_3COOH \rightarrow NH_4H_2PO_4 + (CH_3COO)_2Mg$$

Мешают катионы Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и другие, дающие малорастворимые фосфаты. Реакцию можно проводить как микрокристаллическую.

Методика.

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли магния, прибавляют по 1-2 капли растворов NH_4Cl, аммиака и Na_2HPO_4. Раствор мутнеет и образуется белый осадок NH_4MgPO_4.

б) В пробирку вносят по одной капле растворов соли магния, NH_4Cl и концентрированного аммиака. Каплю смеси наносят на предметное стекло и рядом помещают каплю раствора Na_2HPO_4. Приводят капли в соприкосновение и через 1-3 минуты наблюдают под микроскопом образование прозрачных бесцветных кристаллов магнийаммонийфосфата.

3. Реакция с магнезоном 1-n-нитробензолазорезорцином). В щелочной среде магнезон 1, имеющий красную окраску, образует с катионами магния Mg^{2+} комплекс синего цвета, сорбирующийся на осадке гидроксида магния.

Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,5 мкг. Мешают многие катионы (Cd^{2+}, Sn^{2+}, Cr^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и др.), также образующие окрашенные комплексы с магнезоном.

Методика На предметное стекло наносят каплю раствора соли магния и прибавляют каплю щелочного раствора магнезона I. Образуется синий осадок. При малых концентрациях катионов магния осадок не выделяется, а раствор окрашивается в синий цвет.

4. Реакция с 8-оксихинолином. Катионы Mg^{2+} образуют с 8-оксихинолином в аммиачной среде при $pH \approx 8 - 13$ (лучше при нагревании) желто-зеленый кристаллический осадок внутрикомплексного соединения – оксихинолината магния.

Осадок оксихинолината магния растворим в минеральных кислотах и в уксусной кислоте. Мешают катионы, также образующие комплексы с 8-

оксихинолином: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+} и др.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида магния, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида аммония до растворения первоначально выпавшего белого осадка гидроксида магния $Mg(OH)_2$. К раствору прибавляют по каплям раствор 8-оксихинолина до выпадения желто-зеленого осадка оксихинолината магния.

5. Реакция с хинализарином. Катионы Mg^{2+} при взаимодействии с хинализарином в щелочной среде дают синий осадок комплексного соединения – хинализарината магния $MgL(OH)$, где HL – условное обозначение молекулы хинализарина.

Раствор хинализарина в щелочной среде имеет фиолетовую окраску. При небольшом содержании катионов магния в растворе осадок не выпадает, а раствор окрашивается в васильково-синий цвет. Мешают катионы алюминия.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $MgCl_2$, 2-3 капли спиртового раствора хинализарина и 2-3 капли раствора $NaOH$. Выпадает синий осадок хинализарината магния, а раствоор окрашивается в васильково-синий цвет.

Аналитические реакции сурьмы (III)

1. Реакции с щелочами и раствором аммиака. При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору, содержащему сурьму (III), выпадает белый осадок гидроксида сурьмы (III) $Sb(OH)_3$ (который можно также предствить как сурьмяную кислоту H_3SbO_3 или $HSbO_2 \cdot H_2O$):

$$[SbCl_4]^- + 3OH^- \rightarrow Sb(OH)_3 + 4Cl^-$$
$$[SbCl_4]^- + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Sb(OH)_3 + 3NH_4Cl + Cl^-$$

Свежевыпавший осадок $Sb(OH)_3$ растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса $[Sb(OH)_4]^-$:

$$Sb(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Sb(OH)_4]^-$$

Осадок $Sb(OH)_3$ растворяется также в кислотах с образованием ацидокомплексов:

$$Sb(OH)_3 + 4HCl \rightarrow [Sb(OH)_4]^- + H^+ + 3H_2O$$

При действии щелочи в присутствии пероксида водорода H_2O_2 сурьма (III) окисляется до сурьмы (V), давая белый осадок $SbO(OH)_3$:

$$Sb(OH)_3 + H_2O_2 \rightarrow SbO(OH)_3 + H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора сурьмы (III), прибавляют 3-4 капли дистиллированной воды и затем по каплям - раствор

$NaOH$ до выпадения белого осадка $Sb(OH)_3$. продолжают прибавление по каплям раствора $NaOH$ при помешивании содержимого пробирки до растворения выпавшего осадка.

2. Реакция гидролиза. Разбавление водой растворов, содержащих сурьму (III), приводит к гидролизу. Так, при добавлении воды к солянокислому раствору сурьмы (III) гидролиз идет (при $pH \approx 3-4$) с выделением белого осадка малорастворимого оксохлорида сурьмы (III) $SbOCl$:

$$[SbCl_4]^- + H_2O \leftrightarrow SbOCl + 2H^+ + 3Cl^-$$

Свежевыпавший осадок оксохлорида сурьмы растворяется (лучше при нагревании) в растворах HCl, винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$ и ее солей:

$$SbOCl + 2HCl + Cl^- \leftrightarrow [SbCl_4]^- + H_2O \text{ (обратная реакция)}$$
$$SbOCl + H_2C_4H_4O_6 \leftrightarrow [SbO(C_4H_4O_6)]^- + HCl + H^+$$
$$(\text{или } SbOCl + H_2C_4H_4O_6 \leftrightarrow [SbOH(C_4H_4O_6)] + HCl)$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы (III) и прибавляют по каплям воду до образования белого хлопьевидного осадка $SbOCl$.

3. Реакция с сульфид-ионами. Сульфид-ионы S^{2-} в кислой среде осаждают из растворов сурьмы (III) оранжевый осадок сульфида суртмы (III) Sb_2S_3:

$$2[SbCl_4]^- + 3S^{2-} \rightarrow Sb_2S_3 + 8Cl^-$$

При избытке сульфид-ионов осадок растворяется с образованием тиосоли, содержащей анион SbS_3^{3-}:

$$Sb_2S_3 + 3S^{2-} \rightarrow 2SbS_3^{3-}$$

Осадок сульфида сурьмы (III) растворяется также в концентрированной HCl при нагревании, в растворах щелочей:

$$Sb_2S_3 + 8HCl \rightarrow 2H[SbCl_4] + 3H_2O$$
$$Sb_2S_3 + 4NaOH \rightarrow Na[Sb(OH)_4] + Na_3SbS_3$$

Методика. В пробирку вносят 3 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы (III), 2 капли концентрированной HCl и прибавляют по каплям раствор сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (или сульфида натрия Na_2S) или сероводородную воду. Выпадает оранжевый осадок сульфида сурьмы (III).

4. Реакция с тиосульфатом натрия. Прибавление раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ к кислому раствору сурьмы (III) приводит к образованию красного осадка «сурьмяной киновари» Sb_2OS_2:

$$2[SbCl_4]^- + S_2O_3^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow Sb_2OS_2 + 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 6H^+$$

Мешает катион висмута (III), образующий черный осадок.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы (III) и прибавляют 2-3 капли раствора тиосульфата натрия. Выпадает красный осадок.

5. Реакция восстановления сурьмы (III) до сурьмы (0). Сурьма (III) восстанавливается до металлической сурьмы в кислой среде металлическим магнием, алюминием, цинком, оловом, железом:

$$[SbCl_4]^- + Al \rightarrow Sb + Al^{3+} + 4Cl^-$$
$$2[SbCl_4]^- + 3Zn \rightarrow 2Sb + 3Zn^{2+} + 8Cl^-$$

Металлическая сурьма выделяется в виде черного осадка на поверхности металла.

Методика. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора хлорида сурьмы (III) и кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Поверхность металла чернеет вследствие выделения хлопьевидного осадка свободной сурьмы.

Аналитические реакции сурьмы (V)

1. Реакция с щелочами и аммиаком. Сурьма (V) образует с гидроксидами щелочных металлов белый осадок $SbO(OH)_3$:

$$[SbCl_6]^- + 5OH^- \rightarrow SbO(OH)_3 + 6Cl^- + H_2O$$

Свежевыпавший осадок $SbO(OH)_3$ растворяется в избытке щелочи и в сильных кислотах:

$$SbO(OH)_3 + NaOH + H_2O \rightarrow Na[Sb(OH)_6]$$
$$SbO(OH)_3 + 6HCl \rightarrow H[SbCl_6] + 4H_2O$$

Методика. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора сурьмы (V) и прибавляют по каплям раствор $NaOH$ до выпадения белого осадка $SbO(OH)_3$. При дальнейшем прибавлении раствора щелочи осадок растворяется.

2. Реакция гидролиза. При разбавлении водой раствора сурьмы (V) последняя гидролизуется с образованием основных солей. Так, при прибавлении воды к солянокислому раствору сурьмы (V) гидролиз идет до образования белого осадка оксохлорида сурьмы (V) SbO_2Cl:

$$[SbCl_6]^- + 2H_2O \leftrightarrow SbO_2Cl + 4H^+ + 5Cl^-$$

Осадок SbO_2Cl растворяется в избытке HCl (обратная реакция) и в растворах винной кислоты и ее солей.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора сурьмы (V) и по каплям прибавляют дистиллированную воду до выделения белого осадка SbO_2Cl.

3. Реакция с сульфид-ионами. При реакции с сульфид-ионами в кислой среде сурьма (V) образует оранжевый осадок сульфида сурьмы (V) Sb_2S_5:

$$[SbCl_6]^- + 5S^{2-} \rightarrow Sb_2S_5 + 12Cl^-$$

При избытке сульфид-ионов осадок растворяется с образованием тиосолей:

$$Sb_2S_5 + 3S^{2-} \rightarrow 2SbS_4^{3-}$$

Осадок Sb_2S_5 растворяется в щелочах:

$$3Sb_2S_5 + 6NaOH \leftrightarrow Na[Sb(OH)_6] + 5NaSbS_3$$

В концентрированной HCl при нагревании сульфид сурьмы (V) растворяется с выделением свободной серы и восстановлением сурьмы (V) до сурьмы (III):

$$Sb_2S_5 + 8HCl \rightarrow 2H[SbCl_4] + 3H_2S + 2S$$

Методика. В пробирку вносят ~3 капли солянокислого раствора сурьмы (V), 2 капли концентрированной HCl и прибавляют по каплям раствор сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (или сульфида натрия Na_2S) либо сероводородную воду. Выпадает оранжевый осадок Sb_2S_5. Прибавление избытка реагента приводит к растворению осадка.

4. Реакция восстановления сурьмы (V)до сурьмы (0). Сурьма (V), как и сурьма (III), восстанавливается в кислой среде металлическим магнием, цинком, алюминием, оловом, железом до свободной сурьмы (0). Условия проведения реакций восстановления сурьмы (V) аналогичны условиям проведения реакций восстановления сурьмы (III).

5. Реакция с родамином Б. Сурьма (V) в солянокислых растворах реагирует с органическим реагентом – родамином Б, с образованием фиолетового или сине-фиолетового соединения $L^+[SbCl_6]^-$:

$$L^+Cl^- + [SbCl_6]^- \leftrightarrow L^+[SbCl_6]^- + Cl^-$$

Образовавшийся ионный ассоциат экстрагируется из водной фазы бензолом или изопропанолом; при этом органический слой окрашивается в фиолетово-синий цвет.

Если в растворе присутствует не сурьма (V), а сурьма (III), то предварительно сурьму (III) окисляют нитритом натрия $NaNO_2$ до сурьмы (V), после чего сурьму (V)открывают реакцией с родамином Б.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора сурьмы (V), прибавляют 2-3 капли концентрированной HCl, ~1 мл дистиллированной воды, 3-4 капли раствора родамино Б (обычно 0,06 %) и 5-6 капель бензола. Встряхивают смесь. Органический (бензольный слой) окрашивается в фиолетово-синий цвет.

Аналитические реакции висмута (III) Bi^{3+}

1. Реакция гидролиза. Разбавление водой растворов солей висмута (III) приводит к их гидролизу с выделением белого осадка оксохлорида висмута BiOCl:

$$[BiCl_6]^{3-} + H_2O \leftrightarrow BiOCl\downarrow + 2HCl + 3Cl^-$$

При прибавлении раствора HCl и нагревании осадок растворяется (обратная реакция). В отличии от оксохлоридов сурьмы, осадок оксохлорида висмута (III) не растворяется в растворах винной кислоты и ее солей.

Методика. К 2-3 каплям солянокислого раствора хлорида висмута (III) в пробирке прибавляют по каплям воду до выпадения белого осадка BiOCl

2. Реакция восстановления висмута (III) до (0) соединениями олова (II). В щелочной среде ($pH \sim 10$) олово (II) восстанавливает висмут (III) до металлического висмута (0), выделяющегося в виде черного осадка. Олово (II) при этом окисляется до олова (IV):

$$2Bi(OH)_3 + 3[Sn(OH)_4]^{2-} \rightarrow 2Bi\downarrow + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

При большом избытке щелочи и нагревании выпадает также черный осадок металлического олова вследствие протекания реакции диспропорционировапия:

$$2[Sn(OH)_4]^{2-} \rightarrow Sn + [Sn(OH)_6]^{2-} + 2OH^-$$

При недостатке щелочи может выпасть черный осадок оксида олова (II) SnO:

$$[Sn(OH)_4]^{2-} \rightarrow SnO + 2OH^- + 2H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 2 капли солянокислого раствора хлорида олова (II), 8-10 капель 2 моль/л раствора NaOH до растворения первоначально выпавшего осадка $Sn(OH)_2$ и добавляют 1-2 капли раствора соли висмута (III). Выпадает осадок черного цвета – металлический висмут.

3. Реакция с щелочами и аммиаком. При прибавлении растворов щелочи

или аммиака к раствору соли висмута (III) выпадает белый осадок гидроксида $Bi(OH)_3$:

$$[BiCl_6]^{3-} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3 + 6Cl^-$$

Осадок растворяется в минеральных кислотах. При нагревании белый осадок $Bi(OH)_3$ желтеет вследствие образования оксогидроксида висмута (III) $BiO(OH)$ (гидроксида висмутила):

$$Bi(OH)_3 \rightarrow BiO(OH) + H_2O$$

Методика. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора хлорида висмута (III) и прибавляют по каплям раствор $NaOH$ до выпадения белого осадка $Bi(OH)_3$.

4. Реакция с сульфид-ионами. Висмут (III) при реакции с сульфид-ионами в кислой среде образует черно-коричневый осадок сульфида висмута (III) Bi_2S_3:

$$[BiCl_6]^{3-} + 3S^{2-} \rightarrow Bi_2S_3 + 12Cl^-$$

Осадок не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, за исключением разбавленной HNO_3, в которой он растворяется с выделением свободной серы:

$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Осадок сульфида висмута растворяется в присутствии хлорида железа (III) $FeCl_3$ – также с выделением свободной серы:

$$Bi_2S_3 + 6FeCl_3 \rightarrow 2BiCl_3 + 6FeCl_2 + 3S$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора хлорида висмута (III) и прибавляют по каплям раствор $(NH_4)_2S$ или Na_2S, или сероводородную воду. Выпадает черно-коричневый осадок сульфида висмута Bi_2S_3.

5. Реакция с йодид-ионами. При прибавлении йодидов к кислым раствора висмута (III) выпадает черный осадок йодида висмута (III) BiI_3, растворимый в избытке реагента с образованием желто-оранжевого раствора, содержащего тетрайодовисмутат-ионы (III) $[BiI_4]^-$:

$$[BiCl_6]^{3-} + 3I^- \rightarrow BiI_3 + 6Cl^-$$
$$BiI_3 + I^- \leftrightarrow [BiI_4]^-$$

Разбавление полученного раствора водой приводит к выпадению осадка BiI_3 с последующим его гидролизом и образованием желто-оранжевого

оксойодида висмута BiOI:

$$[BiI_4]^- + H_2O \leftrightarrow BiOI + 3I^- + 2H^+$$

Методика. В пробирку вносят около 5 капель солянокислого раствора хлорида висмута (III) и прибавляют по каплям раствор KI до выпадения черного осадка йодида висмута (III). Дальнейшее прибавление избытка раствора KI приводит к растворению осадка и образованию оранжевого раствора. При прибавлении воды к этому раствору и его нагревании образуется оранжевый осадок йодида висмутила BiOI.

6. Реакция с тиокарбомидом (тоимочевиной). Висмут (III) при взаимодействии с тиокарбомидом $SC(NH_2)_2$ в кислой среде образует растворимый комплекс желтого цвета $[BiL_3]^{3+}$, где L – условное обозначение молекулы тиокарбомида:

$$[BiCl_6]^{3-} + 3L \leftrightarrow [BiL_3]^{3+} + 6Cl^-$$

Мешают катионы Hg_2^{2+}, Fe^{3+}.

Методика. На предметное стекло наносят каплю солянокислого раствора хлорида висмута (III) и добавляют кристаллик тиокарбомида. Капля окрашивается в оранжевый цвет.

Аналитические реакции катиона марганца (II) Mn^{2+}.

1. Реакция с щелочами и аммиаком. При прибавлении растворов щелочи или аммиака к растворам, содержащим катионы Mn^{2+}, выпадает белый осадок гидроксида марганца (II) $Mn(OH)_2$:

$$Mn^{2+} + OH^- \rightarrow Mn(OH)_2$$

При стоянии осадок буреет за счет окисления кислородом воздуха до черно-коричневого оксогидроксида марганца (IV) $MnO(OH)_2$ (H_2MnO_3):

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow MnO(OH)_2$$

При действии щелочи на растворы солей марганца (II) в присутствии пероксида водорода образующийся вначале гидроксид марганца (II) $Mn(OH)_2$ окисляется пероксидом водорода до черно-коричневого $MnO(OH)_2$:

$$Mn^{2+} + 2OH^- + H_2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2 + H_2O$$

Осадок $Mn(OH)_2$ растворяется в разбавленных растворах сильных кислот и в насыщенном растворе хлорида аммония:

$$Mn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow Mn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O + 2Cl^-$$

Осадок $MnO(OH)_2$ не растворяется при действии этих реагентов.

Методика.

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют по каплям раствор $NaOH$ до прекращения выпадения белого осадка $Mn(OH)_2$. При стоянии осадок темнеет вследствие образования $MnO(OH)_2$.

б) К свежевыпавшему осадку $Mn(OH)_2$, полученному, как описано выше, прибавляют по 3-4 капли раствора $NaOH$ и H_2O_2. Белый осадок $Mn(OH)_2$ переходит в черно-коричневый $MnO(OH)_2$.

2. Реакция окисления катионов Mn^{2+} до перманганат-ионов висмутатом натрия. Окисление висмутатом натрия в кислой среде протекает по схеме:

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^+ + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$$

Избыток висмутата натрия может маскировать окраску раствора.

Методика. В пробирку вносят ~5 капель концентрированной HNO_3, несколько крупинок висмутата натрия. Смесь перемешивают и добавляют к ней 1-2 капли раствора сульфата марганца (II) $MnSO_4$ или нитрата марганца (II) $Mn(NO_3)_2$ (но не хлорида $MnCl_2$!). Через некоторое время раствор над реакционной смесью окрашивается в малиново-фиолетовый цвет.

3. Реакция окисления катионов Mn^{2+} до перманганат-ионов персульфатом аммония. Реакцию проводят в кислой среде в присутствии катализатора - солей серебра ($AgNO_3$) при нагревании:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \leftrightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2+} + 16H^+$$

Катализатором могут быть также соли кобальта и меди.

В горячем растворе возможно разложение перманганат-ионов, которое замедляется в присутствии ортофосфорной кислоты H_3PO_4.

Методика. В пробирку внося несколько кристалликов $(NH_4)_2S_2O_8$ (или ~0,5 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$), прибавляют ~2 мл раствора HNO_3 (или H_2SO_4), 2-3 капли раствора $AgNO_3$ и 1-2 капли концентрированного раствора H_3PO_4. Нагревают смесь до кипения и прибавляют каплю раствора соли марганца (II). Раствор окрашивается в малиновый цвет.

4. Реакция окисления катионов Mn^{2+} до перманганат-ионов диоксидом свинца. Окисление диоксидом свинца проводится в кислой среде при нагревании:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \leftrightarrow 2MnO_4^+ + Pb^{2+} + 2H_2O$$

При избытке соли марганца (II) образуется $MnO(OH)_2$, а не перманганат-ион.

Методика. В пробирку вносят небольшое количество PbO_2 и прибавляют

~1 мл раствора HNO_3. Смесь нагревают до кипения, прибавляют каплю раствора сульфата или нитрата марганца (II) и опять нагревают до кипения. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

5. Реакция с сульфид-ионами. Катионы Mn^{2+} с сульфид-ионами S^{2-} образуют осадок сульфида марганца (II) MnS розовато-телесного цвета:

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS$$

Осадок растворяется в разбавленных кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют 1-2 капли раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (или сульфида натрия Na_2S) или сероводородной воды. Выпадает осадок сульфида марганца (II) телесно-розового цвета.

Аналитические реакции катиона железа (II) Fe^{2+}

1. Реакции с щелочами и аммиаком. Катионы Fe^{2+} образуют со щелочами и аммиаком зеленоватый осадок гидроксида железа (II) (в отсутствие кислорода воздуха он белый):

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$$

Гидроксид $Fe(OH)_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах. При стоянии на воздухе гидроксид железа (II) постепенно темнеет вследствие окисления железа (II) до железа (III) кислородом воздуха и образования красно-бурого гидроксида железа (III):

$$4Fe(OH)_2 \downarrow + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \downarrow$$

В щелочной среде железо (II) легко окисляется пероксидом водорода, образуется красно-бурый осадок гидроксида железа(III):

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow$$

Методика.

а) В пробирку вносят 5-6 капель раствора железа (II) и по каплям добавляют раствор NaOH до прекращения выпадения осадка $Fe(OH)_2$. На воздухе осадок постепенно темнеет.

б) К свежеприготовленному, как описано выше, белому осадку $Fe(OH)_2$ прибавить по 2-3 капли растворов NaOH и H_2O_2. Окраска осадка изменяется до красно-бурой.

2. Реакция с калия гексацианоферратом (III) (красной кровяной солью или феррицианидом калия). Катионы Fe^{2+} реагируют с $K_3[Fe(CN)_6]$ в кислой среде с образованием темно-синего осадка "турнбуленовой сини". Ранее полагали, что состав этого осадка соответствует формуле $Fe_3[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ с

переменным числом молекул воды. Позднее было доказано, что уже при образовании этого осадка осуществляется окислительно-восстановительный процесс с переносом электронов от «внешнего» железа (II) к «внутреннему» железу (III):

$$Fe^{2+} + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$$

Образующиеся катионы Fe^{3+} и анионы $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ дают темно-синий осадок конечного продукта $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$, названного "турнбуленовой синью":

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$$

Суммарное уравнение реакции:

$$4Fe^{2+} + 4[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \downarrow + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$$

По составу, структуре и свойствам осадок "турнбуленовой сини идентичен осадку "берлинской лазури", получаемому при прибавлении $K_4[Fe(CN)_6]$ к растворам солей железа (III).

Реакция очень чувствительна: предел обнаружения 0.05 мкг. Осадок "турнбуленовой сини'" не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (II), прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2-3 капли раствора феррицианида калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок "турнбуленовой сини".

3. Реакция с сульфид-ионами. Катионы Fe^{2+} образуют с сульфид-ионами в нейтральной или аммиачной среде черный осадок сульфида железа (II) FeS:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$$

Осадок растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфата аммония $(NH_4)_2S$ (или сульфата натрия). Выпадает черный осадок сульфата железа (II).

Аналитические реакции катиона железа (III) Fe^{3+}

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

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$$

Осадок растворим в разбавленных кислотах. Он не растворяется в насыщенном растворе хлорида аммония (в отличие от осадка $Fe(OH)_2$), а также в растворах щелочей.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 3-4 капли раствора $NaOH$. Выпадает красно-бурый осадок гидроксида железа (III).

2. Реакция с калия гексацианоферратом (III) (желтой кровяной солью гит ферроцгшнидом калия). Катионы Fe^{3+} в кислой среде ($pH = 2 - 3$) реагируют с ферроцианидом калия с образованием темно-синего осадка "берлинской лазури". Состав осадка описывают формулой $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ с переменным количеством молекул воды. Этот осадок неустойчив в щелочной среде, но стабилен в кислом растворе, поэтому реакцию проводят в кислой среде при pH ~ 2-3. Реакция образования чистой "'берлинской лазури" протекает по схеме:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$$

Мешают, как и при получении "турнбуленевой сини" окислители и восстановители. Окислители окисляют ферроцианид до феррицианида, а восстановители восстанавливают железо (III) до железа (II).

Как и в случае с "турнбуленовой синью", осадок "берлинской лазури" не растворяется в кислотах и разлагается при прибавлении раствора щелочи:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + 12OH^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe(OH)_3 \downarrow$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (III), прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет, выпадает осадок "берлинской лазури".

3. Реакция с тиоцианат (роданид)-ионами SCN^-. Катионы Fe^{3+} реагируют с тиоцианат-ионами SCN^- (лучше в кислой среде при pH ~ 3) с образованием тиоцианатных комплексов железа (III) красного цвета:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + nSCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n} + nH_2O$$

В зависимости от соотношения концентраций реагентов могут доминировать комплексы различного состава. Все они имеют красную окраску и находятся в равновесии.

Мешают многие вещества: окислители, восстановители, ртуть (II), фториды, фосфаты, иодиды, цитраты, тартраты и другие соединения. Катионы железа (II) не мешают.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 3-4 капли раствора тиоцианата аммония или калия. Раствор окрашивается в красный цвет.

4. Реакция с сульфосалициловой кислотой. Катион Fe^{3+} реагирует в водных растворах с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенных комплексом. В зависимости от pH среды и соотношения реагирующих компонентов состав и окраска образующихся комплексов могут быть различны. Так, при $pH \sim 2 - 2{,}5$ доминируют комплексы красного цвета, при $pH \sim 4 - 8$ – бурого и при $pH \sim 9 - 11{,}5$ - желтого цвета. Наиболее устойчив комплекс желтого цвета, содержащий железо (III) и анионы сульфосалициловой кислоты в мольном соотношении железо (III) : сульфосалицилат-ионы, равном 1:3, т.е. на один атом железа приходится три сульфосалицилатных лиганды.этот комплекс доминирует в аммиачном растворе. Реакция протекает по схеме:

$$Fe^{3+} + 3L^{2-} \leftrightarrow [FeL_3]^{3-}$$

где H_2L – условное обозначение молекулы сульфосалициловой кислоты, а L^{2-} обозначение сульфосалицилат-иона, образовавшегося из сульфосалициловой кислоты.

Методика. В пробирку вносят ~5 капель раствора соли железа (III), прибавляют ~10 капель раствора сульфосалициловой кислоты и ~0,5 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор принимает желтую окраску.

Если вместо раствора аммиака прибавить ~1 мл раствора HCl (1:1), то получается не желтый, а красный раствор.

5. Реакция с сульфид-ионами. Катионы Fe^{3+} при взаимодействии с сульфид-ионами S^{2-} в нейтральных или слабоаммиачных растворах образуют черный осадок сульфида железа (III) Fe_2S_3:

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Fe_2S_3$$

Осадок растворяется в минеральных кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (или Na_2S) либо сероводородной воды. Выделяется черный осадок сульфида железа (III).

5.9 Лабораторная работа 6. Изучение характерных реакций катионов VI аналитической группы

Цель работы:

- изучить основные аналитические реакции катионов 6 группы;
- овладеть техникой выполнения капельных реакций.

Характеристика группы

К шестой аналитической группе относятся катионы меди Cu^{2+}, кадмия Cd^{2+}, ртути (II) Hg^{2+}, кобальта Co^{2+}, никеля Ni^{2+}. Групповым реагентом является 25% водный раствор аммиака.

При действии группового реагента на водные растворы, содержащие

катионы шестой аналитической группы, вначале выделяются осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента (осадки соединений кобальта и ртути растворяются в избытке водного аммиака только в присутствии катионов аммония).

Катионы Cu^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} осаждаются из растворов их хлоридов в виде основных хлоридов $CuOHCl$, $CoOHCl$, и $NiOHCl$, катионы кадмия – в форме гидроксида $Cd(OH)_2$. При действии группового реагента на водные растворы хлорида трути (II) $HgCl_2$ и нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2$ выделяются соответственно осадки $HgNH_2Cl$ и $[OHg_2NH_2]NO_3$.

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

$$CuOHCl + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + OH^- + Cl^-$$
$$NiOHCl + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_4]^{2+} + OH^- + Cl^-$$
$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

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

$$CoOHCl + 5NH_3 + NH_4^+ \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + H_2O + Cl^-$$
$$HgNH_2Cl + 2NH_3 + NH_4^+ \rightarrow [Hg(NH_3)_4]^{2+} + Cl^-$$
$$[OHg_2NH_2]NO_3 + 4NH_3 + 3NH_4^+ \rightarrow 2[Hg(NH_3)_4]^{2+} + H_2O + NO_3^-$$

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

Акво-ионы меди (II) $[Cu(H_2O)_n]^{2+}$ окрашены в голубой цвет, поэтому растворы солей меди (II) имеют голубую окраску окраску с разными оттенками (от голубого до сине-зеленого). В водных растворах акво-ионы меди (II) частично гидролизуются с образованием растворимых гидроксоаквокомплексов состава $[Cu(H_2O)_{n-m}(OH)_m]^{2-m}$ по схеме:

$$[Cu(H_2O)_n]^{2+} + mH_2O \leftrightarrow [Cu(H_2O)_{n-m}(OH)_m]^{2-m} + mH_3O^+$$

Акво-ионы кадмия $[Cd(H_2O)_n]^{2+}$ и ртути (II) $[Hg(H_2O)_n]^{2+}$ в водных растворах бесцветны.

Акво-ионы кобальта (II) октаэдрической конфигурации $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ окрашены в розовый цвет, поэтому разбавленные водные растворы солей кобальта (II) также имеют розовую окраску. Однако при упаривании водных растворов солей кобальта (II) их фиолетовая окраска меняется на синюю, характерную для комплексов кобальта (II) тетраэдрической структуры.

соединения кобальта (II) сравнительно легко окисляются до соединений кобальта (III), причем в ряде случаев – уже кислородом воздуха (растворенным

в воде), что необходимо учитывать при проведении качественных реакций на кобальт (II). В водных растворах кобальт (II) и кобальт (III) присутствуют исключительно в форме комплексных соединений. Комплексы кобальта (III) устойчивее кобальта (II), хотя известны и стабильные комплексы кобальта (II).

Аквокомплексы никеля (II) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ окрашены в зеленый цвет, поэтому водные растворы солей никеля (II) имеют зеленую окраску. В растворах никель (II) присутствует только в форме комплексных соединений.

Оборудование и реактивы:

– растворы солей: железа (II), железа (III), магния, марганца, висмута, сурьмы (III), сурьмы (V), никеля, кобальта (II), меди, кадмия, ртути (II);

– растворы: ацетата натрия, хлорида аммония, тиоцианата калия или аммония, йодида калия, сульфида натрия или аммония; $c \approx 1$ моль/л;

– свежеприготовленный раствора хлорида олова (II); $c \approx 1$ моль/л;

– насыщенный раствор тиосульфата натрия, хлорида натрия;

– раствор гидрофосфата натрия, гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) калия; $c \approx 1$ моль/л;

– 1 % раствор 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте 1:1;

– 5 % раствор купрона в этиловом спирте;

– насыщенный раствор тиоцианата калия или аммония в ацетоне;

– изоамиловый или амиловый спирт;

– 0,025 % щелочной раствор магнезона;

– 10 % раствор сульфосалициловой кислоты;

– 1 % раствор диметилглиоксима в этиловом спирте;

– кристаллические: тиомочевина, висмутат натрия, хлорид или нитрат аммония;

– полоски фильтровальной бумаги 5×5 см, пропитанные раствором гексацианоферрата (II) калия;

– учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов четвертой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Ход работы:

Аналитические реакции катиона меди (II) Cu^{2+}

1. Реакции с щелочами. При прибавлении раствора щелочи к раствору соли меди (II) выпадает осадок гидроксида меди (II) $Cu(OH)_2$ имеющий окраску от сине-зеленой до голубой:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow$$

При последующем кипячении реакционной смеси осадок гидроксида меди разлагается до черного оксида меди (II):

$$Cu(OH)_2 \downarrow \rightarrow CuO \downarrow + H_2O$$

Осадок $Cu(OH)_2$ растворяется в кислотах, в растворе аммиака (с образованием комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ синего цвета), комплексообразующих органических кислотах (винная, лимонная), частично растворим в концентрированных щелочах с образованием гидрокомплексов меди (II):

$$Cu(OH)_2 \downarrow + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$$
$$Cu(OH)_2 \downarrow + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 1-2 капли раствора $NaOH$. Образуется осадок гидроксида меди голубого или сине-зеленого цвета. Смесь осторожно нагревают до кипения и кипятят до потемнения осадка вследствие образования черного оксида меди (II).

2. Реакция с аммиаком (NH_3) (фармакопейная). При постепенном прибавлении раствора аммиака к раствору соли меди (II), выпадает осадок основной соли меди (сине-зеленого цвета), который растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного катиона ярко-синего цвета:

$$CuCl_2 + NH_3 \cdot H_2O_{(\text{недостаток})} \rightarrow CuOHCl \downarrow + NH_4Cl$$
$$Cu(OH)Cl \downarrow + 4NH_3 \cdot H_2O_{(\text{избыток})} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + OH^- + Cl^-.$$

При единовременном добавлении избытка раствора аммиака голубой раствор сразу же переходит в ярко синий:

$$CuCl_2 + 4NH_3 \cdot H_2O_{(\text{избыток})} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^- + 4H_2O.$$

В кислой среде комплексный катион меди разрушается и окраска из ярко-синей переходит в голубую (цвет аквакомплекса меди (II)):

$$Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_3O^+ \rightarrow [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_4^+$$

Мешают катионы Co^{2+}, Ni^{2+} и Sn^{2+}, образующие аммиачные окрашенные комплексы.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли меди (II) и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака при перемешивании смеси. Выпадающий вначале голубой (или голубовато-зеленый) осадок основной соли меди (II), затем осадок растворяется с образованием ярко-синего раствора. Прибавляют по каплям разбавленный раствор одной из кислот – HCl, HNO_3 или H_2SO_4. Окраска раствора из ярко-синей переходит в голубую.

3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия. Катионы Cu^{2+} образуют с ферроцианидом калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в слабокислой среде красно-коричневый осадок гексацианоферрата (II) меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$:

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$$

Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется в 25% водном аммиаке:

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 12NH_3 + 4H_2O \rightarrow (NH_4)_4[Fe(CN)_6] + 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Мешают катионы, также образующие окрашенные осадки ферроцианидов (Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). Реакцию катионов меди (II) с ферроцианидом калия можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге.

Методика.

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 2-3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. выпадает красно-коричневый осадок ферроцианида меди (II).

б) На листке фильтровальной бумаги, пропитанный раствором ферроцианида калия, наносят каплю раствора соли меди (II).на бумаге образуется красно-коричневое пятно.

4. Реакция с тиосульфатом натрия ($Na_2S_2O_3$). При кипячении смеси подкисленного раствора соли меди (II) с избытком тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ происходит восстановление меди (II) до меди (I) Cu_2S, кроме того образуется осадок серы. Выпадающий темно-бурый осадок – смесь сульфида меди (I) и серы. Реакция, по-видимому, протекает по схеме:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow Cu_2S\downarrow + S\downarrow + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II), 2-3 капли разбавленного раствора H_2SO_4 и несколько кристалликов тиосульфата натрия. Выпадает темно-бурый осадок смеси сульфида меди (I) и свободной серы.

5. Реакция с купроном (1-бензоиноксимом). Катионы Cu^{2+} при взаимодействии с органическим реагентом – купроном (обычно в аммиачной среде) образуют хлопьевидный зеленый осадок внутрикомплексного соединения $CuL \cdot 2H_2O$, где H_2L – условное обозначение купрона – 1-бензоиноксима. Реакция протекает по схеме:

$$Cu^{2+} + H_2L + 2H_2O \rightarrow CuL(H_2O)_2 + 2H^+$$

Осадок не растворяется в избытке аммиака. Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге.

Методика.

а) В пробирку вносят 2-3 капли кислого раствора соли меди (II), прибавляют 1-2 капли спиртового раствора купрона и 2-3 капли раствора аммиака. Образуется зеленый осадок комплекса меди (II) с купроном.

б) На лист фильтровальной бумаги наносят каплю подкисленного

раствора соли меди (II), каплю спиртового раствора купрона и каплю аммиака. На бумаге возникает зеленое пятно.

6. Реакция восстановления меди (II) металлами до металлической меди (фармакопейная). Металлы, расположенные в ряду напряжений металлов левее меди, восстанавливают катионы меди (II) Cu^{2+} до металлической меди. Чаще всего для этого применяют металлический алюминий, цинк, железо. При внесении этих металлов в раствор солей меди (II) поверхность металла покрывается тонким слоем выделяющейся металлической меди красного цвета:

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$
$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$$
$$3Cu^{2+} + 2Al \rightarrow 3Cu + 2Al^{3+}$$

Методика. В пробирку с подкисленным раствором соли меди (II) погружают кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди.

7. Окрашивание пламени газовой горелки. Соли меди окрашивают пламя газовой горелки в изумрудно-зеленый цвет.

Методика. Платиновую или нихромовую проволоку погружают в концентрированную хлороводородную кислоту, затем в сухую соль меди и вносят в пламя газовой, которое окрашивается в зеленый цвет.

Аналитические реакции катиона кадмия Cd^{2+}

1. Реакции с щелочами и аммиаком. При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору соли кадмия выпадает белый осадок гидроксида кадмия:

$$Cd^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Cd(OH)_2 \downarrow$$

Осадок нерастворим в избытке щелочи, но растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Cd(OH)_2 \downarrow + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

Осадок гидроксида кадмия растворяется в кислотах:

$$Cd(OH)_2 \downarrow + 2H_3O^{+} \rightarrow [Cd(H_2O)_3]^{2+}$$

Методика. В две пробирки вносят по 3 - 4 капли раствора соли кадмия. В одну из них прибавляют 1 - 2 капли растворов NaOH или KOH. Выпадает белый осадок гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$, который не растворяется в избытке щелочи. В другую пробирку прибавляют по каплям раствор аммиака. Образующийся вначале белый осадок гидроксида кадмия растворяется в

избытке аммиака.

2. Реакция с сульфид-ионами S^{2-}. Катионы Cd^{2+} образуют с сульфид-ионами S^{2-} в слабокислых или щелочных растворах желтый осадок сульфида кадмия CdS:

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS$$

Осадок не растворим в щелочах и в растворе сульфида натрия, частично растворяется в насыщенном растворе хлорида натрия с образованием хлоридного комплекса кадмия $[CdCl_4]^{2-}$:

$$CdS + 4Cl^- \rightarrow [CdCl_4]^{2-} + S^{2-}$$

Сульфид кадмия нерастворим в кислотах, за исключением HCl, в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса кадмия:

$$CdS + 4HCl \rightarrow H_2[CdCl_4] + H_2S$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата кадмия, прибавляют две капли раствора сульфида натрия Na_2S. Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия CdS.

К выпавшему осадку прибавляют по каплям насыщенный раствор хлорида натрия $NaCl$ при перемешивании смеси до растворения осадка.

3. Реакция с тетрароданомеркуратом (II) аммония. Катионы кадмия при взаимодействии с тетрароданомеркуратом амминия (II) $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ образуют белый кристаллический осадок тетрароданомеркурата кадмия (II) $Cd[Hg(SCN)_4]$:

$$Cd^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Cd[Hg(SCN)_4]$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кадмия и прибавляют примерно столько же капель раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. выпадают бесцветные (или белые – в зависимости от размера частиц осадка) кристаллы тетрароданомеркурата кадмия (II) $Cd[Hg(SCN)_4]$.

Реакция можно проводить как микрокристаллоскопическую. Для этого на предметное стекло наносят каплю раствора соли кадмия и каплю раствора тетрароданомеркурата аммония (II). При рассмотрении под микроскопом можно видеть образовавшиеся бесцветные продолговатые кристаллы тетра роданомеркурата кадмия $Cd[Hg(SCN)_4]$.

4. Реакция с тетрайодовисмутатом (III) калия. Катионы кадмия дают с тетрайодовисмутатом калия (III) $K[BiI_4]$ черный осадок йодида висмута (III) BiI_3:

$$Cd^{2+} + 2[BiI_4]^- \rightarrow CdI_2 + 2BiI_3$$

Осадок йодида висмута (III) растворяется при прибавлении избытка раствора йодида калия KI или тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Методика. Ни лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора тетрайодовисмутата калия (III) $K[BiI_4]$ и каплю раствора соли кадмия. На бумаге появляется черное пятно. При добавлении по каплям раствора йодида калия или тиосульфата натрия пятно исчезает.

Аналитические реакции катиона ртути (II) Hg^{2+}

1. Реакция со щелочами и аммиаком. При добавлении водного раствора щелочи к водному раствору, содержащему катионы Hg^{2+}, выпадает желтый осадок оксида ртути (II) HgO:

$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO + H_2O$$

Осадок HgO растворяется в азотной кислоте, в растворах хлоридов и йодидов щелочных металлов с образованием соответственно $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$ и комплекса $[HgI_4]^{2-}$:

$$HgO + 2HNO_3 \rightarrow Hg(NO_3)_2 + H_2O$$
$$HgO + 2Cl^- + H_2O \rightarrow HgCl_2 + 2OH^-$$
$$HgO + 4I^- + H_2O \rightarrow [HgI_4]^{2-} + 2OH^-$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли водного раствора соли ртути (II) и прибавляют по каплям водный раствор $NaOH$ или KOH. Выпадает желтый осадок оксида ртути (II) HgO.

2. Реакция с водным раствором аммиака. Катионы Hg^{2+} образуют белый осадок. Из водных растворов хлорида ртути (II) $HgCl_2$ выпадает белый осадок $HgNH_2Cl$, из водного раствора нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2$ – белый осадок $[OHg_2NH_2]NO_3$:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl$$
$$Hg(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow [OHg_2NH_2]NO_3 + 3NH_4NO_3$$

Осадки растворяются (лучше при нагревании) в избытке аммиака, но только в присутствии солей аммония, с образованием бесцветного комплекса катиона тетрамминртути (II) $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$:

$$HgNH_2Cl + 2NH_3 + NH_4^+ \rightarrow [Hg(NH_3)_4]^{2+} + Cl^-$$
$$[OHg_2NH_2]NO_3 + 4NH_3 + 3NH_4^+ \rightarrow 2[Hg(NH_3)_4]^{2+} + NO_3^- + H_2O$$

Методика. В одну пробирку вносят 3-4 капли водного раствора хлорида ртути (II) $HgCl_2$, в другую – столько же водного раствора нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2$. В каждую пробирку прибавляют по каплям водный раствор аммиака

до выпадения белых осадков. Затем в пробирку добавляют по 3-4 капли водного раствора соли аммония (NH_4Cl или NH_4NO_3) и по каплям – водный раствор аммиака при перемешивании до полного растворения осадков

3. Реакция с иодидом калия (KI). Катионы Hg^{2+} дают с иодид-ионами I^- в водном растворе красно-оранжевый осадок иодида ртути (II), который при избытке иодид-ионов растворяется с образованием бесцветного тетраиодомеркурат-иона $[HgI_4]^{2-}$:

$$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2 \downarrow$$
$$HgI_2 \downarrow + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$$

Мешают катионы Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Bi^{3+} и некоторые другие, а также окислители.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли ртути (II) и прибавляют каплю разбавленного (5%) раствора иодида калия. Выпадает красный осадок иодида ртути (II) HgI_2. Осадок растворяется в избытке KI.

Реакцию можно проводить капельным методом, для этого на лист фильтровальной бумаги наносят каплю разбавленного водного раствора йодида калия, затем – каплю раствора соли ртути (II). Возникает красно-оранжевое пятно. При дальнейшем добавлении по каплям раствора йодида калия пятно обесцвечивается.

4. Реакция с сульфид-ионами. Катионы Hg^{2+} осаждаются из водных растворов сульфид-ионов S^{2-} в виде черно-коричневого осадка сульфида ртути (II) HgS. Реакция протекает в несколько стадий. Вначале образуется белый осадок, постепенно изменяющий окраску через желто-красную и бурую на коричнева-черную при избытке сульфид-ионов.

Так, при действии сероводорода H_2S на водный раствор хлорида ртути (II) $HgCl_2$ сначала выпадает белый осадок $2HgS \cdot HgCl_2$:

$$3HgCl_2 + 2H_2S \rightarrow 2HgS \cdot HgCl_2 + 4HCl$$

При избытке H_2S белый осадок превращается в коричнево-черный HgS:

$$2HgS \cdot HgCl_2 + H_2S \rightarrow 2HgS + 2HCl$$

Аналогично протекает реакция $HgCl_2$ с сульфидом натрия Na_2S. Сульфид ртути (II) HgS не растворяется в разбавленной азотной кислоте, но растворяется в царской водке (смесь $HCl + HNO_3$):

$$2HgS + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3HgCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) $HgCl_2$ и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает белый осадок, чернеющий при дальнейшем прибавлении

раствора Na_2S или сероводородной воды.

5. Реакция с хлоридом олова (II). Катионы Hg^{2+} восстаналиваются оловом (II) вначале до катионов Hg_2^{2+}, а затем – до металлической ртути Hg. Так, при взаимодействии хлорида ртути (II) $HgCl_2$ с хлоридом олова (II) образуется белый осадок каломели Hg_2Cl_2, который темнеет за счет выделения мелкодисперсной металлической ртути:

$$2Hg^{2+} + [SnCl_4]^{2-} + 4Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + [SnCl_6]^{2-}$$
$$Hg_2Cl_2 + [SnCl_4]^{2-} \rightarrow 2Hg + [SnCl_6]^{2-}$$

Мешают катионы Ag^+, Hg_2^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) $HgCl_2$ и прибавляют по каплям солянокислый раствор хлорида олова (II). Выпадает белый осадок Hg_2Cl_2, который постепенно темнеет.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: при нанесении на бумагу капли раствора хлорида олова (II) и капли раствора хлорида ртути (II) появляется темное пятно.

Аналитические реакции катиона кобальта (II) Co^{2+}

1. Реакции с щелочами. Катионы Co^{2+} при реакции с щелочами образуют вначале синий осадок гидроксида кобальта (II) (например, $CoOHCl$). Окраска затем переходит в розовый осадок гидроксила кобальта (II) $Co(OH)_2$. Так, при взаимодействии хлорида кобальта (II) со щелочью реакция протекает по схеме:

$$CoCl_2 + 2OH^-_{(\text{недостаток})} \rightarrow CoOHCl\downarrow_{(\text{синий})} + Cl^-$$
$$CoOHCl\downarrow_{(\text{синий})} + OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow_{(\text{розовый})} + Cl^-$$

Розовый гидроксид кобальта (II) $Co(OH)_2$ медленно буреет вследствие окисления кислородом воздуха до черно-бурого гидроксида кобальта (III):

$$4Co(OH)_2\downarrow + O_2 + 4H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3\downarrow$$

Если к розовому осадку $Co(OH)_2$ прибавить пероксид водорода H_2O_2, то реакция окисления $Co(OH)_2$ в черно-бурый $Co(OH)_3$ протекает практически мгновенно:

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3$$

Действие смеси H_2O_2 со щелочью на раствор соли кобальта (II) сразу приводит к образованию черно-бурого осадка $Co(OH)_3$:

$$2CoCl_2 + 4OH^- + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3 + 4Cl^-$$

Методика. В пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта (II) и

медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании смеси, приливают водный раствор щелочи до образования синего осадка $CoOHCl$, переходящего при дальнейшем добавлении щелочи в розовый осадок $Co(OH)_2$, который через некоторое время чернеет за счет окисления до $Co(OH)_3$.

2. Реакции с аммиаком (NH_3). При реакции катионов Co^{2+} с аммиаком вначале также образуется синий осадок основной соли. Дальнейшее прибавление раствора аммиака приводит к растворению осадка с образованием гексамминкобальт (II)-катионов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ грязно-желтого цвета:

$$CoCl_2 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow CoOHCl\downarrow + NH_4Cl$$
$$CoOHCl\downarrow + 5NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$

На воздухе раствор постепенно принимает вишнево-красный цвет вследствие окисления Co (II) до Co (III) с образованием хлоропентаммин-кобальт – анионов $[Co(NH_3)_6Cl]^{2+}$ вишнево-красного цвета:

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2[Co(NH3)5Cl](OH)_2 + 2NH_3$$

В присутствии пероксида водорода и солей аммония реакция окисления $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ до $[Co(NH_3)_6Cl]^{2+}$ протекает мгновенно:

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O_2 + 2NH_4Cl \rightarrow 2[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 4NH_3 \cdot H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта (II) и медленно, по каплям, прибавляют раствор аммиака до выпадения синего осадка $CoOHCl$, затем несколько кристаллов хлорида аммония и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора. При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на вишнево-красную.

В одну пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта (II), прибавляют 2 капли раствора пероксида водорода и затем по каплям – раствор аммиака до выпадения черно-бурого осадка гидроксида кобальта (III). Добавляют по концентрированный раствор аммиака до растворения и образования вишнево-красного раствора, содержащего комплексы $[Co(NH_3)_6Cl]^{2+}$.

3. Реакция с тиоционат (роданид)-ионами CNS^-. Катионы кобальта (II) в слабокислой среде реагируют с тиоционат-ионами CNS^- с образованием синего комплекса тетратиоцианатоко-бальт (II)-иона $[Co(NCS)_4]^{2-}$:

$$Co^{2+} + 4SCN^- \leftrightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Комплекс в водных растворах неустойчив, и равновесие комплексообразования смещено в сторону образования розового аквакомплекса кобальта (II). Поэтому реакцию проводят при избытке тиоционат-ионов, чтобы

сместить равновесие вправо.

В растворах органических растворителей (изоамиловый спирт, эфир, ацетон и др.) устойчивость комплекса повышается, поэтому при проведении данной реакции водный раствор, содержащий катионы Co^{2+}, смешивают с небольшим количеством органического растворителя. При этом тетратиоционатный комплекс кобальта (II) переходит в органическую фазу, окрашивая ее в синий цвет.

Проведению реакции мешают катионы железа (III), меди (II), также образующих с ними окрашенные комплексы. Мешающее действие этих катионов можно устранить, восстановив их хлоридом олова (II) до железа (II) и меди(I).

Мешающее действие катионов Fe^{3+}устраняют также, связывая их в устойчивые бесцветные комплексы. Таким маскирующим агентом является фторид натрия NaF $NaKC_4H_4O_6$ В качестве маскирующих агентов используют также оксалат-ионы $C_2O_4^{2-}$ и ортофосфат-ионы PO_4^{3-}, также образующие бесцветные комплексы железа (III).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II), прибавляют 8-10 капель насыщенного раствора тиоцианата калия $KNCS$ или аммония NH_4NCS (или несколько кристаллов одной из этих солей), 5-6 капель органического растворителя (изоамилового спирта) и встряхивают смесь. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет.

В другую пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II), 2-3 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 5-6 капель насыщенного раствора тиоцианата калия или аммония. Раствор принимает окраску – цвет тиоцианатных комплексов железа (III), на фоне которого нельзя увидеть синюю окраску тиоцианатных комплексов кобальта (II). К смеси прибавляют порошкообразный NaF или $NaKC_4H_4O_6$ до исчезновения красной окраски. Затем добавляют 5-6 капель органического растворителя и встряхивают пробирку. Наблюдается синее окрашивание верхней жидкости органической фазы.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого на лист фильтровальной бумаги наносят каплю концентрированного раствора тиоцианата калия или аммония, каплю раствора соли кобальта (II) и высушивают бумагу на воздухе. Наблюдают образование синего пятна.

4. Реакция с тетратиоцианатомеркуратом аммония (II). Катионы Co^{2+} при реакции с тетратиоцианатомеркуратом аммония (II) $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ образуют комплекс $Co[Hg(SCN)_4]$, выпадающий из раствора в виде темно-синих кристаллов:

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4] \rightarrow Co[Hg(SCN)_4]$$

Из разбавленных растворов кристаллы выпадают медленно. Если же в растворе присутствуют катионы Zn^{2+}, то при проведении реакции сразу же

выпадает голубой осадок смешанного тиоцианатного комплекса цинка и кобальта (II) $Zn_xCo_y[Hg(SCN)_4]_{x+y}$:

$$xZn^{2+} + yCo^{2+} + (x+y)[Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Zn_xCo_y[Hg(SCN)_4]_{x+y}$$

Прибавление даже небольшого количества соли цинка приводит к почти полному осаждению кобальта (II).

Проведению реакции мешают катионы Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}.

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель раствора соли кобальта (II), прибавляют каплю раствора соли цинка (например, $ZnSO_4$) и 3-4 капли раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Выпадает голубой осадок смешанного тиоцианатного комплекса цинка и кобальта (II).

5. Реакция с сульфид-ионами. Катионы Co^{2+} при реакции с сульфид-ионами образуют черный осадок сульфида кобальта (II) CoS:

$$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS$$

Свежевыпавший осадок CoS растворяется в минеральных кислотах, однако при стоянии он превращается в форму, трудно растворимую в разбавленной HCl, но растворимую в кислотах в присутствии окислителей.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$. Выпадает черный осадок сульфида кобальта CoS.

6. Реакция с солями цинка – образование «зелени Ринмана». Если на листок фильтровальной бумаги нанести несколько капель раствора нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ и несколько капель раствора нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$, после чего листок подсушивают и озоляют $CoZnO_2$

$$Zn(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 \rightarrow CoZnO_2 + 4NO_2 + O_2$$

Методика. В пробирке или в фарфоровом тигле смешивают ~5 капель раствора $Zn(NO_3)_2$ и ~5 капель раствора $Co(NO_3)_2$. Смесь нагревают до кипения и кипятят около минуты. Горячим раствором смачивают полоску фильтровальной бумаги, высушивают ее и озоляют в фарфоровом тигле на газовой горелке. Образуется зола зеленого цвета.

7. Реакция с реактивом Ильинского (1-нитрозо-2-нафтол). Кобальт (II) в этой реакции окисляется до кобальта (III), который с 1-нитрозо-2-нафтолом образует внутрикомплексное соединение, выделяющееся в виде пурпурно-красного осадка. Если 1-нитрозо-2-нафтол (реактив Ильинского) условно обозначить HL, реакцию можно описать схемой (после окисления кобальта):

$$Co^{3+} + 3HL \rightarrow CoL_3 + 3H^+$$

Реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде. Мешают

катионы меди (II).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II), 1-2 капли уксусной кислоты, 2-3 капли 1%-го раствора реактива Ильинского. При осторожном нагревании наблюдают выделение пурпурно-красного осадка внутрикомплексного соединения.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого на лист фильтровальной бумаги наносят каплю соли кобальта (II) и 1 каплю 1% раствора 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте. На бумаге образуется красно-коричневое пятно.

8. Реакция с нитрозо-R-солью. При взаимодействии с кобальтом (III), возникающим в кислой среде вследствие окисления кобальта (II) до кобальта (III), образуется внутрикомплексное соединение CoL'_3 (HL' - условное обозначение молекулы нитрозо-R-соли):

$$Co^{3+} + 3HL' \rightarrow CoL_3{}' + 3H^+$$

Реакцию проводят в кислой среде при нагревании. Раствор окрашивается в красный цвет. При достаточно больших концентрациях из раствора выпадает красный осадок внутрикомплексного соединения.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кобальта (II), 3-2 капли разбавленного раствора HCl. Раствор в пробирке нагревают до кипения, прибавляют 3-4 капли свежеприготовленного раствора нитрозо-R-соли в 50 % уксусной кислоте и нагревают до кипения. Раствор окрашивается в красный цвет и из него выпадает красный осадок.

Аналитические реакции катиона никеля (II) Ni^{2+}

1. Реакция со щелочами. Катионы никеля (II) Ni^{2+} осаждаются щелочами из водных растворов в виде малорастворимого гидроксида никеля. (II) $Ni(OH)_2$ зеленого цвета:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow$$

Осадок растворяется в растворах кислот и аммиака:

$$Ni(OH)_2 \downarrow + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$$
$$Ni(OH)_2 \downarrow + 6NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + 6H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля (II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи. Выпадает светло-зеленый осадок.

2. Реакция с аммиаком (NH_3). Аммиак осаждает из растворов солей никеля (II) светло-зеленые осадки основных солей никеля (II), например:

$$Ni(NO_3)_2 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NiOHNO_3 \downarrow + NH_4NO_3$$

$$NiCl_2 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NiOHCl\downarrow + NH_4Cl$$
$$2NiSO_4 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow (NiOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4 \text{ и т. д.}$$

В избытке аммиака осадок основной соли никеля (II) растворяется с образованием комплексных гексаминникель (II) – катионов синего цвета, например:

$$NiOHCl\downarrow + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + OH^- + Cl^- + 6H_2O$$

Гексамминникельхлорид (II) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, гексамминникельнитрат (II) $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, гексамминникельсульфат (II) $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ хорошо растворимы в воде. Некоторые другие комплексы гексааммиакатов никеля (II) (фиолетовый гексамминникельбромат (II) $[Ni(NH_3)_6]Br_2$, голубой гексамминникельперхлорат (II) $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$) малорастворимы в воде.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида никеля (II) $NiCl_2$ (нитрата $Ni(NO_3)_2$ или сульфата $NiSO_4$) и прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака до выпадения зеленого осадка $NiOHCl$. При перемешивании продолжают добавление концентрированного (25 %) раствора аммиака до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета.

Осторожно нагревают смесь и прибавляют к ней по каплям концентрированный раствор бромида калия KBr до выпадения фиолетового осадка $[Ni(NH_3)_6]Br_2$.

3. Реакция с реактивом Чугаева (диметилглиоксимом). Катионы никеля Ni^{2+} при взаимодействии с диметилглиоксимом при $pH \sim 6-9$ образуют малорастворимое в воде внутрикомплексное соединение розово-красного цвета бис-диметилглиоксиматоникель (II):

$$Ni^{2+} + 2H_2Dm \rightarrow [Ni(HDm)_2] + 2H^+$$

Обычно реакцию проводят в среде аммиака.

Осадок растворяется в сильных кислотах и щелочах, нерастворим в растворах аммиака.

Катионы кобальта (II) в малых концентрациях не мешают определению никеля. Мешают катионы Cu^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли никеля (II), прибавляют 3-4 капли концентрированного раствора аммиака и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Выпадает розово-красный осадок комплекса.

Реакцию можно проводить капельным методом. Для этого на лист фильтровальной бумаги наносят каплю соли никеля (II), затем – каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Бумагу держат над склянкой с концентрированным раствором аммиака (в парах аммиака) до появления розово-красного пятна.

5.10 Контрольная задача. Анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп

Цель работы:

– научиться проводить систематический анализ катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп в растворе.

Оборудование и реактивы:

– растворяя солей: нитратов алюминия, хрома (III), цинка, висмута (III); хлорида олова (II), хромата и дихромата калия, йодида калия, арсенита и арсената натрия, нитрата кобальта, сульфида аммония, молибдата аммония, гидрокарбоната натрия, гексацианоферрата (II) калия;

– раствор йода в йодиде калия;

– магнезиальная смесь (смесь растворов хлоридов магния и аммония и аммиака);

– 6 % раствор пероксида водорода;

– 0,2 % раствор крахмала;

– насыщенный раствор ализарина в 50 % этиловом спирте, 0,1 % раствор дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе;

– амиловый спирт, диэтиловый эфир или их смесь;

– кристаллический гидрокарбонат натрия;

– металлическое железо (стружка или скрепки).

– растворы солей: железа (II), железа (III), магния, марганца, висмута, сурьмы (III), сурьмы (V), никеля, кобальта (II),меди, кадмия, ртути (II);

– растворы: ацетата натрия, хлорида аммония, тиоцианата калия или аммония, йодида калия, сульфида натрия или аммония; $c \approx 1$ моль/л;

– свежеприготовленный раствора хлорида олова (II); $c \approx 1$ моль/л;

– насыщенный раствор тиосульфата натрия, хлорида натрия;

– раствор гидрофосфата натрия, гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) калия; $c \approx 1$ моль/л;

– 1 % раствор 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте 1: 1;

– 5 % раствор купрона в этиловом спирте;

– насыщенный раствор тиоцианата калия или аммония в ацетоне;

– изоамиловый или амиловый спирт;

– 0,025 % щелочной раствор магнезона;

– 10 % раствор сульфосалициловой кислоты;

– 1 % раствор диметилглиоксима в этиловом спирте;

– кристаллические: тиомочевина, висмутат натрия, хлорид или нитрат аммония;

– полоски фильтровальной бумаги 5×5 см, пропитанные раствором гексацианоферрата (II) калия.

– растворы солей: железа (II), железа (III), магния, марганца, висмута,

сурьмы (III), сурьмы (V), никеля, кобальта (II), меди, кадмия, ртути (II);

– растворы: ацетата натрия, хлорида аммония, тиоцианата калия или аммония, йодида калия, сульфида натрия или аммония; $c \approx 1$ моль/л;

– свежеприготовленный раствора хлорида олова (II); $c \approx 1$ моль/л;

– насыщенный раствор тиосульфата натрия, хлорида натрия;

– раствор гидрофосфата натрия, гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) калия; $c \approx 1$ моль/л;

– 1 % раствор 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте 1: 1;

– 5 % раствор купрона в этиловом спирте;

– насыщенный раствор тиоцианата калия или аммония в ацетоне;

– изоамиловый или амиловый спирт;

– 0,025 % щелочной раствор магнезона;

– 10 % раствор сульфосалициловой кислоты;

– 1 % раствор диметилглиоксима в этиловом спирте;

– кристаллические: тиомочевина, висмутат натрия, хлорид или нитрат аммония;

– полоски фильтровальной бумаги 5×5 см, пропитанные раствором гексацианоферрата (II) калия.

Ход работы:

Предварительные наблюдения. Анализируемы раствор может быть без осадка или содержать осадок, в состав которого могут входить продукты гидролиза олова (II) и олова (IV), сурьмы (III) и сурьмы (V), висмута (III), ртути (II) и других катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп.

Анализируемый раствор (осадок) может быть бесцветным или окрашенным. По окраске раствора (осадка) делают предположение о наличии или отсутствии в нем тех или иных катионов.

Определение pH раствора. значение pH анализируемого раствора устанавливают по универсальной индикаторной бумаге. Если pH раствора 2-4 и раствор не содержит осадка, то в растворе отсутствует олово (II) и олово (IV), сурьма (III) и сурьма (V), висмут (III), ртуть (II) и железо (III), продукты гидролиза которых осаждаются в указанном диапазоне значений pH. При $pH > 4$ кроме этих ионов осадок может содержать также другие катионы четвертой, пятой и шестой групп.

Анализ раствора без осадка. Полученный для анализа раствор делят на три части. Одну часть раствора используют для выполнения предварительных испытаний, другую – для систематического анализа, третья – для контроля.

Анализ раствора с осадком. При наличии осадка к анализируемой смеси прибавляют несколько капель 2 моль/л раствора азотной кислоты, после чего смесь нагревают на кипящей водяной бане в течении 4-5 минут при перемешивании. Если при этом осадок полностью растворяется, делают вывод об отсутствии сурьмы в исходной смеси и анализируют полученный раствор в соответствии с методикой.

Если осадок при действии азотной кислоты не растворяется, то его

отделяют центрифугированием. Центрифугат сохраняют, а осадок анализируют на содержание в нем сурьмы следующим образом.

Осадок промывают 2 моль/л раствором азотной кислоты, переносят в фарфоровый микротигель и обрабатывают при нагревании концентрированным раствором соляной кислоты. Полученный раствор разбавляют водой в 2-3 раза и обнаружают сурьму реакцией с сероводородной водой иди другой реакцией.

Центрифугат, полученный после обработки исходного раствора с осадком азотной кислотой, анализируют, согласно методике.

Контрольные вопросы

1. Какие катионы четвертой, пятой и шестой группы окрашены?
2. Назовите групповые реагенты катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп. Опишите их действие на катионы.
3. Какие из гидроксидов катионов четвертой, пятой и шестой групп окисляются пероксидом водорода в щелочной среде?
4. Напишите химические формулы соединений, образующихся при взаимодействии катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп с избытком аммиака. Укажите растворимость и цвет образующихся соединений.
5. Назовите органические реагенты, используемые для обнаружения катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп.
6. Какие из катионов четвертой группы образуют гидроксид, растворимый в избытке аммиака?
7. Какие из катионов четвертой, пятой и шестой групп обладают окислительно-восстановительными свойствами?
8. Как на практике оценить полноту осаждения катиона из раствора и полноту извлечения из осадка в раствор?

6 Качественный анализ анионов

Аналитическая классификация анионов по группам, в отличие от аналитической классификации катионов, разработана не столь подробно. Не существует общепризнанной и повсеместно принятой классификации анионов по аналитическим группам. Описаны различные классификации анионов.

Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. В любом случае удастся логически разделить на группы только часть известных анионов, так что всякая классификация анионов ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.

В таблице 4 приведены примеры классификации анионов по аналитическим группам.

По аналитической классификации анионов, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра, анионы обычно делят на три группы.

Таблица 4 - Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра.

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, $B_4O_7^{2-}$, (BO_2^-), PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, F^-	Раствор $BaCl_2$ в нейтральной или слабо-щелочной среде
II	Cl^-, Br^-, I^-, BrO_3^-, CN^-, NCS^-, S^{2-},	Раствор $AgNO_3$ в разб. (2М) азотной кислоте
III	NO_2^-, NO_3^-, CH_3COOH^-	Отсутствует

К первой группе относят, образующие малорастворимые в воде (в нейтральной или слабощелочной среде) соли с катионами бария Ba^{2+}. Групповым реагентом является обычно водный раствор хлорида бария $BaCl_2$. В эту группу включены 10 анионов: сульфат-анион SO_4^{2-}, сульфит-анион SO_3^{2-}, тиосульфат-анион $S_2O_3^{2-}$, оксалат-анион $C_2O_4^{2-}$, карбонат-анион CO_3^{2-}, тетраборат-анион $B_4O_7^{2-}$ (сюда же относят и мета-борной кислоты BO_2^-), фосфат-анион (ортафосфат-анион) PO_4^{3-}, арсенат-анион AsO_4^{3-}, арсенит-анион AsO_3^{3-},фторид-анион F^-.

Вторая группа включает анионы, образующие с катионами серебра Ag^+ в разбавленных водных растворах азотной кислоты HNO_3 малорастворимые соли серебра. Групповым реагентом является водный азотнокислый раствора нитрата серебра $AgNO_3$. В группу включены 7 анионов: хлорид-анион Cl^-, бромид-анион Br^-, йодид-анион I^-, бромат-анион BrO_3^- (этот анион иногда исключают из второй группы, поскольку бромат серебра $AgBrO_3$ растворяется в разбавленной азотной кислоте), цианид-анион CN^-, тиоцианат-анион (роданид-анион) NCS^-, сульфид-анион) S^{2-}.

К третьей аналитической группе относят анионы, не образующие малорастворимых в воде солей бария или серебра. К ним относятся анионы:

нитрит-анион NO_2^-, нитрат-анион NO_3^- и ацетат-анион CH_3COO^-, хотя число их гораздо больше. Групповой реагент на анионы третьей аналитической группы отсутствует.

6.1 Лабораторная работа 7. Общая характеристика анионов I аналитической группы

Цель работы:

– научиться проводить аналитические реакции анионов первой аналитической группы;

– научиться проводить реакции капельным методом.

Характеристика группы

Групповым реагентом на анионы первой аналитической группы является водный раствор хлорида бария $BaCl_2$, с которым анионы данной группы образуют осадки соответствующих бариевых солей, малорастворимые в нейтральных или слабощелочных водных растворах. Поэтому реакции с групповым реагентом проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Осадки бариевых солей рассматриваемых анионов растворяются в минеральных кислотах, за исключением сульфата бария $BaSO_4$.

Карбонат $BaCO_3$, тетраборат BaB_4O_7, ортофосфат $Ba_3(PO_4)_2$ и арсенат $Ba_3(AsO_4)_2$ растворимы в уксусной кислоте.

Катионы серебра Ag^+ так же дают осадки солей серебра с анионами первой группы, за исключением фторид-иона F^-, поскольку фторид серебра AgF растворим в воде. Эти осадки растворяются в азотнокислом растворе, в отличии от солей серебра анионов второй аналитической группы.

Соли свинца анионов первой группы также нерастворимы в воде, за исключением тетрабората и перйодата.

Анионы первой аналитической группы в водных растворах бесцветны.

Сульфат-ион – анион сильной двухосновной серной кислоты H_2SO_4. В водных растворах бесцветен, практически не гидролизуется, обладает окислительными свойствами, которые в разбавленных растворах обычно не реализуются. Сульфат-ион как лиганд образует сравнительно малостойкие комплексы металлов.

Сульфаты аммония и многих других металлов хорошо растворяются в воде. Сульфаты кальция, стронция, бария, свинца (II) малорастворимы в воде, что широко используется в химическом анализе.

Сульфит-ион SO_3^{2-} и гидросульфит HSO_3^- - анионы двухосновной нестабильной в водных растворах сернистой кислоты H_2SO_3, которая при ионизации по первой стадии является кислотой средней силы, а по второй - очень слабой. В водных растворах сульфит-ионы бесцветны, подвергаются гидролизу, являются сильными восстановителями (уже в водных растворах они медленно окисляются кислородом воздуха до сульфатов). Однако некоторые сильные восстановители, например, металлический цинк в кислой среде, могут

восстанавливать сульфиты до сероводорода H_2S. Средние сульфиты натрия и калия хорошо растворимы в воде, средние сульфиты других металлов, как правило, малорастворимы в воде.

При действии кислот на сульфиты они разлагаются.

Тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$ - анион неустойчивой двухосновной тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$ средней силы, которая в водных растворах разлагается с выделением элементарной серы:

$$H_2S_2O_3 \rightarrow S + SO_2 + H_2O$$

В водных растворах тиосульфат-ион бесцветен, практически не гидролизуется, является сильным восстановителем.

Тиосульфаты щелочным металлов

Э стронция, цинка, кадмия, марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II) растворимы в воде. Тиосульфаты других металлов малорастворимы в воде.

Оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$ - анион двухосновной щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ средней силы, сравнительно хорошо растворимой в воде. Оксалат-ион в водных растворах бесцветен, частично гидролизуется, сильный восстановитель.

Оксалаты щелочных металлов, магния и аммония растворяются в воде. Оксалаты других катионов малорастворимы в воде.

Карбонаты – соли нестабильной очень слабой угольной кислоты H_2CO_3, которая в свободном состоянии в водных растворах неустойчива и разлагается с выделением диоксида углерода CO_2:

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Угольная кислота образует два ряда солей: средние карбонаты (или просто карбонаты), содержащие анион CO_3^{2-}, и гидрокарбонаты, содержащие анион HCO_3^-. Карбонаты аммония, натрия, калия, рубидия, цезия растворимы в воде. Карбонат лития в воде малорастворим. Карбонаты других металлов, как правило, также малорастворимы в воде. Гидрокарбонаты растворяются в воде.

Карбонат-ионы в водных растворах бесцветны, не обладают ни окислительными, ни восстановительными свойствами. В водных растворах подвергаются гидролизу. Водные растворы гидрокарбонатов щелочных металлов не окрашиваются при прибавлении к ним капли раствора фенолфталеина, что позволяет отличить растворы карбонатов от гидрокарбонатов.

Тетраборат-ионы $B_4O_7^{2-}$ - анион слабой двухосновной тетраборной кислоты $H_2B_4O_7$, которая в свободном состоянии неизвестна, но может существовать в растворах.

Тетраборат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается глубокому гидролизу, не проявляет окислительно-восстановительных свойств.

Метаборат-ион BO_2^- (часто называемый «борат-ионом») – анион (по составу) не существующий в растворах метаборной кислоты HBO_2. Однако в

свободном индивидуальном состоянии метаборная кислота существует в виде трех кристаллических модификаций. Как и тетраборат-ион, метаборат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, индифферентен как окислитель и восстановитель.

Применяемая на практике борной кислоты – это трехосновная ортоборная кислота H_3BO_3, которую можно также записать формулой $B(OH)_3$. Борная кислота хорошо растворяется в воде и в водных растворах является очень слабой кислотой, поэтому в кислых средах она практически полностью присутствует в недиссоциированной форме H_3BO_3.

В водных растворах тетра-, орто- и метаборная кислоты находятся в равновесии:

$$H_2B_4O_7 + 5H_20 \leftrightarrow 4H_3BO_3 \leftrightarrow 4HBO_2 + 4H_20$$

Ортоборная кислота не образует соли с катионами металлов, но дает со спиртами сложные эфиры, например $(CH_3O)_3B$, $(C_2H_5O)_3B$ и т.д. Мета- и тетраборная кислоты образуют соли – бораты, анионы которых содержат соответственно метаборат-анион BO_2^- и тетраборт-ион $B_4O_7^{2-}$. Бораты аммония и щелочных металлов растворимы в воде. Бораты других металлов малорастворимы в воде. Из боратов наибольшее практическое значение имеет декагидрат тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ - белое кристаллическое вещество, обычно называемое бурой. Бура применяется в качественном анализе для открытия металлов по образованию окрашенных плавов, а также в количественном титриметрическом анализе как первичный стандарт, по которому стандартизируют растворы кислот.

Метабораты всегда содержат кристаллизационную воду, поэтому полагают, что они являются кислыми солями ортоборной кислоты.

Фосфат-ион PO_4^{3-}, гидрофосфат-ион HPO_4^{2-}, дигидрофосфат-ион $H_2PO_4^-$ - анионы трехосновной ортофосфорной кислоты H_3PO_4, которая по первой стадии диссоциации является кислотой средней силы, а по второй и третьей – очень слабой.

Ортофосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов растворимы в воде. Ортофосфаты других металлов малорастворимы в воде, но растворимы в минеральных кислотах и в уксусной кислоте (кроме $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$, которые в уксусной кислоте не растворяются). Фосфат висмута (III) $BiPO_4$ малорастворим в разбавленной азотной кислоте.

Арсенит-ион AsO_3^{3-} - анион слабой трехосновной ортомышьяковистой (или мышьяковистой) кислоты H_3AsO_3, которая в свободном состоянии неизвестна и может существовать только в растворах. В водных растворах устанавливается равновесие:

$$H_3AsO_3 \leftrightarrow HAsO_2 + H_2O$$

смещенное в обычных условиях вправо – в сторону образования слабой одноосновной метамышьяковистой кислоты $HAsO_2$. Поэтому арсенит-ион можно считать как анион AsO_3^{3-}, так и анион AsO_2^-.

Большинство арсенитов – производные метамышьяковистой кислоты (содержат по составу анион AsO_2^{2-}).

Арсенит-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают восстановительными свойствами.

Большинство арсенитов малорастворимы в воде. Арсениты аммония, щелочных металлов и магния – растворимы в воде.

Арсенат-ион AsO_4^{3-} - анион трехосновной мышьяковой кислоты H_3AsO_4, сравнимой по силе с ортофосфорной кислотой. Средние и кислые соли этой кислоты называются арсенатами.

В водных растворах арсенат-ион бесцветен, гидролизуется, обладает умеренными окислительными свойствами в кислой среде.

Арсенаты большинства катионов малорастворимы в воде. Арсенаты щелочных металлов и аммония растворяются в воде.

Фторид-ион F^- - анион одноосновной фтороводородной (фтористоводородной) кислоты HF средней силы. Водные растворы HF называют плавиковой кислотой.

HF взаимодействует с обычным силикатным стеклом, образуя растворимые в воде продукты, поэтому растворы HF нельзя хранить в стеклянной посуде.

Фторид-ионы в водных растворах бесцветен, гидролизуется, не окисляется в обычных условиях.

Большинство фторидов металлов растворяется в воде, включая фторид серебра AgF. Малорастворимы в воде фториды лития, щелочноземельных металлов, меди, цинка, алюминия, свинца.

Оборудование и реактивы:

– растворы хлорида натрия или калия, бромида калия, йодида калия, бромата калия, тиоцианати аммония или калия, сульфата натрия, сульфита натрия, тиосульфата натрия, оксалата аммония, гидрофосфата натрия, карбоната натрия, тетрабората натрия, нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, молибдата аммония, хлорида или нитрата магния, хлорида или нитрата бария, нитрата серебра, хлорида аммония, ацетата свинца, нитрата свинца, хлорида железа (III), хлорида или нитрата кобальта, хлорида кадмия, перманганата калия, арсенита и арсената натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л, насыщенный раствор карбоната аммония;

– разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиак, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;

– концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;

– раствор йода в йодиде калия, раствор дифениламина, 5 % раствор антипирита, 1 % раствор сульфаниловой кислоты и 0,3 % раствор 1-

нафтиламина в 30 % уксусной кислоте, 10 % раствор нитропруссида натрия, красная и синяя лакмусовая бумага, универсальный индикатор;

– хлорная вода, сульфид натрия или аммония, известковая или баритовая вода, 0,5 % раствор крахмала;

– хлороформ, амиловый спирт, этиловый спирт;

– водяная баня, газовая горелка, спички, фильтровальная бумага, шпатели для пробирок.

Ход работы:

Аналитические реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

1. Реакция с катионами бария (фармакопейная). Сульфат-ионы при взаимодействии с катионами бария Ba^{2+} образуют белый мелкокристаллический осадок сульфата бария $BaSO_4$:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

Осадок не растворяется в минеральных кислотах, за исключением концентрированной H_2S0_4, в которой он частично растворим с образованием $Ba(HS0_4)_2$:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Ba(HSO_4)_2$$

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

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 (или другого растворимого сульфата), прибавляют каплю разбавленного раствора HCl и 2-3 капли раствора $BaCl_2$. Выпадает белый осадок сульфата бария.

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

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$$

Осадок частично растворяется в минеральных кислотах; растворяется в щелочах и в водных растворах ацетатов натрия CH_3COONa или аммония CH_3COONH_4 с образованием комплексных соединений.

Растворение в щелочах:

$$PbSO_4 + 4NaOH \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4$$

Комплексам, образующимся при растворении сульфата свинца в растворах ацетатов натрия и аммония, различные исследователи приписывают неодинаковый состав.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$. Выпадает белый осадок сульфата свинца.

3. Реакция с родизонатом бария. Сульфат-ионы при взаимодействии с красным родизонатом бария разрушают его с образованием сульфата бария, вследствие чего красный родизонат бария обесцвечивается:

Реакция высокочувствительна. Реакцию обычно проводят капельным методом на фильтровальной бумаге.

Методика. На листок фильтровальной бумаги наносят каплю раствора хлорида бария $BaCl_2$ и 1 каплю раствора родизоната натрия $Na_2C_6O_6$ или родизоновой кислоты $H_2C_6O_6$. На бумаге возникает красное пятно родизоната бария. На это пятно наносят 1-2 капли раствора, содержащего сульфат-ионы (разбавленной серной кислоты или растворимых сульфатов). Пятно обесцвечивается.

Аналитические реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

1. Реакция с хлоридом бария (фармакопейная). Сульфит-ионы при взаимодействии с катионами бария образуют белый кристаллический осадок сульфита бария $BaSO_3$:

$$Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow BaSO_3 \downarrow$$

Осадок растворяется в разбавленных HCl и HNO_3 с выделением газообразного диоксида серы SO_2, например:

$$BaSO_3 + 2HCl \rightarrow SO_2 + BaCl_2 + H_2O$$

Аналогично протекает реакция сульфит-ионов и с хлоридом стронция $SrCl_2$.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия Na_2SO_3 и прибавляют 2-3 капли раствора $BaCl_2$. Выпадает белый осадок сульфита бария. К полученной смеси прибавляют по каплям раствор HCl. Осадок растворяется.

2. Реакция разложения сульфитов кислотами (фармакопейная). Все сульфиты разлагаются минеральными кислотами с выделением газообразного диоксида серы SO_2:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2 + H_2O$$

Выделяющийся диоксид серы обнаруживают по характерному запаху, а также по обесцвечиванию водного раствора иода или перманганата калия:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$$
$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

Разложение сульфитов под действием кислот ускоряется при нагревании и при понижении pH среды.

Методика.

Первый вариант. В пробирку 1 с пробкой вносят 6-8 капель раствора сульфита бария, быстро прибавляют 6-8 капель разбавленной H_2SO_4, сразу же закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой погружают в пробирку-приемник 2, заполненную сильно разбавленным (светло-розовым) раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой. Розовы раствор в пробирке-приемнике обесцвечивается.

Второй вариант. В пробирку вносят 5-6 капель раствора сульфита натрия, прибавляют столько же капель раствора HCl или H_2SO_4 и встряхивают пробирку с раствором. Постепенно выделяется газообразный диоксид серы с характерным запахом.

3. Реакция с нитратом серебра Сульфит-ионы дают с нитратом серебра $AgNO_3$ белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3, растворимый при избытке сульфит-ионов с образованием растворимых комплексных дисульфитоаргентат (I)-ионов $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$:

$$2Ag^+ + SO_3^{2-} \rightarrow Ag_2SO_3$$
$$Ag_2SO_3 + 3SO_3^{2-} \rightarrow 2[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

При кипячении смеси белый осадок сульфита серебра темнеет за счет выделения оксида серебра Ag_2O:

$$Ag_2SO_3 \rightarrow Ag_2O + SO_2$$

Методика. В пробирку вносят 2—3 капли раствора сульфита натрия и по каплям прибавляют раствор нитрата серебра до выпадения белого осадка сульфита серебра. К образовавшейся смеси по каплям при перемешивании прибавляют раствор сульфита натрия до растворения осадка. В другой пробирке аналогично получают белый осадок сульфита серебра и кипятят смесь осадка с раствором. Осадок постепенно становится бурым.

4. Реакция с перманганатом калия. Сульфит-ион при реакции с перманганатом калия $KMnO_4$ в кислой среде окисляется до сульфат-ионов:

$$5SO_3^{2-} + 2KMnO_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

При этом розовый раствор перманганата калия обесцвечивается. В нейтральной среде сульфит-ион при реакции с перманганат-ионом также окисляется до сульфат-иона. Одновременно образуется темный хлопьевидный осадок $MnO(OH)_2$:

$$3SO_3^{2-} + 2KMnO_4 + 3H_2O \rightarrow 2MnO(OH)_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Методика. В каждую из двух пробирок вносят по 2—3 капли раствора сульфита натрия.

В одну пробирку прибавляют 2—3 капли раствора H_2SO_4 и по каплям—сильно разбавленный (до светло-розовой окраски) раствор перманганатакалия. Раствор обесцвечивается. В другую пробирку добавляют по каплям такой же раствор перманганата калия. Выпадает темный хлопьевидный осадок $MnO(OH)_2$

5. Реакция с раствором иода (фармакопейная). Сульфит-ионы в нейтральных или слабокислых растворах окисляются иодом до сульфат-ионов. При этом желтый раствор иода обесцвечивается вследствие восстановления иода до иодид-ионов:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

Аналогично протекает реакция сульфит-иона с бромной водой.

Методика.

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия, прибавляют по каплям раствор уксусной кислоты до нейтральной реакции (по лакмусовой бумажке), затем также по каплям добавляют разбавленный раствор йода (бледно-желтого цвета), который обесцвечивается.

б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия и добавляют 2-3 капли раствора йода, который обесцвечивается.

6. Реакция восстановление сульфид-иона металлическим цинком в кислой среде. Сульфит-ион восстанавливается металлическим цинком в кислой среде до сероводорода H_2S. Реакцию можно описать схемой:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2 + H_2O$$
$$SO_2 + 3Zn + 6H^+ \rightarrow H_2S + 3Zn^{2+} + 2H_2O$$

Выделяющийся газообразный сероводород можно обнаружить по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца (II), вследствие образования черного сульфида свинца PbS:

$$H_2S + Pb^{2+} \rightarrow PbS + 2H^+$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфита натрия, прибавляют 2 капли раствора HCl и немного металлического цинка. В верхнюю часть пробирки помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца. Бумага чернеет.

Аналитические реакции тиосульфат-нона $S_2O_3^{2-}$

1. Реакция с хлоридом бария. Тиосульфат-ион при взаимодействии с катионами бария образует белый мелкокристаллический осадок тиосульфата бария:

$$Ba^{2+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow BaS_2O_3$$

Осадок растворяется в кислотах с разложением:

$$BaS_2O_3 + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + S + SO_2 + H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок тиосульфата бария. Осадок образуется медленно. Для ускорения выделения осадка можно потереть внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой.

2. Реакция разложения тиосульфатов кислотами (фармакопейная). При действии минеральных кислот на тиосульфаты вначале образуется нестабильная тиосерная (серноватистая) кислота $H_2S_2O_3$, быстро разлагающаяся с выделением газообразного диоксида серы SO_2 и элементной серы S, которая вызывает помутнение раствора:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow H_2S_2O_3$$
$$H_2S_2O_3 \rightarrow S + SO_2 + H_2O$$

Выделяющийся газообразный диоксид серы обнаруживают либо по характерному запаху, либо по обесцвечиванию им растворов перманганата калия или иода.

Методика.

В пробирку вносят 3-4 капли раствора тиосульфата натрия и столько же капель разбавленного раствора хлороводородной кислоты HCl. Раствор мутнеет вследствие выделения элементной серы, и ощущается характерный запах диоксида серы.

3. Реакция с иодом. Тиосульфат-ион обесцвечивает нейтральные или слабо щелочные растворы иода, восстанавливая иод до иодид-ионов I^- с одновременным образованием тетратионат-иона $S_4O_6^{2-}$:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Эта реакция имеет большое значение в количественном титриметрическом анализе.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли разбавленного раствора иода, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора иода.

4. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Тиосульфат-ион с катионами серебра Ag^+ образует белый осадок тиосульфата серебра $Ag_2S_2O_3$:

$$2Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag_2S_2O_3$$

Осадок тиосульфата серебра быстро разлагается до черного сульфида серебра (I) Ag_2S. Цвет осадка последовательно изменяется на желтый, бурый и под конец - на черный. Реакция протекает по схеме:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S + H_2SO_4$$

При избытке тиосульфат-ионов осадок тиосульфата серебра растворяется с образованием комплексных дитиосульфатоаргентат (I)-ионов $[Ag(S_20)_2]^{3-}$:

$$Ag_2S_2O_3 + 3S_2O_3^{2-} \rightarrow 2[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра $AgNO_3$. Выделяется белый осадок тиосульфата серебра, постепенно изменяющий окраску на буро-черную. В другой пробирке аналогично получают белый осадок тиосульфата серебра и сразу же прибавляют к нему при перемешивании избыток раствора тиосульфата натрия до растворения осадка.

5. Реакция с сульфатом меди (II). Тиосульфат-ион при взаимодействии с катионами меди (II) Cu^{2+} образует черный осадок сульфида меди (I) Cu_2S:

$$2Cu^{2+} + 3S_2O_3^{2-} \rightarrow Cu_2S_2O_3 + S_4O_6^{2-}$$
$$Cu_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Cu_2S + H_2SO_4$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия, прибавляют 2-3 капли раствора сульфата меди (II) $CuSO_4$ и осторожно нагревают пробирку. Выпадает черный осадок сульфата меди (I).

Аналитические реакции оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$

1. Реакция с хлоридом бария. Соли бария осаждают из водных растворов оксалат-ион в виде белого осадка оксалата бария BaC_2O_4:

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow BaC_2O_4$$

Осадок оксалата бария растворяется в минеральных кислотах, а при кипячении - и в уксусной кислоте.

Методика. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ и прибавляют по 2-3 капли раствора бария хлорида. В обеих пробирках выпадает белый осадок оксалата бария. В одну пробирку прибавляют по каплям при перемешивании раствор HCl до полного

растворения осадка. В другую пробирку прибавляют 6-7 капель раствора уксусной кислота и осторожно нагревают смесь до кипения. При кипячении смеси осадок постепенно растворяется.

Аналогично протекает реакция оксалат-ионов с катионами кальция (фармакопейная) с образованием белого осадка оксалата кальция CaC_2O_4, который растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

2. Реакция с нитратом серебра. Оксалат-ионы при взаимодействии с катионами серебра Ag^+ образуют белый творожистый осадок оксалата серебра $Ag_2C_2O_4$:

$$2Ag^+ + C_2O_4^{2-} \rightarrow Ag_2C_2O_4$$

Осадок оксалата серебра растворяется в азотной кислоте, в концентрированном растворе аммиака. Действие раствора HCl на оксалат серебра приводит к образованию хлорида серебра:

$$Ag_2C_2O_4 + 2HCl \rightarrow 2AgCl + H_2C_2O_4$$

Методика. В каждую из трех пробирок вносят по 2-3 капли раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ и прибавляют по 2-3 капли раствора $AgNO_3$. В каждой пробирке выпадает белый осадок оксалата серебра. В одну пробирку прибавляют по каплям при перемешивании раствор HNO_3 до растворения осадка. В другую пробирку также по каплям при перемешивании добавляют концентрированный раствор аммиака до растворения осадка. В третью пробирку прибавляют 4-5 капель раствора HCl; в пробирке остается белый осадок хлорида серебра.

3. Реакция с перманганатом калия. Оксалат-ионы при взаимодействии с перманганатом калия $KMnO_4$ в кислой среде при нагревании окисляются с выделением газообразного диоксида углерода CO_2; раствор перманганата калия при этом обесцвечивается вследствие восстановления марганца (VII) до марганца (II):

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4 + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

При проведении этой реакции можно использовать прибор для обнаружения газов, аналогичный тому, который применяется при изучении реакции разложения сульфитов кислотами.

Методика.

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора оксалата аммония, прибавляют 3-5 капель раствора серной кислоты, нагревают до ~70-80 ^{0}C (не выше) и медленно, по каплям прибавляют разбавленный раствор перманганата калия. Последний обесцвечивается. Наблюдается выделение пузырьков газа – диоксида углерода.

б) В пробирку 1 вносят 6-8 капель раствора оксалата натрия $Na_2C_2O_4$ (или другого растворимого оксалата), прибавляют столько же капель раствора H_2SO_4 и 5-6 капель разбавленного раствора $KMnO_4$. Раствор в пробирке 1 окрашивается в бледно-розовый цвет перманганат-ионов.

Пробирку 1 закрывают пробкой с газоотводной трубкой, погружая ее свободный конец в раствор баритовой воды (насыщенный раствор гидроксида бария $Ba(OH)_2$) или известковой воды (насыщенный раствор гидроксида калия $Ca(OH)_2$), находящийся в другой пробирке-приемнике 2.

Осторожно нагревают раствор в первой пробирке до ~70-80 ^{0}C. При нагревании раствор обесцвечивается и из него выделяются пузырьки газа (CO_2), который через газоотводную трубку попадает в пробирку-приемник 2 и вызывает помутнение известковой воды вследствие образования малорастворимого карбоната кальция $CaCO_3$:

$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Аналитические реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

1. Реакция с хлоридом бария. Карбонат-ион при взаимодействии с катионами бария образует белый мелкокристаллический осадок карбоната бария $BaCO_3$:

$$Ba^{2+} + CO\,_3^{2-} \rightarrow BaCO_3$$

Осадок растворяется в минеральных кислотах (в растворе H_2SO_4 образуется белый осадок $BaSO_4$) и в уксусной кислоте. Аналогичные осадки карбонатов дают катионы кальция ($CaCO_3$) и стронция ($SrCO_3$.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый садок карбоната бария.

К осадку медленно, по каплям прибавляют раствор HCl до полного растворения осадка.

2. Реакция с сульфатом магния (фармакопейная). Карбонат-ион $CO\,_3^{2-}$ с сульфатом магния образует белый осадок карбоната магния $MgCO_3$:

$$Mg^{2+} + CO\,_3^{2-} \rightarrow MgCO_3\downarrow$$

Осадок карбоната магния растворяется в кислотах. Гидрокарбонат-ион HCO3$^-$ образует с сульфатом магния осадок MgC03 только при кипячении:

$$Mg^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют столько же капель насыщенного раствора сульфата магния $MgSO_4$. Выпадает белый осадок карбоната магния.

3. Реакция с минеральными кислотами (фармакопейная). Карбонат-ионы и гидрокарбонат-ионы при взаимодействии с кислотами образуют слабую нестабильную угольную кислоту, быстро разлагающуюся в кислой среде с выделением газообразного диоксида углерода CO_2:

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \leftrightarrow H_2CO_3 + 2H_2O$$
$$HCO_3^- + H_3O^+ \leftrightarrow H_2CO_3 + H_2O$$
$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Выделяющийся газообразный диоксид углерода обнаруживают по помутнению баритовой или известковой воды в приборе для обнаружения газов.

Методика. В пробирку 1 вносят 8-10 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 или гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, прибавляют столько же капель раствора HCl или H_2SO_4 и сразу же закрывают пробирку 1 пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой быстро погружают в баритовую или известковую воду, находящуюся в пробирке-приемнике 2. В первой пробирке наблюдается выделение пузырьков газа (CO_2), в пробирке-приемнике - помутнение раствора.

4. Реакция с гексацианоферратом (II) уранила. Карбонат-ионы обесцвечивают коричневый раствор гексацианоферрата (II) уранила $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$, разлагая его на бесцветный карбонат уранила UO_2CO_3 (или на карбонатные комплексы уранила) и ферроцианид-ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$, в малых концентрациях не придают раствору интенсивной окраски.

Реакция протекает по схеме:

$$2CO_3^{2-} + (UO_2)_2[Fe(CN)_6] \rightarrow 2UO_2CO_3 + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Коричневый раствор гексацианоферрата (II) уранила получают, смешивая раствор ацетата уранила $(CH_3COO)_2UO_2$ с раствором гексацианоферрата (II) калия:

$$2(CH_3COO)_2UO_2 + К_4[Fe(CN)_6] \rightarrow (UO_2)_2[Fe(CN)_6] + 4CH_3COOК$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора ацетата уранила и прибавляют 2-3 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Раствор окрашивается в коричневый цвет вследствие образования гексацианоферрата (II) уранила. К полученному раствору прибавляют по каплям раствор Na_2CO_3 или K_2CO_3 при перемешивании до исчезновения коричневой окраски.

Аналитические реакции борат-ионов $B_4O_7^{2-}$ и BO_2^-

1. Реакция с хлоридом бария. Борат-ионы при взаимодействии с хлоридом бария в водных растворах образуют белый кристаллический осадок метабората бария $Ba(BO_2)_2$:

$$B_4O_7^{2-} + Ba^{2+} + 3H_2O \rightarrow Ba(BO_2)_2 + 2H_3BO_3$$

Осадок растворяется в азотной и уксусной кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора буры и прибавляют по каплям раствор $BaCl_2$ до прекращения образования белого осадка метабората бария.

2. Окрашивание пламени горелки сложными эфирами борной кислоты (фармакопейный тест). Борат-ионы или борная кислота образуют с этанолом C_2H_5OH в присутствии серной кислоты сложный этиловый эфир борной кислоты $(C_2H_5O)_3B$, который окрашивает пламя в зеленый цвет. Реакцию образования сложных эфиров борной кислоты можно описать схемой:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \leftrightarrow 4H_3BO_3$$
$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH \leftrightarrow (C_2H_5O)_3B + 3H_2O$$

Аналогичные продукты реакции борная кислота и бораты дают с глицерином, метанолом и другими спиртами.

Методика. В фарфоровую чашку или в микротигель помещают 4-6 капель раствора буры и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку после его охлаждения до комнатной температуры прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты и 5-6 капель этанола. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

3. Реакция с куркумином (фармакопейная). Борная кислота и бораты при взаимодействии с красителем куркумином в кислой среде образуют куркуминовый комплекс розового или темно-красного цвета (в зависимости от концентрации борной кислоты), который в щелочной или аммиачной среде изменяет окраску на зеленовато-черную или синевато-черную. Краситель куркумин желтого цвета.

Щелочные растворы куркумина имеют красно-коричневый цвет, кислые — светло-желтый. При реакции куркумина с борной кислотой (в кислой среде бораты образуют борную кислоту) образуется куркуминовый комплекс бора.

Реакцию проводят обычно с помощью куркумовой бумаги. Ее готовят, пропитывая белую плотную фильтровальную бумагу спиртовым раствором куркумина (спиртовой настойкой куркумы) и затем высушивая ее в защищенном от света месте в атмосфере, не содержащей паров кислот и аммиака.

Методика. В пробирку вносят 4-6 капель раствора буры, 2-3 капли раствора HCl. В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около одной минуты и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно-красную или коричневую. Бумагу смачивают раствором аммиака; цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

Аналитические реакции ортофосфат-ионов

1. Реакция с хлоридом бария. Средний ортофосфат-ион PO_4^{3-} с катионами бария образует белый осадок среднего ортофосфата бария $Ba_3(PO_4)_2$:

$$2PO_4^{3-} + 3Ba^{2+} \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 \downarrow$$

Гидрофосфат-анион HPO_4^{2-} с катионами бария дает белый осадок гидрофосфата бария $BaHPO_4$:

$$HPO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaHPO_4$$

В аммиачной среде реакция гидрофосфат-ионов с катионами бария приводит к образованию осадка среднего ортофосфата бария $Ba_3(PO_4)_2$:

$$2HPO_4^{2-} + 3Ba^{2+} + 2NH_3 \rightarrow Ba_3(PO_4)_3 + 2NH_4^+$$

Свежеосажденный осадок среднего ортофосфата бария растворяется в HNO_3, HCl, CH_3COOH.

Методика. В пробирку вносят 4-6 капель раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4, 2-3 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения образования белого осадка среднегоортофосфата бария.

2. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Средний ортофосфат-ион PO_4^{3-} или гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} образует с катионами серебра в нейтральной среде желтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4:

$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3PO_4$$
$$HPO_4^{2-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3PO_4 + H^+$$

Осадок растворяется в азотной кислоте, в концентрированном аммиаке.

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель раствора фосфата или гидрофосфата натрия и прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$ до прекращения выделения желтого осадка фосфата серебра.

3. Реакция с магнезиальной смесью (фармакопейная). Гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} при взаимодействии с магнезиальной смесью ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3$), получаемой смешиванием водных растворов хлорида магния, хлорида аммония и аммиака, образует белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4:

$$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 \rightarrow NH_4MgPO_4$$

Осадок магнийаммонийфосфата растворяется в кислотах.

Методика.

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора Na_2HPO_4, прибавляют столько же капель раствора магнезиальной смеси и перемешивают содержимое пробирки. Образуется белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора Na_2HPO_4, прибавляют по 2 капли растворов NH_4Cl и NH_3, одну каплю раствора $MgSO_4$. Выпадает белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

4. Реакция с молибдатом аммония (фармакопейная). Ортофосфат-ионы при взаимодействии с молибдатом аммония $(NH_4)_2MoO_4$ в азотнокислой среде при нагревании образуют желтый кристаллический осадок комплексной аммонийной соли фосфоромолибденовой гетерополикислоты - фосфоромолибдат аммония $(NH_4)_3[P0_4(MoO_3)_{12}]$ (ипи $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$):

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3[P0_4(MoO_3)_{12}] + 12H_2O$$

Иногда эту реакцию описывают схемой:

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O$$

по которой осадку приписывают состав кислой аммонийной соли фосфоромолибденовой гетерополикислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$. Осадок фосфоромолибдата аммония растворяется в HNO_3, в растворах щелочей и аммиака. Он также растворим в присутствии большого количества фосфат-ионов с образованием желтого раствора, поэтому реакцию проводят при избытке молибдата аммония, чтобы перевести в комплексную соль все фосфат-ионы. При недостатке молибдата аммония осадок не выделяется, но раствор сохраняет желтый цвет. Мешают анионы-восстановители SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} и др.

Методика.

а) В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4, прибавляют 6-7 капель концентрированной HNO_3 и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до~40-50 ^{0}C он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок фосфоромолибдата аммония.

б) В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют 6-7 капель азотной кислоты, несколько кристалликов нитрата аммония NH_4NO_3, 6-7 капель раствора молибдата аммония и осторожно нагревают смесь до приобретения ею желтой окраски и выпадения желтого осадка фосфоромолибдата аммония.

Аналитические реакции арсенит-иона AsO_3^{3-}

1. Реакция с хлоридом бария. Арсенит-ионы AsO_3^{3-} в аммиачной среде при взаимодействии с катионами бария образуют белый осадок арсенита бария $Ba_3(AsO_3)_2$:

$$2AsO_3^{3-} + 3Ba^{2+} \rightarrow Ba_3(AsO_3)_2$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3, 2 капли раствора аммиака и добавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения образования белого осадка арсенита бария.

2. Реакция с сульфид-ионами в кислой среде. Арсенит-ионы при реакциях с растворимыми сульфидами (натрий, аммоний) образуют желтый осадок сульфида мышьяка (III) As_2S_3 только в сильнокислой среде:

$$H_3AsO_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H_2O$$

Из нейтральных или щелочных растворов осадок не выпадает.

Осадок As_2S_3 нерастворим в HCl, но растворим в растворах щелочей, аммиака, карбоната аммония при избытке сульфидов аммония или натрия с образованием тиосолей:

$$As_2S_3 + 6NaOH \rightarrow Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 3H_2O$$
$$As_2S_3 + 6NH_3 \cdot H_2O \rightarrow (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3H_2O$$
$$As_2S_3 + 6(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 6NH_4HCO_3$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_3$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора арсенита натрия Na_2AsO_3, 4-5 капель раствора HCl и по каплям добавляют раствор сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает желтый осадок сульфида мышьяка (III).

3. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Арсениты образуют с нитратом серебра $AgNO_3$ желтый аморфный осадок арсенита серебра Ag_3AsO_3:

$$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_3 \downarrow$$

Осадок растворяется в $HN0_3$ и в аммиаке:

$$Ag_3AsO_3 + 3HN0_3 \rightarrow 3AgNO_3 + H_3AsO_3$$
$$Ag_3AsO_3 + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2] + AsO_3^{3-}$$

Методика. К 3-5 каплям раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$. Выпадает желтый осадок.

4. Реакция с йодом. Арсенит окисляется йодом I_2 до арсенатов в нейтральной или слабощелочной среде (раствор йода обесцвечивается:

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \leftrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

Реакция обратима. Аналогично протекают реакции с хлорной и бромной водой, которые окисляют арсениты до арсенатов.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора Na_3AsO_3, прибавляют небольшое количество твердого гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$ и добавляют по каплям раствор йода, который обесцвечивается.

5. Реакция с солями меди (II). Арсениты или мышьяковистая кислота при реакциях с солями меди (II) в слабощелочной среде образуют желто-зеленый осадок арсенита меди $Cu_3(AsO_3)_2$:

$$2AsO_3^{3-} + 3Cu^{2+} \rightarrow Cu_3(AsO_3)_2 \downarrow$$

Осадок растворяется в избытке щелочи. При этом раствор Na_2CuO_2 окрашивается в синий цвет:

$$Cu_3(AsO_3)_2 \downarrow + 12NaOH \rightarrow 3Na_2CuO_2 + 2Na_3AsO_3 + 6H_2O$$

При кипячении этого синего щелочного раствора мышьяк (III) окисляется медью (II) до мышьяка(V) и из раствора выпадает красный осадок оксида меди(I) Cu_2O:

$$2Na_2CuO_2 + Na_3AsO_3 + 2H_2O \rightarrow Cu_2O \downarrow + Na_3AsO_4 + 4NaOH$$

Реакцию используют для отличия соединений мышьяка (III) от соединений мышьяка(V).

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли разбавленного раствора сульфата меди (II) $CuSO_4$, прибавляют 1-2 капли 2 моль/л раствора $NaOH$ и 2 капли раствора арсенита Na_3AsO_3 или гидроарсенита Na_2HAsO_3 натрия. Выпадает желто-зеленый осадок арсенита меди (II). К смеси добавляют по каплям при перемешивании раствор $NaOH$ до растворения осадка и образования синего раствора. Последний осторожно нагревают до кипения и кипятят до прекращения выпадения красного осадка оксида меди (I).

6. Реакция восстановления соединений мышьяка до арсина AsH_3 (фармакопейная). Небольшое количество арсенитов, арсенатов или других соединений мышьяка (при содержании ~0,001-0,1 мг мышьяка) открывают реакцией восстановления соединений мышьяка до газообразного арсина AsH_3, который идентифицируют реакциями с азотнокислым серебром $AgNO_3$ или хлоридом ртути (II) $HgCl_2$. Реакцию получения AsH_3 проводят в кислой среде (H_2SO_4 или HCl); восстановитель – часто металлический цинк (точнее – водород в момент выделения, образующийся при растворении металлического цинка в кислотах):

$$AsO_3^{3-} + 3Zn + 9H^+ \rightarrow AsH_3 + 3Zn^{2+} + 3H_2O$$

Вместо металлического цинка иногда используют металлический магний (а также алюминий – в щелочной среде).

Выделяющийся газообразный арсин AsH_3 при взаимодействии с $AgNO_3$

образует вначале соединение $AsAg_6(NO_3)_3$ желтого цвета:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 \rightarrow AsAg_6(NO_3)_3 + 3HN0_3$$

затем темнеющее вследствие разложения с выделением тонкодисперсного металлического серебра:

$$AsAg_6(NO_3)_3 + 3H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + 6Ag + 3HN0_3$$

При взаимодействии AsH_3 с хлоридом ртути (II) $HgCl_2$ вначале образуется желто-оранжевый продукт реакции $As(HgCl)_3 \cdot Hg_2Cl_2$, который под воздействием влаги изменяет окраску на бурую из-за разложения с выделением свободного мышьяка As (и Hg_2Cl_2).

Мешают соединения сурьмы, фосфора, окислители. Арсен очень ядовит!

Методика. В чистую пробирку вносят ~1 мл раствора H_2SO_4 (или ~10 % раствора HCl), немного металлического цинка и прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора Na_3AsO_3 (или Na_2HAsO_3).

Для поглощения возможных мешающих примесей сероводорода в верхнюю часть пробирки помещают вату, пропитанную раствором ацетата свинца $(CH_3COO)_2Pb$; при наличии сероводорода в парах вата чернеет за счет образования черного сульфида свинца.

Отверстие пробирки покрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором $AgNO_3$. Через 3-4 минуты после начала реакции на бумаге возникает бурое или черное пятно.

Если вместо бумаги, пропитанной $AgNO_3$, использовать фильтровальную бумагу, смоченную спиртовым раствором $HgCl_2$ (фармакопейная реакция), то на бумаге появится желто-бурое пятно.

Аналитические реакции арсенат-нона AsO_4^{3-}

1. Реакция с хлоридом бария. Арсенат-ион AsO_4^{3-}. образует с катионами бария в аммиачной среде белый осадок арсената бария $Ba_3(AsO_4)_2$:

$$2AsO_4^{3-} + 3Ba^{2+} \rightarrow Ba_3(AsO_4)_2 \downarrow$$
$$2HAsO_4^{2-} + 3Ba^{2+} + 2NH_3 \rightarrow Ba_3(AsO_4)_2 + 2NH_4^+$$

Осадок арсената бария растворяется в минеральных кислотах ив уксусной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения выпадения белого осадка арсената бария.

2. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Арсенаты образуют с нитратом серебра $AgNO_3$ аморфный осадок арсената серебра Ag_3AsO_4 шоколадного цвета:

$$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_4 \downarrow$$

Осадок растворяется в $HN0_3$, в концентрированном аммиаке:

$$Ag_3AsO_4 \downarrow +3HN0_3 \rightarrow 3AgNO_3 + H_3AsO_4$$
$$Ag_3AsO_4 \downarrow +6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + AsO_4^{3-}$$

Методика. К 3-5 каплям раствора арсената натрия в пробирке прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$ до выпадения осадка шоколадного цвета.

3. Реакция с магнезиальной смесью (фармакопейная). Арсенат-ион с магнезиальной смесью (аммиачный раствор $MgSO_4$ и NH_4Cl) медленно образует белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийарсената NH_4MgAsO_4:

$$AsO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} \rightarrow NH_4MgAsO_4 \downarrow$$

Осадок растворяется в хлороводородной кислоте:

$$NH_4MgAsO_4 \downarrow +3HCl \rightarrow NH_4Cl + MgCl_2 + H_3AsO_4$$

Мешают фосфат-ионы. С арсенит-ионами осадок не образуется.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия Na_2HAsO_3 и такой же объем магнезиальной смеси (или же ~2-3 капли раствора $MgSO_4$, ~1-2 капли раствора аммиака и 4-5 капель раствора NH_4Cl). Пробирку встряхивают, стенки пробирки потирают стеклянной палочкой. Медленно образуется белый мелкокристаллический осадок.

Реакцию можно проводить и как микрокристаллоскопическую.

4. Реакция с сульфидами или сероводородной водой (фармакопейная). Арсенаты при взаимодействии с сульфид-ионами S^{2-} в сильнокислой среде образуют желтый аморфный осадок сульфида мышьяка (V) As_2S_5:

$$2AsO_4^{3-} + 5S^{2-} + 16H^+ \rightarrow As_2S_5 + 8H_2O$$

Осадок растворяется в растворах $(NH_4)_2S$, аммиаке, $(NH_4)_2CO_3$, в щелочах, в концентрированной азотной кислоте, но не растворяется в хлороводородной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, прибавляют 3-5 капель концентрированной HCl и вводят по каплям раствор сульфида аммония или сероводородную воду до выпадения желтого осадка.

5. Реакция с молибдатом аммония. Арсенат-ионы образуют с молибдатом аммония $(NH_4)_2MoO_4$ в азотнокислой среде ($pH \leq 1$) при нагревании желтый кристаллический осадок аммонийной соли мышьяковомолибденовой кислоты $(NH_4)_3[AsO_4(MoO_3)_{12}]$

$$AsO_4^{3-} + NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3[AsO_4(MoO_3)_{12}] + 12H_2O$$

Осадок растворяется в щелочах, но не растворяется в $HN0_3$. Мешают сульфат-ионы, дающие аналогичный осадок. Арсениты осадка не дают.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора арсената натрия, прибавляют 10-15 капель раствора молибденового реагента (раствор $(NH_4)_2MoO_4$ и NH_4NO_3 в $HN0_3$) и нагревают смесь несколько минут на водяной бане до выпадения желтого кристаллического осадка.

6. Реакция с йодидами. Арсенат-ион при взаимодействии в кислой среде с йодид-ионами I^- восстанавливается до арсенит-иона AsO_3^{3-} с выделением йода, окрашивающего раствор в желтый цвет:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \leftrightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

В присутствии крахмала раствор окрашивается в синий цвет. Мешают окислители (например, NO_3^-, NO_2^-, BrO_3^- и др.).

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия Na_2HAsO_3, прибавляют 1-2 капли концентрированной HCl, 3-4 капли раствора йодида калия KI и 2-3 капли раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет.

Аналитические реакции фторид-иона F^-

1. Реакция с хлоридом бария. Фторид-ионы F^- дают с хлоридом бария белый студенистый осадок фторида бария BaF_2:

$$2F^- + Ba^{2+} \rightarrow BaF_2$$

Осадок растворяется при нагревании в HCl и $HN0_3$, а также в присутствии катионов аммония.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора фторида натрия или калия и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до образования белого объемистого осадка.

2. Реакция с тиоцианатоными комплексами железа (III). Тиоцианатные комплексы железа (III) $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 1, 2, \ldots, 6$, имеющие в растворе красный цвет, в присутствии фторид-ионов разрушаются и переходят в более устойчивые бесцветные комплексные гексафтороферрат-ионы (III) $[FeF_6]^{3-}$:

$$6F^- + [Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n} \rightarrow [FeF_6]^{3-} + nNCS^- + (6-n)H_2O$$

Красный раствор при этом обесцвечивается. Реакцию используют также для маскирования катионов железа (III) при открытии катионов кобальта (II) в виде тиоцианатных комплексов кобальта (III) синего цвета: в присутствии фторид-ионов железо (III) связывается в прочные бесцветные комплексы $[FeF_6]^{3-}$ и не мешает открытию катионов кобальта (II).

Если в растворе имеются катионы натрия, то может образоваться белый осадок малорастворимой комплексной соли $Na_3[FeF_6]$.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (III), прибавляют одну каплю разбавленного раствора тиоцианата калия KNCS. Раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа. К полученному раствору по каплям прибавляют раствор фторида калия до обесцвечивания раствора.

6.2 Лабораторная работа 8. Общая характеристика анионов II аналитических групп

Цель работы:

– научить проводить аналитические реакции анионов второй аналитической группы анионов.

Характеристика группы

Групповым реагентом на анионы второй аналитической группы является водный раствор нитрата серебра $AgNO_3$ в разбавленной азотной кислоте (обычно — в 2 моль/л растворе HNO_3). В присутствии катионов серебра анионы этой группы образуют осадки солей серебра, практически нерастворимые в воде и в разбавленной азотной кислоте. Правда, сульфид серебра Ag_2S растворяется в азотной кислоте при нагревании.

Все анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде. Сульфид-ион S^{2-} является сильным восстановителем (легко обесцвечивает раствор иода); хлорид-ион Cl^-, бромид-ион Br^-, иодид-ион I^-, цианид-ион CN^-, тиоцианат-ион (роданид-ион) SCN^- (или NCS^-)также обладают восстановительными свойствами, но менее выраженными, чем у сульфид-иона (например, они обесцвечивают раствор перманганата калия). Бромат-ион BrO_3^- в кислой среде является эффективным окислителем.

Хлорид-ион Cl^- - анион сильной одноосновной хлороводородной (хлористоводородной, соляной) кислоты HCl. В водных растворах хлорид-ион бесцветен, не гидролизуется, обладает восстановительными свойствами. Хлориды аммония, щелочных, щелочноземельных и большинства других металлов хорошо растворимы в воде. Хлориды меди (I) $CuCl_2$, серебра (I) AgCl, ртути (I) Hg_2Cl_2, свинца (II) $PbCl_2$ малорастворимы в воде.

Бромид-ион Br^- - анион сильной одноосновной бромоводородной (бромистоводородной) кислоты HBr. В водных растворах бромид-ион бесцветны, не гидролизуется, обладает восстановительными свойствами.

Бромиды аммония и большинства металлов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы в воде бромиды меди (I) CuBr, серебра (I) AgBr, золота (I) AuBr и золота (III) $AuBr_3$, талия (I) TlBr, ртути (I) Hg_2Br_2, свинца (II) $PbBr_2$.

Иодид-ион I^- - анион сильной одноосновной иодоводородной (иодистоводородной) кислоты HI. В водных растворах иодид-ион бесцветен, не гидролизуется, обладает выраженными восстановительными свойствами.

Йодид аммония и большинства металлов хорошо растворяются в воде. Малорастворимы в воде йодид меди (I) CuI, серебра (I) AgI, золота (I) AuI и золота (III) AuI_3, талия (I) TlI, свинца (II) PbI_2 (растворяется при нагревании), висмута (III) BiI_3.

Бромат-ион – анион одноосновной бромноватой кислоты $HBrO_3$ средней силы, в водных растворах бесцветен, почти не подвержен гидролизу, обладает выраженными окислительными свойствами.

Бромат натрия – хорошо, а бромат калия – умеренно растворимы в воде. Малорастворимы в воде броматы серебра (I) $AgBrO_3$, бария $Ba(BrO_3)_2$, свинца $Pb(BrO_3)_2$.

Цианиды – соли, содержащие цианид-анионы CN^- слабой цианистоводородной кислоты HCN (синильной кислоты)

Синильная кислота – летуча (имеет запах горького миндаля), очень ядовита и даже при незначительных дозах (менее 0,05 г) приводит к смерти!

Цианид-ион в водных растворах бесцветен, сильно гидролизуется, обладает восстановительными свойствами. Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов, а так же цианид ртути (II) $Hg(CN)_2$ растворяется в воде. Цианиды остальных металлов в воде малорастворимы.

Тиоцианат-ион (или роданид-ион), обозначаемый эквивалентными формулами SCN^- или NCS^-, анион сильной роданистоводородной кислоты HSCN. Тиоцианат-ион в водных растворах бесцветен, не гидролизуется, обладает окислительно-восстановительными свойствами. Тиоцианаты щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде, за исключением тиоцианатов меди (II) $Cu(SCN)_2$, меди (I) CuSCN, серебра (I) AgSCN, ртути (II) $Hg(SCN)_2$, свинца (II) $Pb(SCN)_2$, талия (I) TlSCN которые малорастворимы в воде.

Сульфид-ион S^{2-} - бесцветный ион очень слабой двухосновной сероводородной кислоты H_2S. В водных растворах сульфид-ион подвергается глубокому гидролизу. Средние сульфиды аммония, щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворяются в воде. Средние сульфиды большинства других металлов малорастворимы в воде.

Сульфид-ион – очень эффективный восстановитель и окисляется большинством известных окислителей. Сероводородная кислота в водном растворе окисляется кислородом воздуха с выделением элементной серы:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow S + 2H_2O$$

Поэтому при стоянии сероводородная вода мутнеет. Сероводород – весьма ядовит.

Оборудование и реактивы:

– растворы хлорида натрия или калия, бромида калия, йодида калия, бромата калия, тиоцианати аммония или калия, сульфата натрия, сульфита натрия, тиосульфата натрия, оксалата аммония, гидрофосфата натрия, карбоната натрия, тетрабората натрия, нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, молибдата аммония, хлорида или нитрата магния, хлорида или нитрата бария, нитрата серебра, хлорида аммония, ацетата свинца, нитрата свинца, хлорида железа (III), хлорида или нитрата кобальта, хлорида кадмия, перманганата калия, арсенита и арсената натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л, насыщенный раствор карбоната аммония;

– разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиак, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;

– концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;

– раствор йода в йодиде калия, раствор дифениламина, 5 % раствор антипирита, 1 % раствор сульфаниловой кислоты и 0,3 % раствор 1-нафтиламина в 30 % уксусной кислоте, 10 % раствор нитропруссида натрия, красная и синяя лакмусовая бумага, универсальный индикатор;

– хлорная вода, сульфид натрия или аммония, известковая или баритовая вода, 0,5 % раствор крахмала;

– хлороформ, амиловый спирт, этиловый спирт;

– водяная баня, газовая горелка, спички, фильтровальная бумага, шпатели для пробирок;

– учебные таблицы: классификация анионов; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Ход работы:

Аналитические реакции хлорид-иона Cl^-

1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Хлорид-ионы Cl^- образуют с катионами серебра Ag^+ белый творожистый осадок хлорида серебра $AgCl$:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$$

Осадок при стоянии на свету темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра за счет фотохимического разложения хлорида серебра. Он растворяется в растворах аммиака, карбоната аммония, тиосульфата натрия с образованием растворимых комплексов серебра (I).

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора HCl, $NaCl$ или KCl и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения образования белого осадка хлорида серебра.

2. Реакция с сильными окислителями. Хлорид-ионы окисляются сильными окислителями (обычно - в кислой среде), например, перманганатом

калия $KMnO_4$, диоксидом марганца MnO_2, диоксидом свинца PbO_2 и др., до молекулярного хлора Cl_2:

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$
$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

Выделяющийся газообразный хлор обнаруживают по посинению влажной иодид-крахмальной бумаги вследствие образования молекулярного иода:

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$

Молекулярный иод дает с крахмалом на иодид-крахмальной бумаге молекулярный комплекс синего цвета. Мешают восстановители, в том числе Br^-, I^- также взаимодействующие с окислителями.

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель раствора HCl, NaCl или KCl, прибавляют 5-6 капель концентрированного раствора $KMnO_4$ (или несколько кристаллов $KMnO_4$), 2-3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают смесь (обязательно под тягой!). Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается. Каплю смеси наносят на иодид-крахмальную бумагу.

На бумаге возникает синее пятно. Можно также, не нанося каплю смеси, поднести влажную иодид-крахмальную бумагу к отверстию пробирки; бумага постепенно синеет.

Аналитические реакции бромид-иона Br^-

1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Бромид-ионы образуют с катионами серебра осадок бромида серебра AgBr желтоватого цвета:

$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow$$

Осадок бромида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте, в растворе карбоната аммония. Частично растворяется в концентрированном растворе аммиака (но намного меньше, чем хлорид серебра). Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра(I) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$:

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора NaBr или KBr и прибавляют 4-5 капель раствора $AgNO_3$. Выпадает светло-желтый осадок бромида серебра.

2. Реакция с сильными окислителями (фармакопейная). Сильные окислители ($KMnO_4$, MnO_2, $KBrO_3$, гипохлорит натрия $NaClO$, хлорная вода, хлорамин и др.) в кислой среде окисляют бромид-ионы до брома, например:

$$10Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$
$$2Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$
$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2 \text{ и т. д.}$$

Образующийся молекулярный бром, придающий водному раствору желто-бурую окраску, можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др.), в которых он растворяется больше, чем в воде. Органический слой окрашивается в желто-бурый или желто-оранжевый цвет. Молекулярный бром можно также обнаружить реакцией с фуксин-сернистой кислотой на фильтровальной бумаге (бумага принимает синефиолетовую окраску) а также реакцией с флюоресцеином (красное окрашивание). Проведению реакции мешают другие восстановители (сульфид-, сульфит-, тиосульфат-, арсенит-ионы и др.), также взаимодействующие с окислителями. При окислении бромид-ионов большим избытком хлорной воды образуется желтый $BrCl$ и раствор окрашивается в желтый цвет:

$$Br_2 + Cl_2 \rightarrow 2BrCl$$

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $NaBr$ или KBr, прибавляют 2-3 капли раствора H_2SO_4 и 4-5 капель хлорной воды (или хлорамина). Встряхивают раствор, добавляют 4-5 капель хлороформа и снова встряхивают смесь. Нижний органический слой окрашивается в темно-желтый, оранжевый или светло-коричневый цвет. Окраска водной фазы становится бледно-желтой.

Аналитические реакции иодид-иона I^-

1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Иодид-ионы осаждаются катионами серебра из водных растворов в виде светло-желтого осадка иодида серебра AgI:

$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI \downarrow$$

Осадок иодида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте и в аммиаке. Растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе иодид-ионов.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI, прибавляют 4-5 капель раствора $AgNO_3$. Выпадает светло-желтый осадок иодида серебра.

2. Реакция с окислителями (фармакопейная — с $NaN0_2$ и $FeCl_3$ в качестве окислителей). Окислители (хлорная или бромная вода, $KMnO_4$, $KBrO_3$, $NaN0_2$,

$FeCl_3$, H_2O_2 и др.) в кислой среде окисляют иодид-ионы I^- до иода I_2, например:

$$2I^- + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2Cl^-$$
$$2I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow I_2 + 2Fe^{2+}$$
$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Чаще всего применяют хлорную воду. Выделяющийся иод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет. Молекулярный иод можно экстрагировать из водной фазы хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями, не смешивающимися с водой, в которых молекулярный иод растворяется лучше, чем в воде. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, а водный — в светло-коричневый. При избытке хлорной воды образующийся иод окисляется далее до бесцветной йодноватой кислоты HIO_3 и раствор обесцвечивается:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HCl$$

Проведению реакции мешают восстановители (S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}), также реагирующие с окислителями.

Методика (окисление иодид-ионов хлорной водой). В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI и прибавляют по каплям хлорную воду до выделения свободного иода. Затем добавляют 3-5 капель хлороформа и встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет иода, перешедшего в него из водной фазы. Снова прибавляют по каплям хлорную воду, встряхивая пробирку, до обесцвечивания раствора вследствие окисления иода до бесцветной йодноватой кислоты.

3. Реакции окисления бромид- и иодид-ионов используют для открытия Br^- и I^- при их совместном присутствии. Для этого к водному сернокислому раствору, содержащему анионы Br^- и I^-, прибавляют хлорную воду и органический растворитель, не смешивающийся с водой, способный экстрагировать бром и иод из водного раствора (например, хлороформ). При взаимодействии с хлорной водой первыми окисляются иодид-ионы I^- до иода I_2. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет - так открывают иодид-ионы. Затем при прибавлении хлорной воды иод окисляется до HIO_3 и фиолетовая окраска органического слоя исчезает. Присутствующие в растворе бромид-ионы Br^- окисляются хлорной водой до молекулярного брома Br_2, который окрашивает органическую фазу уже в оранжевый цвет - так открывают бромид-ионы. Дальнейшее прибавление хлорной воды приводит к образованию желтого BrCl и органический слой принимает желтую окраску.

Методика. В пробирку вносят 2 капли раствора NaBr или KBr, 2 капли раствора KI, 5 капель хлороформа и медленно, по каплям, при встряхивании пробирки прибавляют хлорную воду. Вначале образуется иод и органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, что указывает на присутствие иодид-

ионов в исходном водном растворе. При дальнейшем прибавлении хлорной воды фиолетовая окраска органической фазы исчезает (I_2 окисляется до HIO_3) и она становится оранжево-желтой (или буровато-желтой) за счет растворившегося в ней молекулярного брома, что указывает на присутствие бромид-ионов в исходном водном растворе. Добавление избытка хлорной воды приводит к изменению окраски органической фазы на желтую вследствие образования $BrCl$.

4. Йодкрахмальная реакция. Молекулярный иод, возникающий при окислении иодид-ионов различными окислителями, часто открывают реакцией с крахмалом, который образует с иодом (точнее, с трийодид-ионами) комплекс синего цвета. По появлению синей окраски судят о присутствии иода.

Методика.

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI, каплю раствора HCl, 2-3 капли раствора окислителя - KNO_2 или $NaNO_2$ и добавляют каплю свежеприготовленного водного раствора крахмала. Смесь принимает синюю окраску.

б) На фильтровальную бумагу, пропитанную свежеприготовленным раствором крахмала, наносят каплю раствора окислителя - $NaNO_2$ или KNO_2 и каплю подкисленного раствора KI. Бумага окрашивается в синийцвет.

5. Реакция с солями свинца. Иодид-ионы образуют с катионами свинца (II) Pb^{2+} желтый осадок иодида свинца PbI_2:

$$2I^- + Pb^{2+} \rightarrow PbI_2$$

Осадок растворяется в воде при нагревании. При охлаждении раствора иодид свинца выделяется в виде красивых золотистых чешуйчатых кристаллов (реакция «золотого дождя»).

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора нитрата свинца, прибавляют 3 капли раствора йодида калия. Выпадает желтый осадок йодида свинца.

К смеси прибавляют несколько капель воды, подкисленной уксусной кислотой, и нагревают до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остыть на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые чешуйчатые кристаллы йодида свинца.

Аналитические реакции бромат-ионов BrO_3^-

1. Реакции с нитратом серебра. Концентрированные растворы броматов с нитратом серебра $AgNO_3$ дают осадок бромата серебра $AgBrO_3$ бледно-желтого цвета:

$$BrO_3^- + Ag^+ \rightarrow AgBrO_3$$

Осадок бромата серебра растворяется в разбавленных растворах HNO_3, H_2SO_4, в растворах аммиака, тиосульфата натрия.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора бромата калия $KBrO_3$ и прибавляют 3-4 капли раствора $AgNO_3$. Выпадает бледно-желтый осадок бромата серебра.

2. Реакция восстановления бромат-ионов бромид-ионами или йодид-ионами в кислой среде. Бромат-ионы восстанавливаются бромид- или йодид-ионами в кислой среде, окисляя их до свободных брома Br_2 и йода I_2соответственно:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$
$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O + Br^-$$

Выделяющийся свободный бром Br_2 и йод I_2 обнаруживают, экстрагируя их из водной фазы в органическую.

Проведению реакции мешают восстановители (S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и др.).

Методика. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора бромата калия $KBrO_3$, по 2-3 капли раствора HCl или H_2SO_4 и по 5-6 капель хлороформа. В первую пробирку прибавляют 4-5 капель раствора бромида калия KBr, во вторую – 4-5 капель раствора йодида калия KI и встряхивают обе пробирки. В первой пробирке органический слой окрашивается в оранжевый цвет (образовался бром Br_2), во второй - в фиолетовый цвет (присутствует йод I_2).

Аналитические реакции цианид-иона CN^-

1. Реакция с нитратом серебра. Цианид-ион при взаимодействии с катионами серебра, в зависимости от условий, образует либо белый осадок цианида серебра $AgCN$, либо белый осадок комплексной соли – дицианоаргентата серебра (I) $Ag[Ag(CN)_2]$.

Если к раствору, содержащему цианид-ион, постепенно прибавлять раствор нитрата серебра, то образующийся осадок цианида серебра $AgCN$ сразу же растворяется в избытке цианид-ионов с образованием бесцветных дицианоаргентат-ионов (I) $[Ag(CN)_2]^-$:

$$CN^- + Ag^+ \rightarrow AgCN$$
$$CN^- + AgCN \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$$

Этот процесс будет протекать до тех пор, пока все присутствующие в растворе ионы CN^- не прореагируют с катионами серебра. по мере дальнейшего прибавления нитрата серебра из раствора осаждается белая малорастворимая комплексная соль $Ag[Ag(CN)_2]$:

$$Ag^+ + [Ag(CN)_2]^- \rightarrow Ag[Ag(CN)_2]$$

Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но растворим в растворах аммиака, карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$, тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора цианистого калия и прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$. Образующийся вначале белый осадок цианида серебра растворяется. Продолжают прибавлять по каплям раствор $AgNO_3$ до прекращения выпадения белого осадка дицианоаргентата серебра (I) $Ag[Ag(CN)_2]$.

2. Реакция с дисульфидом аммония и с хлоридом железа (III). Цианид-ион при реакции с дисульфид-ионом S_2^{2-} переходит в тиоцианат-ион NCS^-:

$$CN^- + S_2^{2-} \rightarrow NCS^- + S^{2-}$$

В присутствии железа (III) тиоцианат-ионы образует красные тиоцианатные комплексы железа (III) - $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ - раствор приобретает красную окраску.

Методика. В микротигель вносят ~5 капель концентрированного раствора KCN, 5 капель свежеприготовленного раствора дисульфида аммония $(NH_4)_2S_2$. Осторожно выпаривают смесь досуха на водяной бане. к сухому остатку прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2 капли раствора $FeCl_3$. Смесь окрашивается в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа (III).

3. Реакция образования берлинской лазури. Цианид-ионы с солями железа (II) в щелочной среде при нагревании образуют ферроцианид-ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

$$6CN^- + Fe^{2+} \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

При добавлении в этот раствор (после его подкисления) раствора, содержащего железо (III), образуется синий осадок берлинской лазури:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель раствора цианистого калия, каплю раствора $NaOH$, каплю раствора соли железа (II) и осторожно нагревают раствор несколько минут на водяной бане.к полученному раствору прибавляют 1-2 капли хлороводородной кислоты HCl и каплю раствора соли железа (III). Выпадает синий осадок берлинской лазури, а осадок приобретает синюю окраску.

Аналитические реакции тиоцианат-иона (роданид-иона) SCN^-

1. Реакция с нитратом серебра Тиоцианат-ион при взаимодействии с катионами серебра образует белый творожистый осадок тиоцианата серебра $AgCSN$:

$$SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN$$

Осадок нерастворим в минеральных кислотах и в растворе карбоната аммония. Растворяется в водном аммиаке, в растворах тиосульфата натрия, цианида калия, при избытке тиоцианат-ионов с образованием соответствующих растворимых комплексов серебра:

$$AgSCN + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + SCN^-$$
$$AgSCN + nS_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_n]^{(1-2n)} + SCN^- \ (n = 2 \text{ и } 3)$$
$$AgSCN + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + SCN^-$$
$$AgSCN + (n-1)SCN^- \rightarrow [Ag(SCN)n]^{(1-n)} \ (n = 3 \text{ и } 4)$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиоцианата калия KSCN или тиоцианата аммония NH_4SCN и прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$ до выпадения белого осадка тиоцианата серебра. Продолжают прибавлять по каплям раствор KSCN или NH_4SCN, встряхивая пробирку, до растворения осадка тиоцианата серебра.

2. Реакция с солями кобальта (II). Тиоцианат-ионы в присутствии катионов кобальта (II) образуют синие тетратиоцианатокобальтат-ионы (II) $[Co(NCS)_4]^{2-}$, окрашивающие раствор в синий цвет:

$$4NCS^- + Co^{2+} \leftrightarrow [Co(NCS)_4]^{2-}$$

Однако эти комплексы недостаточно прочны, при не очень большом избытке ионов NCS^- равновесие смещено влево и раствор окрашивается не в синий, а в розовый цвет (окраска аквокомплексов кобальта (II)). Для смещения равновесия вправо реакцию проводят в водно-ацетоновой среде или же экстрагируют комплекс органическими растворителями, в которых он растворяется лучше, чем в воде (например, в смеси изоамилового спирта и диэтилового эфира).

3. Реакция с солями железа (III). Тиоцианат-ионы образуют с катионами железа (III) в кислой (для подавления гидролиза железа (III)) среде тиоцианатные комплексы железа (III) красного цвета состава $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)}$, где $n = 1, 2, \ldots, 6$. Все комплексы железа (III) с разным содержанием тиоцианатогрупп окрашены в красный цвет и в растворе находятся в равновесии друг с другом. При повышенных концентрациях ионов NCS^- в растворе доминируют комплексы с большим значением n, при пониженных - с меньшим значением n. Образующиеся комплексы можно экстрагировать органическими растворителями - диэтиловым эфиром, амиловым спиртом и др.

Можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Мешают различные анионы - S^{2-}, SO_3^{2-} , $S_20_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, I^-, NO_2^- и др.

Методика. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора KNCS или NH_4NCS и кашпо раствора соли железа (III). Бумага окрашивается в красный цвет.

4. Реакция с йодат-ионами. В кислой среде тиоцианат-ионы окисляются йодат-ионами с выделением свободного иода:

$$5SCN^- + 6IO_3^- + H^+ + 2H_20 \rightarrow 5SO_4^{2-} + 5HCN + 3I_2$$

Однако проведению этой реакции мешают анионы-восстановители, также реагирующие с йодат-ионами. Поскольку при реакции образуется сильно ядовитая синильная кислота HCN, то ее следует проводить только под тягой!

Методика. Фильтровальную бумагу смачивают свежеприготовленным раствором крахмала и высушивают. Получают крахмальную бумагу. На нее наносят каплю разбавленного раствора HCl, каплю раствора KSCN и каплю раствора иодата калия KIO_3. Бумага окрашивается в синийцвет вследствие образования синего молекулярного комплекса крахмала с иодом, выделяющимся в процессе реакции.

Аналитические реакции сульфид-иона S^{2-}

1. Реакция с нитратом серебра. Сульфид-ион с катионами серебра дают черный осадок малорастворимого сульфида серебра Ag_2S:

$$S^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S$$

Осадок сульфида серебра не растворяется в водном аммиаке, растворим в разбавленной азотной кислоте при нагревании с выделением элементной серы:

$$Ag_2S + 4HNO_3 \rightarrow S + 2NO_2 + 2AgNO_3 + 2H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия Na_2S или аммония $(NH_4)_2S$ и прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$ до прекращения образования черного сульфида серебра.

2. Реакция с сильными кислотами. Сульфид-ион при действии сильных кислот переходит в сероводородную кислоту, которая выделяется из растворов в виде газообразного сероводорода H_2S:

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$$

Выделившийся сероводород обнаруживают по характерному запаху, а также по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной растворами ацетата свинца $(CH_3COO)_2Pb$ или гидроксокомплекса свинца $Na_2[Pb(OH)_4]$, так как при этом образуется черный сульфид свинца PbS

$$H_2S + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbS + 2CH_3COOH$$

$$H_2S + Na_2[Pb(OH)_4] \rightarrow PbS + 2NaOH + 2H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия или аммония и прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора HCl или H_2SO_4. Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ацетата свинца. Бумага чернеет вследствие выделения сульфида свинца.

3. Реакция с катионами кадмия. Сульфид-ион образует с катионами кадмия в кислых и нейтральных растворах желтый осадок сульфида кадмия CdS:

$$S^{2-} + Cd^{2+} \rightarrow CdS$$

Осадок не растворим в щелочах и в растворе сульфида натрия, частично растворяется в насыщенном растворе хлорида натрия с образованием хлоридного комплекса кадмия $[CdCl_4]^{2-}$:

$$CdS + 4Cl^- \rightarrow [CdCl_4]^{2-} + S^{2-}$$

Сульфид кадмия нерастворим в кислотах, за исключением HCl, в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса кадмия:

$$CdS + 4HCl \rightarrow H_2[CdCl_4] + H_2S$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата кадмия, прибавляют две капли раствора сульфида натрия Na_2S. Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия CdS.

К выпавшему осадку прибавляют по каплям насыщенный раствор хлорида натрия $NaCl$ при перемешивании смеси до растворения осадка.

4. Реакция с нитропруссидом натрия. Сульфид-ион при взаимодействии с нитропруссидом натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ в щелочной или аммиачной среде образует комплексный ион фиолетового цвета $[Fe(CN)_5NO]^{4-}$:

$$S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{4-} \leftrightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-}$$

В кислой среде, содержащий гидросульфид-ион HS^- (сероводородная вода, растворы гидросульфидов), указанный комплекс в заметных количествах не образуется (отличие S^{2-} от HS^-).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли свежеприготовленного раствора Na_2S или $(NH_4)_2S$, прибавляют 3-4 капли раствора $NaOH$ или аммиака и каплю раствора нитропруссида натрия. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

6.3 Лабораторная работа 9. Общая характеристика анионов III аналитических групп

Цель работы:

– научиться проводить аналитические реакции анионов третьей аналитической

Характеристика группы

Как уже отмечалось, анионы третьей аналитической группы не имеют группового реагента. Чаще всего в эту группу включают три аниона: нитрит-ион NO_2^-, нитрат-ион NO_3^- и ацетат-ион CH_3COO^-.

Нитрит-ион - анион довольно слабой одноосновной азотистой кислоты HNO_2 которая в водных растворах при обычных температурах неустойчива и легко разлагается по схеме:

$$2HNO_2 \leftrightarrow N_2O_3 + H_2O$$
$$N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2$$

что следует принимать во внимание при анализе кислых растворов, содержащих нитриты.

Нитрит-ион как анион слабой кислоты в водных растворах гидролизуется, обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Нитриты хорошо растворяются в воде (нитрит серебра $AgNO_3$ - при нагревании). Нитриты – токсичны!

Нитрат-ион NO_3^- - анион одноосновной сильной азотной кислоты HNO_3. В водных растворах бесцветный нитрат-ион не гидролизуется, обладает окислительными свойствами. Некоторые аналитические реакции являются общими как для нитрат-, так и для нитрит-ионов. В отличие от нитритов, нитраты не обесцвечивают подкисленные водные растворы перманганата калия (фармакопейный тест).

Ацетат-ион CH_3COO^- - анион слабой одноосновной уксусной кислоты CH_3COOH, в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, не обладает окислительно-восстановительными свойствами. При реакции со спиртами в кислой среде дает сложные эфиры.

Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворимы в воде. Ацетаты серебра CH_3COOAg и ртути (I) менее ацетатов других металлов растворимы в воде.

Оборудование и реактивы:

– растворы хлорида натрия или калия, бромида калия, йодида калия, бромата калия, тиоцианати аммония или калия, сульфата натрия, сульфита натрия, тиосульфата натрия, оксалата аммония, гидрофосфата натрия, карбоната натрия, тетрабората натрия, нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, молибдата аммония, хлорида или нитрата магния, хлорида или нитрата бария, нитрата серебра, хлорида аммония, ацетата свинца, нитрата свинца, хлорида железа (III), хлорида или нитрата кобальта,

хлорида кадмия, перманганата калия, арсенита и арсената натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л, насыщенный раствор карбоната аммония;

– разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиак, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;

– концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;

– раствор йода в йодиде калия, раствор дифениламина, 5 % раствор антипирита, 1 % раствор сульфаниловой кислоты и 0,3 % раствор 1-нафтиламина в 30 % уксусной кислоте, 10 % раствор нитропруссида натрия, красная и синяя лакмусовая бумага, универсальный индикатор;

– хлорная вода, сульфид натрия или аммония, известковая или баритовая вода, 0,5 % раствор крахмала;

– хлороформ, амиловый спирт, этиловый спирт;

– водяная баня, газовая горелка, спички, фильтровальная бумага, шпатели для пробирок.

Ход работы:

Аналитические реакции нитрит-иона NO_2^-

1. Реакция с дифениламином (фармакопейная). Нитрит-ион при реакции с дифениламином $NH(C_6H_5)_2$ в среде концентрированной серной кислоты переводит (как и другие окислители) данный органический реагент в продукт его окисления - синий дифенилдифенохинондиимин. Полагают, что превращения дифениламина в дифенилдифенохинондиимин под действием окислителей (в том числе и нитритов) в кислой среде осуществляются следующим образом. Вначале происходит необратимое окисление дифениламина ($C_6H_5NHC_6H_5$) в дифенилбензидин (бесцветный раствор $C_6H_5 - NH - C_6H_4 - C_6H_4 - NH - C_6H_5$):

$$2C_6H_5NHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5 - NH - C_6H_4 - C_6H_4 - NH - C_6H_5 + 2H^+ + 2e$$

Две молекулы дифениламина отдают окислителю два электрона и теряют два иона водорода. Затем происходит обратимое окисление молекулы бензидина присутствующим окислителем до окрашенного в синий цвет дифенилдифенохинондиимина, при котором молекула дифенилбензидина также отдает окислителю два электрона и теряет два иона водорода.

В результате раствор окрашивается в синий цвет. Образовавшийся синий продукт окисления дифениламина далее необратимо разрушается вначале до продуктов реакции бурого, а затем — желтого цвета.

Мешают как анионы-окислители (ClO_3^-, BrO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и др.), так и анионы-восстановители (S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, I^- и др.).

Нитрат-ион NO_3^- дает аналогичную реакцию с дифениламином.

Методика. В фарфоровую чашку (фарфоровый микротигель) или на чистую сухую стеклянную (фарфоровую) пластинку наносят 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и каплю (или кристаллик)

нитрита натрия $NaNO_2$. Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый.

2. Реакция с сильными кислотами (фармакопейная). Нитрит-ион под действием разбавленных сильных кислот (HCl, H_2SO_4) вначале переходит в неустойчивую азотистую кислоту HNO_2, которая затем разлагается с выделением оксидов азота (газообразные продукты желто-бурого цвета)

$$NO_2^- + H^+ \leftrightarrow HNO_2$$
$$2HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрита натрия и прибавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Выделяются желто-бурые пары оксидов азота.

3. Реакция с иодидом калия (нитрит-ион - окислитель). Нитрит-ион в кислой среде (HCl, H_2SO_4, CH_3COOH) окисляет иодид-ионы до свободного иода:

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Образующийся иод обнаруживают реакцией с крахмалом (по посинению раствора) или экстрагируя его органическим растворителем — бензолом, хлороформом (органический слой окрашивается в фиолетовый цвет). Нитрат-ион NO_3^-, не мешает проведению реакции, поэтому ионы NO_2^- можно открыть с помощью рассматриваемой реакции в присутствии нитрат-ионов. Мешают окислители (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и некоторые другие).

Методика.

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора иодида калия KI, прибавляют 3-4 капли разбавленной серной кислоты, каплю свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора $NaNO_2$. Смесь окрашивается в синий цвет.

б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI, прибавляют 3-4 капли раствора H_2SO_4, 3-4 капли органического экстрагента (бензол или хлороформ) и 2-3 капли раствора $NaNO_2$. Встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет образовавшегося иода.

4. Реакция с перманганатом калия (нитрит-ион — восстановитель). Нитрит-ион в сернокислой среде окисляется до нитрат-иона NO_3^-, перманганат-ионами MnO_4^-, обесцвечивая раствор перманганата калия:

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Мешают другие восстановители (S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, SCN^-, AsO_3^{3-}, I^-, Br^- и др.), также реагирующие с перманганат-ионами Нитрат-ион NO_3^-, не обесцвечивает раствор перманганата калия (отличие от нитрит-иона — фармакопейный тест).

Методика. В пробирку вносят 1-2 капли разбавленного раствора $KMnO_4$, прибавляют 1-2 капли разбавленной H_2SO_4 и 3-4 капли раствора $NaNO_2$. Розовый раствор перманганата калия обесцвечивается.

5. Реакция с реактивом Грисса-Илошвая (смесью сульфаниловой кислоты $HSO_3C_6H_4NH_2$ с 1-нафтиламином $C_{10}H_7NH_2$). При реакции с реактивом Грисса-Илошвая в нейтральных или уксуснокислых растворах дает ярко-красный продукт реакции (азокраситель). Эту реакцию называют также реакцией Грисса. Образующаяся в кислой среде в присутствии нитрит-иона азотистая кислота HNO_2 реагирует с сульфаниловой кислотой, давая соль диазония.

Соль диазония далее вступает в реакцию азосочетания с 1-нафтиламином, образуя продукт — азокраситель красного цвета. В результате раствор окрашивается в красный цвет.

Методика. На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора $NaNO_2$, прибавляют каплю раствора сульфаниловой кислоты и каплю раствора 1-нафтиламина (или 1-амино-2- нафтола). Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования соответствующего азокрасителя.

6. Реакция с солями аммония - реакция разложения (удаления) нитрит-ионов. Нитрит-ион окисляет катионы аммония NH_4^+ при нагревании до свободного азота N_2:

$$NO_2^- + NH_4^+ \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Аналогично до азота нитрит-ионы разрушаются и при реакции с карбамидом:

$$2NO_2^- + 2H^+ + CO(NH_2)_2 \rightarrow N_2 + CO_2 + 3H_2O$$

Эти реакции используют для удаления нитрит-ионов из раствора.

Методика. В пробирку вносят 5 капель раствора $NaNO_2$, прибавляют кристаллы NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$ до получения насыщенного раствора (часть кристаллов прибавленной соли аммония не должна раствориться) и осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков газа - азота. Чтобы убедиться в полноте протекания реакции, в пробирку прибавляют каплю раствора иодида калия KI и каплю крахмала. Если раствор не окрашивается в синий цвет, то это означает, что нитрит-ион в растворе отсутствует, т. е. содержавшийся в растворе нитрит прореагировал с катионами аммония полностью.

7. Реакция с антипирином (фармакопейная). Нитрит-ион при взаимодействии с органическим реагентом антипирином в слабокислой среде образует нитрозоантипирин, окрашивающий раствор в изумрудно-зеленый цвет

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель раствора $NaNO_2$, прибавляют 4-5 капель раствора антипирина и каплю раствора H_2SO_4 или HCl. Встряхивают пробирку. Раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет.

Аналитические реакции нитрат-иона NO_3^-.

1. Реакция с дифениламином (фармакопейная). Эта реакция — общая для нитрат-иона NO_3^-, и нитрит-иона NO_2^- и проводится точно так же, как и для нитрит-иона (см. выше); только вместо раствора нитрита натрия используют раствор нитрата натрия или калия. Поэтому данной реакцией нельзя открывать нитраты в присутствии нитритов.

2. Реакция с металлической медью (фармакопецная). Нитрат-ион взаимодействует в среде концентрированной серной кислоты при нагревании с металлической медью с образованием буро-желтых паров оксидов азота:

$$2NO_3^- + 8H^+ + 3Cu \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата калия, прибавляют 3-4 капли концентрированной серной кислоты, кусочек металлической меди и осторожно нагревают пробирку (под тягой!). Выделяются буро-желтые пары диоксида азота.

3. Реакция с сульфатом железа (II) и концентрированной серной кислотой. Нитрат-ион при нагревании с $FeSO_4$ в среде концентрированной H_2SO_4 образует соединение $[FeNO]SO_4$, окрашенное в бурый цвет:

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$
$$Fe^{2+} + NO + SO_4^{2-} \leftrightarrow [FeNO]SO_4$$

Реакцию с образованием того же соединения дает и нитрит-ион, поэтому нельзя открывать этой реакцией нитрат-ион в присутствии нитрит0иона.

Мешают анионы SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, I^-, Br^-.

Методика.

а) В пробирку вносят 4-6 капель раствора $NaNO_3$ или KNO_3, 6-8 капель насыщенного раствора $FeSO_4$ и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную серную кислоту. При соприкосновении раствора H_2SO_4 с раствором в пробирке проявляется бурое (или буро-коричневое) окрашивание жидкости.

б) На поверхность стеклянной пластинки наносят каплю раствора $NaNO_3$ или KNO_3, к которому прибавляют кристаллик сульфата железа и каплю концентрированной серной кислоты. Около кристалла образуется бурое (или буро-коричневое) пятно.

4. Реакция с антипирином. Нитрат-ион образует с антипирином в кислой среде нитроантипирин ярко-красного цвета.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора $NaNO_3$ или KNO_3, 2-3 капли раствора антипирина и осторожно, по каплям прибавляют 12-15 капель концентрированной серной кислоты при встряхивании пробирки до появления ярко-красной окраски нитроантипирина.

5. Реакция с металлическим алюминием или цинком. Нитрат-ион при взаимодействии с металлическим алюминием или цинком в щелочной среде восстанавливается до аммиака:

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 18H_2O \rightarrow 3NH_3 + 8[Al(OH)_4]^-$$

Выделяющийся аммиак ощущается по запаху и окрашивает влажную лакмусовую бумагу в синий цвет. Мешают катионы аммония NH_4^+, выделяющие аммиак в щелочной среде, а так же другие анионы, способные восстанавливаться до аммиака (NO_2^-, SCN^-, ферро- и феррицианид-ионы).

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель раствора $NaNO_3$ или KNO_3, 5-6 капель раствора $NaOH$ и несколько кусочков металлического алюминия. Смесь осторожно нагревают. Ощущается запах аммиака. Над пробиркой помещают увлажненную красную лакмусовую бумагу – бумага синеет.

Аналитические реакции ацетат-иона CH_3COO^-

1. Реакция с хлоридом (III) Ацетат-ион с катионами железа (III) при $pH = 5 - 8$ дает растворимый темно-красный (цвета крепкого чая) ацетат или оксиацетат железа (III).

В водном растворе он частично гидролизуется; подкисление раствора минеральными кислотами подавляет гидролиз и приводит к исчезновению красной окраски раствора.

При кипячении первоначально полученного раствора из него выпадает хлопьевидный осадок основного ацетата железа (III) $Fe(OH)_2CH_3COO$, образующегося за счет глубокого протекания гидролиза:

$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2CH_3COO + CH_3COOH$$

Осадок выделяется только при избытке ацетат-ионов в растворе. В зависимости от соотношения концентраций железа (III) и ацетат-ионов состав осадка может изменяться и отвечать формулам $FeOH(CH_3COO)_2$, $Fe_3(OH)_2O_3(CH_3COO)$, $Fe_3O(OH)(CH_3COO)_6$ или $Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_7$. Мешают анионы SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, образующие осадок с железом (III), а так же анионы SCN^- (дающие красные комплексы с катионами Fe^{3+}),йодид-ион I^-, окисляющийся до йода I_2, придающего раствору желтую окраску.

Методика. В пробирку вносят 6-7 капель раствора ацетата натрия CH_3COONa и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III) $FeCl_3$. Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа (III).

2. Реакция образования уксусноэтилового эфира. Ацетат-ион в сернокислой среде (концентрированная H_2SO_4) реагирует со спиртами с образованием сложных эфиров уксусной кислоты. Так, при взаимодействии с

этанолом образуется уксусноэтиловый эфир (этилацетат) $CH_3COOC_2H_5$:

$$CH_3COO^- + H^- \leftrightarrow CH_3COOH$$
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Выделяющийся этилацетат обнаруживается по характерному приятному запаху. Соли серебра катализируют эту реакцию, поэтому при ее проведении рекомендуется добавлять небольшое количество $AgNO_3$. Аналогично при реакции с амиловым спиртом $C_5H_{11}OH$ образуется также обладающий приятным запахом амилацетат $CH_3COOC_5H_{11}$ (так называемая «грушевая эссенция).

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель концентрированного раствора ацетата натрия, столько же капель концентрированной H_2SO_4, 1-2 капли раствора $AgNO_3$ (катализатор) и 4-5 капель этанола. Ощущается характерный запах этилацетата, усиливающийся при осторожном нагревании смеси.

3. Реакция с серной кислотой. Ацетат-ион в сильнокислой среде переходит в слабую уксусную кислоту, пары которой имеют характерный запах уксуса:

$$CH_3COO^- + H^- \leftrightarrow CH_3COOH$$

Мешают анионы SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^-, S^{2-}, также выделяющие в среде концентрированной серной кислоты газообразные продукты с характерным запахом.

Контрольные вопросы

1. Какие анионы при действии минеральных кислот дают летучие соединения?
2. Какой цвет имеют осадки солей серебра, образованные анионами второй аналитической группы?
3. Назовите анионы, входящие в эту группу, и групповой реагент группы.
4. Назовите анионы окислители и восстановители, входящие в состав второй группы анионов.

6.4 Контрольная задача. Анализ смеси анионов

Цель работы:

– научиться проводить анализ смеси анионов.

Оборудование и реактивы:

– раствор хлорида натрия или калия;
– раствор бромида калия;
– раствор йодида калия;
– раствор бромата калия;

– раствор тиоцианати аммония или калия;
– раствор сульфата натрия;
– раствор сульфита натрия;
– растворы тиосульфата натрия, оксалата аммония, гидрофосфата натрия, карбоната натрия, тетрабората натрия, нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, молибдата аммония;
– растворы хлорида или нитрата магния, хлорида или нитрата бария;
– раствор нитрата серебра;
– раствор хлорида аммония;
– раствор ацетата свинца, нитрата свинца, хлорида железа (III), хлорида или нитрата кобальта, хлорида кадмия, перманганата калия;
– раствор арсенита и арсената натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л;
– насыщенный раствор карбоната аммония;
– разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиак, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;
– концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;
– раствор йода в йодиде калия;
– раствор дифениламина;
– 5 % раствор антипирита;
– 1 % раствор сульфаниловой кислоты и 0,3 % раствор 1-нафтиламина в 30 % уксусной кислоте;
– 10 % раствор нитропруссида натрия;
– красная и синяя лакмусовая бумага;
– универсальный индикатор;
– хлорная вода;
– раствор сульфида натрия или аммония;
– известковая или баритовая вода;
– 0,5 % раствор крахмала;
– хлороформ, амиловый спирт, этиловый спирт;
– водяная баня, газовая горелка, спички, фильтровальная бумага, шпатели для пробирок.

Ход работы:

Предварительные испытания. Определение pH среды. Если $pH < 2$, то в анализируемом растворе отсутствуют анионы слабых неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде: SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, NO_2^-. В кислой среде ($pH \leq 5$) 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 $pH > 2$, 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^-.

Проба на присутствие анионов первой группы. К отдельной пробе раствора добавляют $BaCl_2$ при $pH = 7 - 9$. 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-}.

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.

Проба на присутствие анионов-окислителей (NO_2^-, NO_3^-). К отдельной пробе раствора добавляют смесь $KI + H_2SO_4$ ($pH = 1$). Окислители переводят I^- в молекулярный йод I_2. Выпадает черно-фиолетовый осадок йода.

Проба на присутствие анионов-восстановителей (SO_3^{2-}, NO_2^-, Cl^-, Br^-, I^-). К отдельной пробе раствора добавляют смесь растворов $KMnO_4 + H_2SO_4$. Если раствор обесцвечивается, то присутствуют анионы-восстановители.

Заключение

В методическом указании рассмотрены основные классические методы качественного анализа, но химия является одной из наиболее динамично развивающихся наук.

Определение химического состава исследуемой пробы является одной из важных задач химии. Студенты приобретут практические навыки, которые позволят им осуществить качественный анализ любой сложной смеси с неизвестным составом. От грамотного использования этих навыков и умений зависит итог проведённого исследования.

Предлагаемые методические указания призваны помочь студентам осуществить качественные реакции для идентификации химических соединений. Наличие контрольных вопросов позволят закрепить теоретический материал.

Представленный материал актуализирует самостоятельную работу студента и мотивирует к проработке лекционного и дополнительного материала.

Список использованных источников

1. Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Практикум: Учебное пособие. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 296 с.
2. Ищенко А.А., Аналитическая химия, М., Академия, 2004.
3. Харитонов Ю.Я., Аналитическая химия, 1 том, М., Высшая школа, 2003.
4. Барсуков З.А., Аналитическая химия, М., Высшая школа, 1990.
5. Крешков А.П., Ярославцев А.А., Курс аналитической химии, качественный анализ, М., Химия, 1982.