

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра аналитической химии

Г.В. Прохорова

***КАЧЕСТВЕННЫЙ
ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ***

практикум для школьников

под редакцией профессора Т.Н. Шеховцовой

Москва 2006

Практикум предназначен для учащихся 9 классов школ с углубленным изучением химии и школы юных химиков для ознакомления их с основами аналитической химии.

Качественный анализ – раздел аналитической химии, посвященный установлению качественного состава веществ, то есть обнаружению элементов и образуемых ими ионов, входящих в состав и простых, и сложных веществ. Делают это с помощью химических реакций, характерных для данного катиона или аниона, позволяющих обнаружить их как в индивидуальных веществах, так и в смесях.

Химические реакции, пригодные для качественного анализа, должны сопровождаться заметным внешним эффектом. Это может быть

- выделение газа
- изменение окраски раствора
- выпадение осадка
- растворение осадка
- образование кристаллов характерной формы.

В первых четырех случаях за протеканием реакции наблюдают визуально, кристаллы рассматривают под микроскопом.

Для качественного анализа используют не только химические, но и физические и физико-химические методы, например, люминесценцию (многие вещества светятся при УФ-облучении) или фотометрию пламени (летучие соединения ионов щелочных и щелочно-земельных металлов придают пламени горелки характерную окраску).

Для получения правильных результатов необходимы реакции, выполнению которых не мешают другие присутствующие ионы. Для этого нужны **специфические** (взаимодействующие только с определяемым ионом) или хотя бы **селективные (избирательные)** реагенты.

Примером реакции с участием **специфического реагента** является выделение газообразного NH_3 при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH_4^+ . Ни один катион не помешает обнаружению иона NH_4^+ , потому что только он реагирует со щелочами с выделением NH_3 .

Диметилглиоксим (реагент Чугаева) служит примером **селективного реагента**: в щелочной среде он реагирует с ионами Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , а в кислой – только с ионами Pd^{2+} .

К сожалению, селективных, тем более специфических реагентов очень мало, поэтому при анализе сложной смеси приходится прибегать к *маскированию* мешающих ионов, переводя их в реакционно инертную форму, или, чаще, к *разделению* смеси катионов или анионов на составные части, называемые **аналитическими группами**. Делают это с помощью специальных (**групповых**) реагентов, которые с рядом ионов, реагируя в одних и тех же условиях,

образуют соединения с близкими свойствами – малорастворимые осадки или устойчивые растворимые комплексы. Это и позволяет разделить сложную смесь на более простые составные части.

Существует несколько схем деления катионов на аналитические группы с помощью групповых реагентов. Одна из них основана на использовании различий в растворимости **хлоридов, сульфатов и гидроксидов**. Действуя на смесь катионов в строго определенном порядке растворами HCl , H_2SO_4 , NH_3 и NaOH (групповые реагенты), можно разделить содержащиеся в смеси катионы на 6 аналитических групп. Эту схему называют **кислотно-щелочной** по именам используемых в ней групповых реагентов. С ней Вы познакомитесь в следующем году.

Есть другая схема – **сероводородная**, в которой групповыми реагентами служат HCl , H_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Разделение катионов на 5 аналитических групп основано на различии свойств образуемых ими **хлоридов, сульфидов и карбонатов**:

I группа: **K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}** – группового реагента нет, поэтому эти катионы остаются в растворе после отделения других групп.

II группа: **Ba^{2+} , Ca^{2+} , и Sr^{2+}** – групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – осаждает карбонаты этих катионов.

III группа: **Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}** – групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – осаждает гидроксиды Al^{3+} и Cr^{3+} и сульфиды остальных катионов.

IV группа: **Cu^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} , Bi^{3+} (I подгруппа) As^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} (II подгруппа)** – групповой реагент H_2S осаждает сульфиды этих катионов.

V группа: **Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+}** – групповой реагент HCl^- осаждает хлориды этих катионов.



Вспомните! Катионы с зарядом 5+ и выше не существуют из-за неблагоприятного соотношения заряд/радиус, поэтому As и Sb в степени окисления +5 образуют кислородсодержащие ионы AsO_4^{3-} и SbO_4^{3-} . Другой пример – Mn в степени окисления +7 существует в виде иона MnO_4^- .

Изучать будем реакции обнаружения только **выделенных** катионов

В химической лаборатории необходимо

- строго соблюдать правила техники безопасности (будет инструктаж!)
- работать обязательно в халате, иметь полотенце, мыть руки после работы
- соблюдать чистоту на рабочем месте
- аккуратно обращаться с реактивами
- внимательно относиться к коллегам
- знать, где находится аптечка
- о нестандартных ситуациях немедленно сообщать преподавателю и лаборанту

Над каждым лабораторным столом на полках стоят стандартные наборы склянок с пипетками с растворами солей изучаемых катионов и анионов. Все склянки пронумерованы (вверху – номер склянки, внизу – стола). Там же стоят баночки с необходимыми для работы твердыми реактивами. После отбора раствора из склянки или твердого вещества из баночки их нужно закрыть и сразу поставить на место в соответствии с номером.

На каждом столе стоят 1- 2 ящика с растворами наиболее часто используемых реагентов. На столе есть список реагентов с указанием места их нахождения в ящике. Раствор реагента из склянки нужно отбирать пипеткой, не вынимая склянку из ящика. Для того чтобы раствор в склянке не загрязнялся, при перенесении раствора в пробирку постарайтесь не прикасаться капилляром к стенкам пробирки.

Если какого-то реагента в ящике нет, нужно обратиться к лаборанту. Концентрированные кислоты и аммиак стоят под тягой, там нужно и выполнять реакции с их использованием.

На каждом столе есть также центрифуга и водяная баня. Из сказанного следует простой и важный вывод – работать нужно только на своем месте!

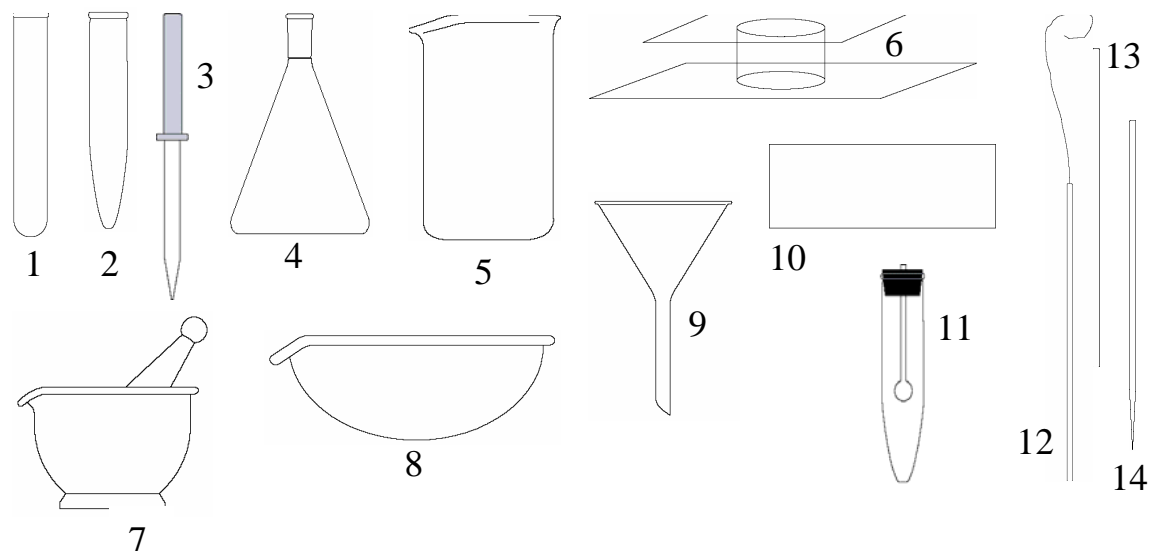
Каждый получит набор посуды – штатив с пробирками, колбочку, стаканчик, фарфоровый стакан для хранения пипеток и шпателей. Посуда должна быть чистой. В конце занятия ее нужно тщательно вымыть водопроводной водой, ополоснуть дистиллированной и только после этого аккуратно поставить в указанный лаборантом шкаф. На штатив с пробирками желательно наклеить аккуратную бумажку с четко написанной фамилией хозяина.

Для будущего важно выработать два очень полезных навыка – *работать на чистом столе* и помнить, что у химика **не должно быть неподписанных** колб и любых других сосудов с твердыми веществами или растворами.

В практикуме по качественному анализу очень удобно работать, положив на стол стекло с укрепленной под ним белой бумагой – это облегчит наблюдение за изменением окраски раствора, выпадением осадка, особенно, если его мало. После выполнения реакции в пробирку нужно вставить маленький кусочек бумаги, на котором четко написать, что находится в пробирке. Например, при выполнении реакции обнаружения иона K^+ написать $K^+ + NaHC_4H_4O_6$ или после отделения осадка от раствора центрифугированием – в одной пробирке “раствор 1”, в другой – “осадок 1”. Это поможет избежать возможных ошибок при выполнении контрольных работ.

Посуда для качественного химического анализа

При проведении реакций обнаружения ионов используют небольшие количества твердых веществ или растворов, поэтому нужна специальная химическая посуда.



1. пробирка для выполнения реакций в растворах;
2. пробирка для отделения осадка от раствора центрифугированием;
3. пипетка для отбора и перенесения части раствора;
4. колбочка для растворов;
5. стаканчик для твердых веществ;
6. устройство для обнаружения иона NH_4^+ ;
7. ступочка для растирания и измельчения твердых веществ;
8. фарфоровая чашечка для выпаривания раствора;
9. вороночка для фильтрования раствора;
10. предметное стекло для микрокристаллоскопических реакций;
11. устройство для проведения реакций с выделением газа, например, для обнаружения CO_3^{2-} - ионов;
12. нихромовая проволочка для выполнения пирохимических реакций;
13. палочка с тупым кончиком для перемешивания раствора в пробирке;
14. палочка с тонким кончиком для выполнения микрокристаллоскопических реакций.

В лаборатории также есть

- микроскоп для рассматривания кристаллов;
- прибор для наблюдения свечения при УФ-облучении;
- горелка Бунзена для выполнения пирохимических реакций;
- водяная баня (заполнять только дистиллированной водой!) для нагревания раствора в пробирке;
- песочная баня для выпаривания раствора в фарфоровой чашечке;
- центрифуга для отделения осадка от раствора.



Внимание! В центрифугу можно ставить только четное число пробирок – 2 или 4!

Нельзя открывать крышку центрифуги и вынимать пробирки до прекращения вращения.

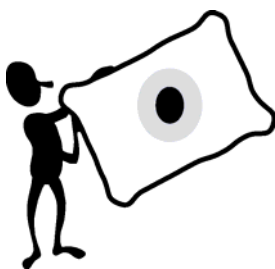
Способы и техника выполнения реакций обнаружения ионов



Реакции в пробирке: 1-3 капли анализируемого раствора пипеткой вносят в пробирку, не касаясь ее стенок, прибавляют строго в указанном в методике порядке и количестве необходимые реагенты. Перемешивают палочкой или осторожно встряхивая. Если образуется пересыщенный раствор и осадок долго не выпадает, осторожно потирают палочкой стенки пробирки. При необходимости нагревают пробирку на водяной бане.



Микрокристаллоскопические реакции: 1 каплю анализируемого раствора помещают на чистое сухое предметное стекло, рядом помещают 1 каплю реагента, не касаясь пипеткой стекла. Капли соединяют палочкой с оттянутым кончиком и через 1-2 мин рассматривают под микроскопом края капли, где за счет более быстрого испарения раствора концентрация раствора увеличивается и кристаллы растут быстрее.



Капельные реакции: 1 каплю реагента из капилляра с тонким оттянутым кончиком и ровными краями наносят на полоску фильтровальной бумаги, слегка прикасаясь к ней капилляром. Должно получиться небольшое круглое пятно. Бумажку слегка подсушивают на воздухе.

Другим капилляром в центр пятна аккуратно вносят 1 каплю анализируемого раствора. Слегка подсушив, рассматривают.

Если результат сомнителен, выполняют контрольный опыт: в центр пятна реагента вместо анализируемого раствора вносят каплю воды и сравнивают с ранее полученным результатом.



Пирохимические реакции (окрашивание пламени горелки): предварительно нихромовую проволочку тщательно очищают. Для этого ее смачивают HCl (1:1), вносят в пламя горелки и прокалывают до исчезновения окраски (обычно пламя окрашивается в интенсивно желтый цвет примесями солей натрия). Затем на проволочку наносят анализируемый раствор или твердое вещество, смоченное HCl, и вносят в пламя горелки. В присутствии катионов щелочных и щелочно-земельных металлов пламя приобретает характерную окраску (см. ниже).

Записи, даже черновые, на клочках бумаги делать нельзя. *Очень важно научиться сразу работать без черновиков.*

Результаты выполнения работ в практикуме нужно записывать

- только в лабораторный журнал
- сразу же после выполнения опыта
- обязательно чернилами – ошибочную запись можно аккуратно вычеркнуть!

Страницы в лабораторном журнале желательно пронумеровать и не вырывать. Очень полезно отдельную страницу озаглавить “Содержание” и постепенно заполнять ее. Это в дальнейшем позволит быстро найти в журнале нужную запись.

Записи должны быть химически грамотными и краткими. Для этого их представляют в виде таблицы. В таблице обязательно указывают название и формулу реагента, записывают уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

В графе «Условия выполнения» указывают способ выполнения реакции (см. выше), условия (pH, температура) и мешающие ионы. Все графы в таблице, кроме последней «наблюдения» нужно заполнять дома заранее. Обязательно указывают дату выполнения работы. Пример записи приведен ниже.

02.03.04

Реакции обнаружения катионов I группы

Реагент	Уравнение реакции	Условия выполнения	Наблюдения
Реакции иона K^+			
Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$,	$KCl + NaHC_4H_4O_6 \leftrightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$ $K^+ + HC_4H_4O_6^- \leftrightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow$	Пробирка, комнатная температура, pH 4-5, отсутствие NH_4^+	Белый осадок кристаллический

Реакции обнаружения катионов I группы

К катионам I группы относят ионы щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) и NH_4^+ . Атомы щелочных металлов имеют законченные 2- или 8-электронные оболочки, подобные оболочкам инертных (благородных) газов. На внешнем электронном уровне находится 1 электрон, поэтому в сложных (гетероатомных) соединениях они проявляют только одну степень окисления +1. Электронные оболочки типа инертного газа не позволяют образовывать ковалент-

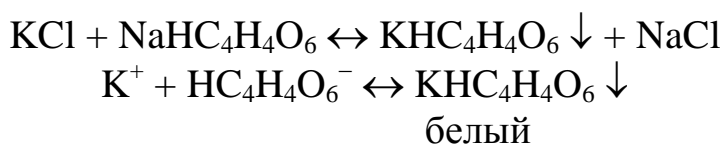
ных связей, поэтому ионы щелочных металлов не образуют комплексных соединений (позднее вы узнаете, что это не совсем так). Для них характерны соединения с ионной связью (вспомните, NaCl, KNO₃) хорошо растворимые в воде, поэтому I группа не имеет группового реагента.

В водных растворах ионы щелочных металлов бесцветны, поскольку они не поглощают кванты света в видимой области спектра. Другое дело атомы щелочных металлов, образующиеся из ионов при нагревании в пламени горелки. Для перехода из основного в возбужденное состояние (переход электрона на более высокий энергетический уровень) атомам щелочных металлов необходима сравнительно небольшая энергия. Примерно через 10⁻⁸ с происходит переход в основное состояние (электрон возвращается на нижний энергетический уровень). За счет выделения избыточной энергии в видимой области спектра пламя становится карминово-красным (Li⁺), желтым (Na⁺) или фиолетово-розовым (K⁺).

Из-за удобства анализа к первой группе относят Mg²⁺, несколько отличающийся от них по своим свойствам, поскольку Mg – элемент II группы периодической системы и Mg²⁺ имеет ряд общих свойств с катионами щелочно-земельных металлов. Как это делают практически, узнаем позже.

Ион K⁺

1. Гидротартрат натрия, NaHC₄H₄O₆, образует с ионом K⁺ белый кристаллический осадок KHC₄H₄O₆, растворимый в HCl, KOH, в воде при нагревании и нерастворимый в CH₃COOH. Мешает ион NH₄⁺, образующий белый осадок с аналогичными свойствами.



Выполнение: в пробирку внесите 5 капель раствора KCl, 5 капель раствора реагента. Для ускорения реакции можно потереть стенки пробирки палочкой с тупым кончиком. Убедитесь, что выпавший осадок кристаллический – быстро оседает на дно пробирки.

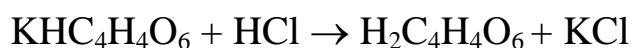
Разделите содержимое пробирки на 4 части, перенеся 3 части капилляром в 3 чистые пробирки, и

– к 1-ой добавьте 5 капель воды и поставьте в горячую водяную баню – осадок растворился – почему?

- растворимость большинства веществ с повышением температуры увеличивается.

– ко 2-ой добавьте 5 капель 2М HCl – осадок растворился – почему?

- HCl – кислота более сильная, чем винная H₂C₄H₄O₆. Осадок растворяется,



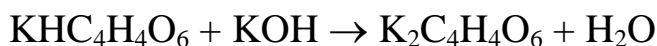
так из-за образования более слабой кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ равновесие осадок \leftrightarrow раствор смещается вправо.

– к 3-ей добавьте 5 капель 2 М CH_3COOH – осадок не растворился – почему?

• CH_3COOH более слабая кислота, чем $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

– к 4-ой добавьте 5 капель 2 М KOH – осадок растворился – почему?

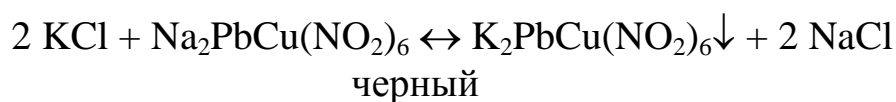
• в результате реакции



образуется слабый электролит – H_2O и равновесие осадок \leftrightarrow раствор смещается вправо.

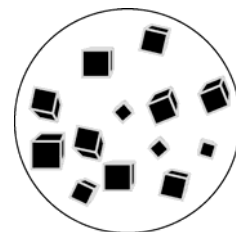
Условия обнаружения иона K^+ : нейтральная или слабокислая (pH 4- 5) среда, комнатная температура, отсутствие иона NH_4^+ .

2. “Тройной нитрит”, $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$, реагент ярко-зеленого цвета, образует с ионом K^+ черные кубические кристаллы. Для ускорения реакции можно добавить несколько кристалликов твердого NaNO_2 .



Мешает NH_4^+ , так как он образует аналогичные черные кубические кристаллы.

Выполнение: на предметное стекло поместите 1 каплю раствора KCl , на некотором расстоянии от нее 1 каплю раствора NH_4Cl , подсушите на воздухе. К обеим каплям прибавьте по 1 капле реагента. Рассмотрев под микроскопом края капель, убедитесь, что образовавшиеся кристаллы идентичны.



Условия обнаружения иона K^+ : отсутствие иона NH_4^+ .

Удаление иона NH_4^+

Ион NH_4^+ со всеми реагентами на ион K^+ реагирует аналогично, поэтому, если он есть в смеси, перед обнаружением иона K^+ его нужно удалить. Способов удаления NH_4^+ много. Рассмотрим один из них, простой и надежный.

Анализируемый раствор досуха выпаривают в фарфоровой чашечке на песочной бане, прибавляют 2-3 капли HNO_3 (1:1) и вновь выпаривают досуха.

При повышенной температуре протекает реакция,



в результате которой NH_4NO_3 необратимо разлагается с образованием летучих продуктов – N_2O и H_2O .

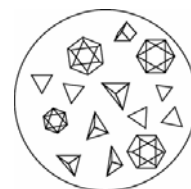
Полагается проверить полноту протекания реакции. Для этого сухой остаток растворяют в небольшом количестве воды и, взяв каплю полученного раствора, выполняют реакцию обнаружения NH_4^+ с помощью реактива Несслера (см. ниже). Если реакция положительная, раствор в чашечке выпаривают досуха, обрабатывают сухой остаток HNO_3 и вновь проверяют полноту удаления NH_4^+ .

3. Реакция окрашивания пламени. Чистую нихромовую проволочку смочите раствором KCl и внесите в пламя горелки (не забудьте, горячая зона пламени находится в верхнем конусе). Пламя окрасится в фиолетовый цвет. Мешает Na^+ , окрашивающий пламя в интенсивный желтый цвет, но если рассматривать окраску пламени через индиговую призму (темно-синее стекло), Na^+ не мешает.

Ион Na^+

1. Никельуранилацетат, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$, образует с ионом Na^+ желтоватые октаэдры или тетраэдры.

Выполнение: на предметное стекло поместите 1 каплю раствора NaCl , 1 каплю реагента, соедините их палочкой с оттянутым кончиком и через 1- 2 минуты рассмотрите под микроскопом края капли.



2. **Реакция окрашивания пламени.** Чистую нихромовую проволочку смочите раствором NaCl и внесите в пламя горелки. Появится интенсивная, долго не исчезающая желтая окраска.

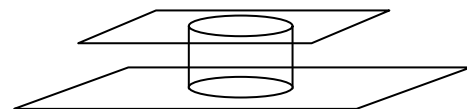
Ион NH_4^+

1. Гидроксид натрия (калия), NaOH (KOH) выделяет из солей NH_4^+ газообразный NH_3 . Его легко обнаружить по изменению окраски кислотно-основного индикатора – лакмуса.



Вспомните! Не мешает ни один катион – это **специфическая реакция на ион NH_4^+** .

Выполнение: на предметное стекло поставьте кусочек стеклянной трубочки (рис. 6 на с. 6), внесите туда 2 капли раствора NH_4Cl , 2 капли 2 М KOH и накройте маленьким кусочком стекла с прикрепленной на него смоченной водой красной лакмусовой бумажкой.



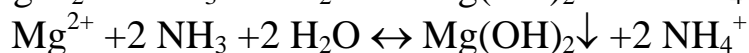
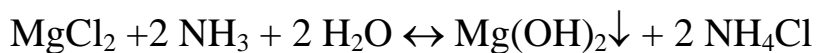
Лакмус в красный цвет окрашен в кислой среде. При выделении NH_3 среда станет щелочной и на бумажке появится синее пятно.

2. Реактив Несслера, $K_2HgI_4 + KOH$, образует с NH_4^+ красно-бурый осадок (если NH_4^+ мало, осадок желтый). Состав осадка точно не известен, поэтому уравнение реакции писать не будем. Мешают катионы, образующие окрашенные гидроксиды, например, Fe^{3+} – образует гидроксид коричневого цвета.

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора NH_4Cl и 2 капли реагента. Выпадет красно-бурый осадок.

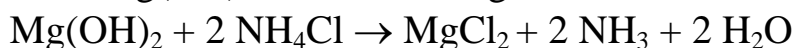
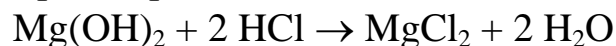
Ион Mg^{2+}

1. Аммиак, NH_3 , и сильные основания ($KOH, NaOH$) осаждают ион Mg^{2+} в виде белого аморфного осадка $Mg(OH)_2$.



белый

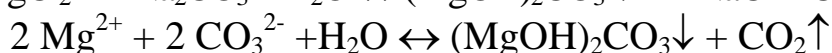
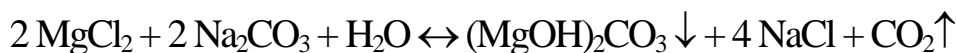
$Mg(OH)_2$ растворяется в кислотах и избытке NH_4Cl



Выполнение: в 2 пробирки внесите по 2 капли раствора $MgCl_2$, в одну прибавьте 2 капли 2М NH_3 , в другую – 4 капли 2 М NH_4Cl и 2 капли 2 М NH_3 .

Убедитесь, что в присутствии NH_4Cl осадок $Mg(OH)_2$ не выпадает, это очень важно.

1. Карбонат натрия, Na_2CO_3 , и другие растворимые карбонаты образуют с ионом Mg^{2+} белый аморфный осадок основного карбоната $(MgOH)_2CO_3$:



белый

$(MgOH)_2CO_3$ растворяется в NH_4Cl , так как NH_4^+ является кислотой* и реагирует с $(MgOH)_2CO_3$ с образованием более слабой кислоты HCO_3^- и H_2O .



На будущее! Согласно теории Бренстеда-Лоури кислота – это соединение (молекула – HCl, CH_3COOH и др., ион- NH_4^+, HCO_3^- и др.), способное быть донором протона. В данном случае, $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + NH_3$. Соединение, принимающее протон (молекула – $NaOH, NH_3$ и др., ион – CO_3^{2-} и др.) является основанием – акцептором протона.

Выполнение: в 2 пробирки внесите по 2 капли раствора $MgCl_2$, в одну прибавьте 2 капли 2 М $(NH_4)_2CO_3$, в другую – 5 капель 2 М NH_4Cl и 2 капли 2 М $(NH_4)_2CO_3$.

Убедитесь, что в присутствии NH_4Cl осадок не выпадает. В дальнейшем это пригодится.

Реакции обнаружения катионов II группы

Во II группу входят катионы металлов II группы периодической системы элементов (Ba^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+}). Атомы щелочно-земельных элементов имеют законченные 8-электронные оболочки типа инертного газа и по 2 электрона на внешнем уровне, поэтому для них характерна только одна степень окисления (+2). Как и катионы I группы, катионы II группы не способны образовывать донорно-акцепторные связи. Водные растворы солей катионов II группы бесцветны, поскольку невозможны электронные переходы на более высокие энергетические уровни при поглощении квантов света в видимой части спектра. В атомах элементов II группы, полученных при высокой температуре (в пламени горелки), переход электронов на более высокий энергетический уровень возможен. При возвращении электронов на основной уровень испускается квант света и пламя окрашивается. В присутствии легколетучих соединений Ba окраска пламени зеленая, в присутствии Ca – кирпично-красная, Sr – красно-малиновая.

Катионы II группы, как и катионы I группы, образуют соединения с ионной связью, но в отличие от катионов I группы с двух- и трехзарядными анионами (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-}) они образуют малорастворимые* в воде сульфаты, карбонаты, оксалаты, фосфаты. Это позволяет, как увидим дальше, разделить катионы I и II групп.

Ион Ba^{2+}

1. Дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, образует с ионом Ba^{2+} желтый осадок BaCrO_4 , растворимый в HCl и нерастворимый в CH_3COOH .

В растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ существуют и ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и ионы CrO_4^{2-} в результате подвижного равновесия



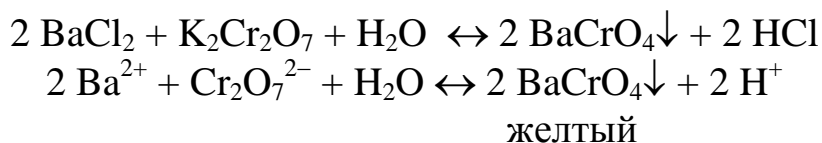
* Растворимость веществ характеризуют константой, называемой произведением растворимости – K_S , равной произведению равновесных концентраций ионов осадка в насыщенном водном растворе. Для соединения A_mB_n величина $K_S = [A]^m[B]^n$. Числовые величины K_S есть в справочниках по аналитической химии. Для соединений с одинаковой стехиометрией, например, CaCO_3 и BaCO_3 , или As_2S_3 и Sb_2S_3 , чем меньше K_S , тем менее растворимо соединение, так как растворимость (S) связана с K_S соотношением

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^n}}$$

Осадок выпадает, если для данных условий (концентрация осаждаемого иона и осадителя, pH) $[A]^m[B]^n > K_S$ и растворяется, если $[A]^m[B]^n < K_S$.

В кислой среде преобладают ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в нейтральной и щелочной – CrO_4^{2-} .

Растворимость BaCrO_4 в воде значительно ниже растворимости BaCr_2O_7 , поэтому он и выпадает в осадок.



Реакцию следует проводить при pH 4-5, так как в более кислой среде CrO_4^{2-} -ионов мало и осадок не выпадает. Из уравнения реакции видно, что раствор подкисляется за счет образования ионов H^+ . Для поддержания необходимой кислотности прибавляют CH_3COONa , чтобы ионы CH_3COO^- связывали выделяющиеся ионы H^+ в слабую CH_3COOH . В результате образуется буферная смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, поддерживающая постоянный pH 4,75.

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора BaCl_2 , 4 капли раствора CH_3COONa , 3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нагрейте на водяной бане. Выпадет желтый осадок.

2. Реакция окрашивания пламени. Чистую нихромовую проволочку смочите раствором BaCl_2 и внесите в пламя горелки. Пламя окрасится в желто-зеленый цвет.

3. Карбонат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, образует с ионом Ba^{2+} белый осадок BaCO_3 , в отличие от $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ нерастворимый в NH_4Cl (проверьте, это важно!).

Ион Ca^{2+}

1. Серная кислота, H_2SO_4 , образует с ионом Ca^{2+} игольчатые кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс). Мешает ион Ba^{2+} .

Выполнение: на предметное стекло поместите 1 каплю раствора CaCl_2 , рядом 1 каплю раствора H_2SO_4 (1:4), соедините палочкой с оттянутым кончиком и через 1 минуту рассмотрите под микроскопом.



Форма кристаллов зависит от концентрации ионов Ca^{2+} в растворе, то есть от скорости кристаллизации. Слева на рисунке – кристаллы, образовавшиеся при быстрой кристаллизации, справа – при медленной.

2. Реакция окрашивания пламени. Чистую нихромовую проволочку смочите раствором CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и внесите в пламя горелки. Пламя окрасится в кирпично-красный цвет.

3. Карбонат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, образует с ионом Ca^{2+} белый осадок CaCO_3 , в отличие от $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ нерастворимый в NH_4Cl (проверьте, это важно!).

Отделение катионов II группы от катионов I группы

Катионы II групп образуют малорастворимые карбонаты, сульфаты и фосфаты. Для их отделения от катионов I группы удобно и просто осадить их в виде карбонатов, поскольку различие в их растворимости в воде минимально в отличие от сульфатов и фосфатов. Это позволяет осадить их одновременно. Кроме того карбонаты легко растворяются в кислотах – даже такой слабой, как CH_3COOH , что удобно для дальнейшего анализа. Карбонаты K^+ , Na^+ , NH_4^+ растворимы в воде, $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ в воде не растворяется, но растворяется в NH_4Cl (смотри выше), а карбонаты катионов II группы ни в воде, ни в NH_4Cl не растворяются. Поэтому, если к смеси катионов I и II групп прибавить $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4Cl , выпадет осадок карбонатов II группы (BaCO_3 , CaCO_3), а катионы I группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+ и Mg^{2+}) останутся в растворе.

Количественно карбонаты II группы осаждаются при pH 9, поэтому групповой реагент II группы – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + смесь (1:1) NH_4Cl и NH_3 (аммиачный буферный раствор с pH 9).

Реакции обнаружения катионов III группы

В III группу входят катионы металлов нескольких групп периодической системы – II (Zn^{2+}), III (Al^{3+}), VI (Cr^{3+}), VII (Mn^{2+}) и VIII (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}).

Атомы Zn и Al имеют законченные соответственно 18 и 8 электронные уровни и поэтому для них характерна только одна степень окисления: +2 для Zn и +3 для Al.

Атомы остальных металлов благодаря наличию недостроенных 18 электронных уровней могут иметь по несколько степеней окисления и образовывать ионы разного заряда, поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции.

Устойчивые степени окисления в соединениях, существующих в водных растворах

Cr (+3, +6)
Mn (+2, +7)
Fe (+2, +3)
Ni (+2, +3*)
Co (+2, +3*)

Ионы

Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 Mn^{2+} , MnO_4^-
 Fe^{2+} , Fe^{3+}
 Ni^{2+}
 Co^{2+}

* Эти степени окисления устойчивы только в очень прочных комплексных соединениях.

Недостроенные 18 электронные уровни позволяют образовывать в гетероатомных соединениях донорно-акцепторные связи, поэтому для катионов III группы характерны не только реакции окисления-восстановления, но и реакции с образованием комплексов.*

В водных растворах катионы III группы существуют в виде аквакомплексов, $M(H_2O)_m^{n+}$. Многие из них окрашены: аквакомплекс Cr^{3+} – сине-зеленый, Mn^{2+} – бледно-розовый, Fe^{3+} – желтый, Ni^{2+} – зеленый, Co^{2+} – розовый. Аквакомплексы Al^{3+} и Zn^{2+} бесцветные.

Катионы III группы образуют малорастворимые в воде карбонаты, гидроксиды и сульфиды. Для сероводородной схемы разделения катионов на аналитические группы из них наиболее важны сульфиды. Их осаждают либо с помощью $(NH_4)_2S$, либо газообразным H_2S в слабо щелочной среде.

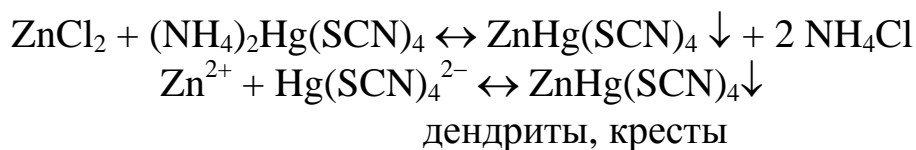
Сульфиды почти всех катионов III группы окрашены: FeS , Fe_2S_3 , CoS и NiS – черные, MnS – телесного цвета и только ZnS – белый. Внимательный читатель должен обратить внимание на отсутствие сведений об окраске сульфидов Al^{3+} и Cr^{3+} . Дело в том, что Al_2S_3 и Cr_2S_3 существуют только в безводной среде. В водных растворах они гидролизуются и в виде гидроксидов [$Al(OH)_3$ * – белый, $Cr(OH)_3$ * – серо-зеленый] выпадают в осадок вместе с сульфидами остальных катионов.



На будущее! Правильнее писать $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, так как это нестехиометрические соединения.

Ион Zn^{2+}

1. Тетрароданомеркурат аммония,
 $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$, образует с ионом NH_4^+ бесцветные кристаллы характерной формы



* *Комплекс* – сложное соединение, состоящее из центрального атома (катион) и координированных им лигандов (анионы или молекулы). Связь между центральным атомом и лигандами – донорно-акцепторная, оба электрона для ее образования предоставляет лиганд. Лигандами являются молекулы или ионы, содержащие атом с неподеленной парой электронов (донор электронной пары), отдаваемой ими центральному атому (акцептор электронной пары). Наиболее известные донорные атомы (соответствующие лиганды) – O (H_2O , OH^-), N (NH_3). Устойчивые комплексы образуют также такие лиганды, как Cl^- , I^- и другие. Позднее Вы узнаете, что наиболее интересными для аналитической химии свойствами обладают комплексы с органическими лигандами с теми же донорными атомами.

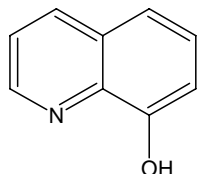


Выполнение: на предметное стекло поместите 1 каплю раствора $ZnCl_2$ и рядом с ней 1 каплю реагента. Соедините их палочкой с оттянутым кончиком и через 1-2 минуты рассмотрите кристаллы под микроскопом.

Форма кристаллов зависит от концентрации Zn^{2+} : на рисунке слева кристаллы, образующиеся при медленной кристаллизации из разбавленных растворов, справа – при быстрой кристаллизации при высокой концентрации Zn^{2+} .

Ион Al^{3+}

1. 8-Гидроксихинолин,

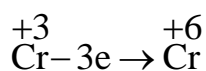


при pH 4,5-10 образует с ионом Al^{3+} малорастворимое соединение желтого цвета, флуоресцирующее зеленоватым светом при УФ-облучении.

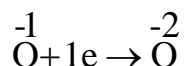
Выполнение: на кусочек фильтровальной бумаги поместите 1 каплю раствора $AlCl_3$, 1 каплю ацетатного буферного раствора с pH 6,5-9,5 и 1 каплю этанольного раствора реагента. Влажное пятно рассмотрите в УФ-свете (прибор!) и убедитесь в появлении зеленоватого свечения.

Ион Cr^{3+}

1. Пероксид водорода, H_2O_2 , окисляет в щелочной среде ион Cr^{3+} до хромат-иона CrO_4^{2-} ,



сам при этом восстанавливается до OH^- ионов

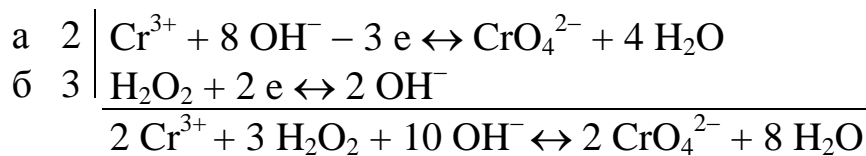


В процессе **окислительно-восстановительных** реакций изменяются степени окисления участвующих в них веществ за счет переноса электронов от восстановителя (сам он при этом окисляется) к окислителю, который принимая электроны, восстанавливается. При восстановлении степень окисления понижается, а при окислении повышается.

Уравнение окислительно-восстановительной реакции составляют так: записывают *полуреакцию* окисления восстановителя (а) и *полуреакцию* восстановления окислителя (б). Если полуреакция написана правильно, то число атомов данного сорта* и число зарядов в левой и правой части уравнения одинаковы.

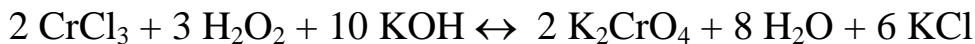
Уравнивают число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем (число отданных электронов должно быть равно числу принятых) и, наконец, суммируя полуреакции, получают уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионной форме

* Число атомов O и H уравнивают с помощью H_2O и OH^- , если реакция протекает в щелочной среде и с помощью H_2O и H^+ , если реакция протекает в кислой среде.



желтый

и молекулярной форме

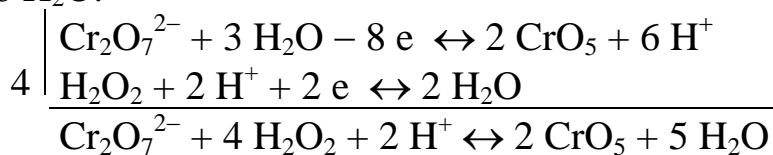


Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора CrCl_3 , добавьте по каплям 2 М KOH до выпадения осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и растворения его с образованием $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Прибавьте 5 капель 3 %-ного H_2O_2 и нагрейте на водяной бане. Появится желтая окраска.

Обнаружение иона Cr^{3+} на этом не заканчивается. С полученным раствором CrO_4^{2-} выполните следующую реакцию.

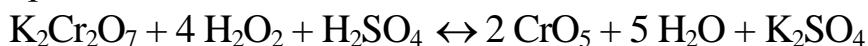
2. Пероксид водорода, H_2O_2 , в кислой среде окисляет CrO_4^{2-} до CrO_5 (ангидрид надхромовой кислоты H_2CrO_6) ярко-синего цвета.

Вспомним, в кислой среде равновесие $\text{CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ смещено вправо, поэтому H_2O_2 фактически окисляет $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а сам восстанавливается в кислой среде до H_2O .



оранжевый

синий

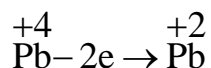
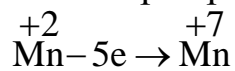


В водных растворах даже при комнатной температуре CrO_5 быстро разлагается, поэтому реакцию нужно проводить при охлаждении, а образовавшийся CrO_5 проэкстрагировать органическим растворителем, несмешивающимся с водой, например, изо-амиловым спиртом $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

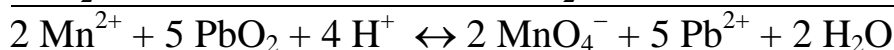
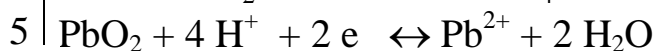
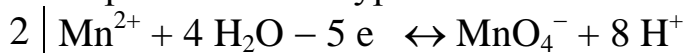
Выполнение: в пробирку поместите 3 капли раствора K_2CrO_4 , 5 капель 3 %-ного раствора H_2O_2 , 5 капель изо-амилового спирта и охладите под струей воды. Добавьте 2 капли H_2SO_4 (1:1). Кислоту желательно нанести на стенку пробирки. Быстро, но аккуратно встряхните. Органический слой окрасится в синий цвет.

Ион Mn^{2+}

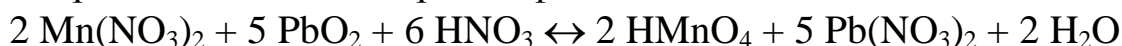
1. Оксид $\text{Pb}(\text{IV})$, PbO_2 , окисляет ион Mn^{2+} до MnO_4^- (перманганат-ион) красно-фиолетового цвета. Реакция протекает быстро при нагревании на водяной бане.



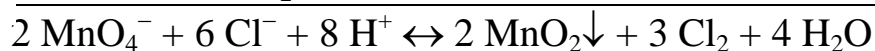
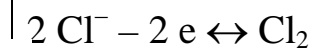
Электронно-ионное уравнение



бл.-розовый красно-фиолет.

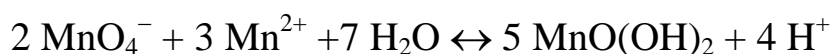


Мешают восстановители, реагирующие с MnO_4^- и мешающие наблюдать окраску MnO_4^- , даже такие слабые, как Cl^- ,



бурый

и Mn^{2+}



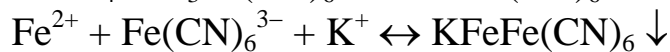
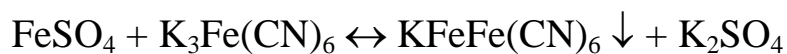
бурый

Условия выполнения реакции – отсутствие Cl^- и избытка ионов Mn^{2+} .

Выполнение: в пробирку внесите 1 – 2 капли раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 1 каплю конц. HNO_3 , 4 капли воды, твердый PbO_2 на кончике шпателя и перемешайте, осторожно встряхивая пробирку. Раствор окрасится в красно-фиолетовый цвет. Если избыток непрореагировавшего PbO_2 (коричневый) мешает наблюдать окраску MnO_4^- иона, отделите его центрифугированием.

Ион Fe^{2+}

1. Гексацианоферрат (III) калия, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, с ионом Fe^{2+} образует синий осадок $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ – берлинская лазурь (встречается и устаревшее название этого соединения – “турнбуллева синь”).

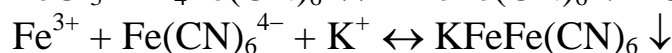
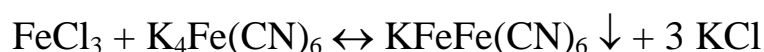


синий

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора FeSO_4 , 2 капли раствора реагента и осторожно встряхните. Выпадет синий осадок.

Ион Fe^{3+}

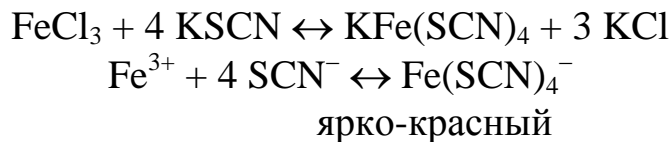
1. Гексацианоферрат (II) калия, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, с ионом Fe^{3+} образует синий осадок $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ (берлинская лазурь).



синий

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора FeCl_3 и 2 капли раствора реагента. Осторожно встряхните. Выпадет синий осадок.

2. Тиоцианат калия, KSCN , с ионом Fe^{3+} образует комплексное соединение $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ ярко-красного цвета.

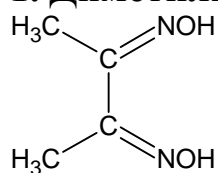


Мешают анионы, например, F^- , PO_4^{3-} , оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, образующие с ионом Fe^{3+} более прочные бесцветные комплексные соединения – FeF_5^{2-} , FeHPO_4^{2+} и $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ соответственно.

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора FeCl_3 , 2 капли раствора реагента и осторожно встряхните. Раствор окрасится в ярко-красный цвет.

Ион Ni^{2+}

1. Диметилглиоксим,



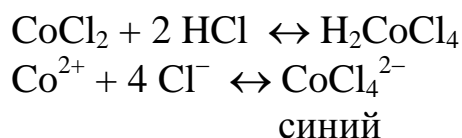
при pH 5-10 образует с ионом Ni^{2+} малорастворимое комплексное соединение ярко-красного цвета. Мешает ион Fe^{3+} , образующий в указанном интервале pH темно-коричневый гидроксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

но Fe^{3+} можно замаскировать, связав в устойчивый бесцветный комплекс FeF_5^{2-} с помощью NaF или NH_4F .

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора NiCl_2 , 2 капли раствора реагента и 2 капли 2 М NH_3 . Осторожно перемешайте. Выпадет ярко-красный осадок.

Ион Co^{2+}

1. Соляная кислота, HCl (концентрированная), образует с ионом Co^{2+} комплексное соединение CoCl_4^{2-} синего цвета.



Мешает ион Fe^{3+} . С концентрированной HCl он образует комплексное соединение FeCl_4^{2-} ярко-желтого цвета, поэтому из-за наложения цветов может появиться зеленая окраска. Ион Fe^{3+} можно замаскировать, связав его в более прочный бесцветный комплекс FeF_5^{2-} с помощью NaF или NH_4F .

Выполнение: на кусочек фильтровальной бумаги нанесите капилляром с оттянутым кончиком 1 каплю раствора CoCl_2 и обработайте парами HCl , подержав бумажку над склянкой с концентрированной HCl . Появится синее пятно.

Отделение катионов III группы от катионов II – I групп

Для отделения от I и II групп катионы III осаждают с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Количественно сульфиды Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и гидроксиды Al^{3+} и Cr^{3+} осаждаются при $\text{pH} > 8,7$ и поэтому групповым реагентом III группы катионов служит $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или H_2S в присутствии буферной смеси 0,1 М NH_4Cl и 0,1 М NH_3 (1:1) с pH 9,25, поддерживающей pH постоянным на заданном уровне. В отсутствие буферной смеси при осаждении сульфидов, например, $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} \downarrow + 2 \text{H}^+$, накапливаются ионы H^+ и осаждение будет не полным.

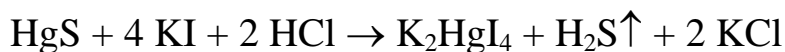
Реакции обнаружения катионов IV группы

В IV группу сероводородной схемы входят катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} и кислородсодержащие анионы, образованные As и Sb в степенях окисления +5, AsO_4^{3-} и SbO_4^{3-} .

Ионы этих элементов имеют либо законченные 18-электронные внешние слои (Cd^{2+} , Hg^{2+} , ионы Sb и As в степенях окисления +5), либо электронную структуру 18+2 (Bi^{3+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+}). Исключением является Cu^{2+} с незаконченным 18-электронным внешним слоем. Такие катионы легко поляризуются, поэтому образуют очень малорастворимые сульфиды, выпадающие в осадок даже в сильно кислой среде ($\text{pH} \sim 0,5$), то есть при очень низкой концентрации S^{2-} . Сульфиды катионов IV группы, за исключением самого растворимого из них CdS , не растворяются в кислотах неокислителях, поскольку связывания S^{2-} в слабую кислоту H_2S недостаточно для смещения равновесия осадок \leftrightarrow раствор. В HNO_3 растворяются все сульфиды, кроме самого малорастворимого HgS , потому что в этом случае для смещения равновесия осадок \leftrightarrow раствор недостаточно и окисления S^{2-} . Для смещения равновесия необходимо уже не только окислить S^{2-} (до S или SO_4^{2-}), но и связать в устойчивый комплекс ион Hg^{2+} . Сделать это можно с помощью смеси HNO_3 и HCl , поэтому в ней HgS легко растворяется



Если ион Hg^{2+} связать в еще более прочный иодидный комплекс HgI_4^{2-} , то необходимости окислять S^{2-} нет, и для растворения HgS достаточно связать его в H_2S :



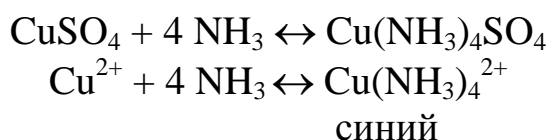
Элементы As, Sb и Sn в заметной степени проявляют свойства неметаллов, поэтому их сульфиды обладают кислотными свойствами и растворяются в Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, потому что образуют растворимые в воде тиосоли, например, $\text{SnS}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnS}_3$ (вспомните, что тиокислоты – аналоги оксикислот, например, H_2SnS_3 и H_2SnO_3).

Большинство катионов IV группы образует комплексы с NH_3 , I^- , Cl^- и некоторыми другими лигандами, что, как увидим дальше, можно использовать для их обнаружения, маскирования и разделения.

Из этой группы познакомимся только с реакциями обнаружения ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} .

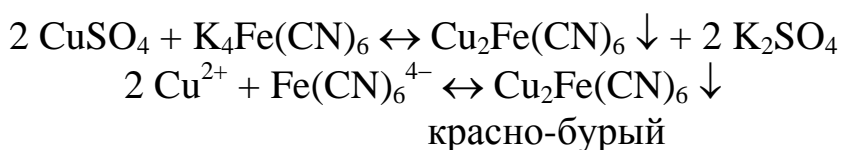
Ион Cu^{2+}

1. Аммиак, NH_3 (25 %-ный раствор), образует с ионом Cu^{2+} устойчивый комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ярко-синего цвета.



Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора CuSO_4 , 1-2 капли 25 %-ного (концентрированного) NH_3 и осторожно встряхните. Появится ярко-синяя окраска.

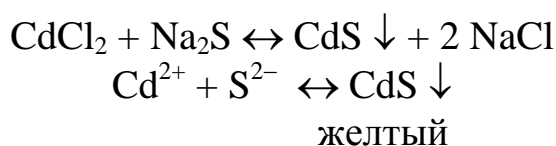
1. Гексацианоферрат(II) калия, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, образует с ионом Cu^{2+} малорастворимое соединение $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ красно-бурого цвета.



Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора CuSO_4 и 2 капли раствора реагента. Осторожно встряхните. Выпадет красно-бурый осадок.

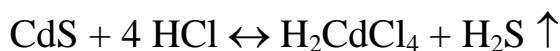
Ион Cd^{2+}

1. Сульфид натрия, Na_2S (или H_2S в кислой и в щелочной среде) образует с ионом Cd^{2+} малорастворимое соединение – сульфид кадмия CdS желтого цвета.



Выполнение. В пробирку внесите 2 капли раствора CdCl_2 и 2 капли раствора Na_2S . Осторожно перемешайте. Выпадет желтый осадок.

Мешает ион Cu^{2+} , образующий в этих условиях темнокоричневый осадок CuS , но CdS более растворим, чем CuS , и поэтому его, в отличие от CuS , можно растворить не только в HNO_3 , но и в концентрированной HCl ,



поскольку и ион Cd^{2+} , и ион S^{2-} связываются в малодиссоциирующие соединения – устойчивый комплекс CdCl_4^{2-} и слабую кислоту H_2S . Этим можно воспользоваться для обнаружения иона Cd^{2+} в присутствии иона Cu^{2+} . Полученный осадок CdS и CuS нужно обработать концентрированной HCl , нерастворившийся осадок CuS отделить центрифугированием, перенести центрифугат в чистую пробирку и выполнить реакцию обнаружения иона Cd^{2+} .

Отделение катионов IV группы от катионов III – I групп

От катионов III – I групп катионы IV группы отделяют, осаждая их в виде сульфидов с помощью H_2S в сильноокислой среде – при pH 0,5. Осадок центрифугируют, в растворе остаются катионы I – III групп. В практикуме делать это не будем, поскольку H_2S ядовитый газ и для работы с ним нужны специальные условия, но знать свойства сульфидов различных катионов будущему химику полезно.

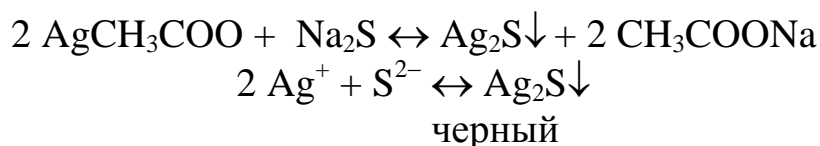
Реакции обнаружения катионов V группы

К V группе сероводородной схемы относят катионы Ag^+ (имеет законченный 18 электронный слой), Pb^{2+} (18 + 2) и Hg_2^{2+} . Для них характерны реакции образования комплексных и малорастворимых соединений.

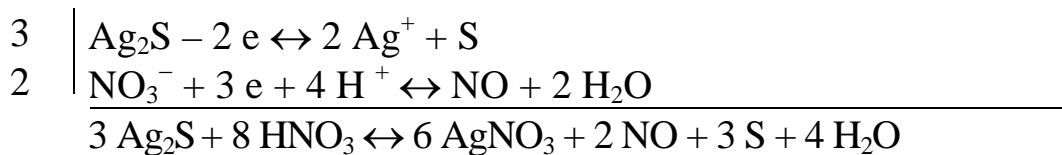
В отличие от катионов всех других групп, катионы V группы образуют малорастворимые в воде хлориды, что позволяет легко отделить их от остальных катионов. Из хлоридов катионов V группы наиболее растворимым является PbCl_2 (практически полностью растворяется в воде при нагревании) и этим, как будет видно дальше, можно воспользоваться для выделения Pb^{2+} из осадка хлоридов катионов V группы.

Ион Ag^+

1. Сероводород, H_2S (в кислой среде) или Na_2S осаждают ион Ag^+ в виде Ag_2S черного цвета.



Растворимость Ag_2S в воде мала, поэтому он растворяется только в HNO_3 за счет окисления S^{2-} до элементной S.

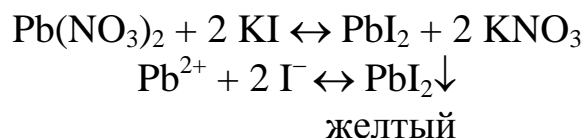


2. Cl⁻, Br⁻ и I⁻ образуют с ионом **Ag⁺** малорастворимый белый **AgCl**, бледножелтый **AgBr** и желтый **AgI**. По величинам растворимости их можно расположить в ряд $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$, поэтому **AgCl** легко растворяется в NH_3 и даже в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ за счет образования аммиачного комплекса $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, а **AgBr** и **AgI** не растворяются. Их можно растворить только, если прибавить лиганд, образующий с Ag^+ более устойчивый комплекс, например, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или CN^- ионы.

Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора AgNO_3 и 2 капли раствора KI , перемешайте. Выпадет желтый осадок **AgI**, нерастворимый в NH_3 , растворимый в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Проверьте это, разделив полученный осадок на 2 части.

Ион Pb^{2+}

1. Иодид калия, KI, осаждает **Pb²⁺** в виде малорастворимого желтого осадка **PbI₂**.



Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 2 капли раствора KI , перемешайте. Выпадет желтый осадок **PbI₂**.

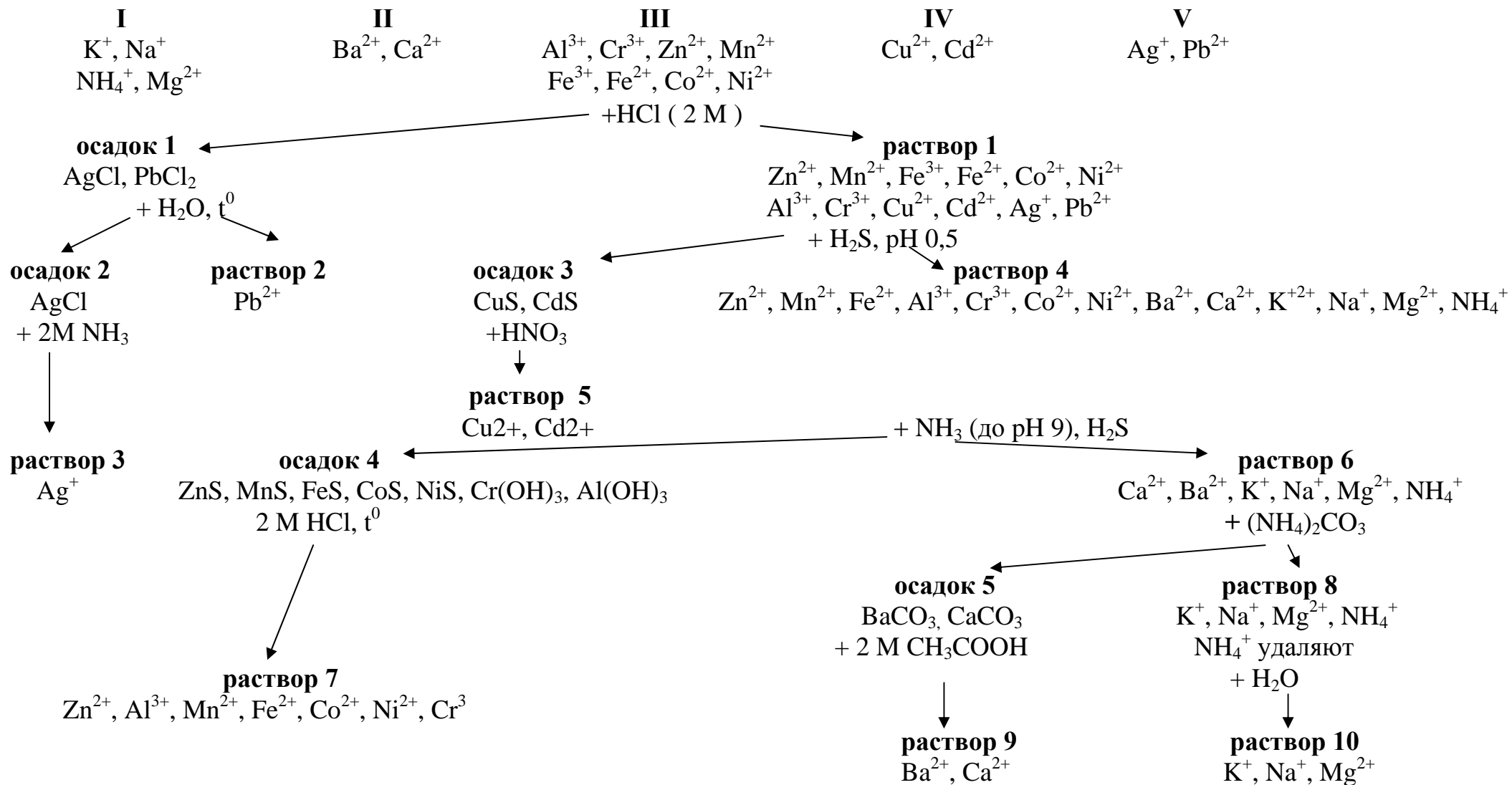
Дальше можно выполнить одну из самых красивых реакций – прибавьте к осадку несколько капель воды, 3 капли 2 М CH_3COOH и поставьте пробирку в нагретую водяную баню. Через некоторое время осадок растворится. Аккуратно охладите пробирку под струей водородной воды – выпадут блестящие золотистые кристаллы **PbI₂**, когда-то названные “золотым дождем”.

Отделение катионов V группы от катионов IV-I групп

От катионов IV – I групп катионы V группы отделяют, осаждая их в виде хлоридов с помощью HCl . В качестве осадителя нужно использовать 2 М HCl , потому что при более высокой концентрации Cl^- ион Pb^{2+} в основном останется в растворе в виде весьма устойчивого растворимого комплекса PbCl_4^{2-} .

Сероводородная схема разделения изученных катионов на аналитические группы

В заключение рассмотрим сероводородную схему деления изученных катионов на аналитические группы. Обратите внимание на то, что при разделении смеси катионов группы выделяются не согласно их номеру – первой выделяется V группа (осадок 1 – AgCl , PbCl_2), затем IV (осадок 3 – CuS , CdS) и так далее, пока в растворе не останется I группа катионов, не имеющая группового реагента.



Анионы классифицируют на 3 аналитические группы

I группа:	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и SO_3^{2-}	и Групповой реагент BaCl_2
II группа :	Cl^- , I^- и Br^-	Групповой реагент $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$
III группа :	NO_3^- , CH_3COO^- и NO_2^-	Группового реагента нет

BaCl_2 с анионами I группы образует неокрашенные малорастворимые соединения – BaSO_3 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSO_4 . Первые три из них легко растворяются в HCl и даже в CH_3COOH , поскольку образуются более слабые кислоты, чем HCl и CH_3COOH , а BaSO_4 не растворяется даже в HCl (H_2SO_4 – кислота сильная – особенно по первой стадии!).

CO_3^{2-} – ион

1. Минеральные кислоты и уксусная кислота, CH_3COOH , реагируют с CO_3^{2-} с выделением CO_2 .



где М – любой из изученных катионов. Мешает SO_3^{2-} , реагирующий аналогично, но его можно окислить с помощью H_2O_2 или KMnO_4 до SO_4^{2-} , который не мешает.

Выделение CO_2 легко обнаружить по помутнению капли $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Выполнение: в пробирку (рис.11 на с. 6) внесите 5 капель анализируемого раствора, 5 капель 2М CH_3COOH^* . На шарик повесьте маленькую капельку раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и аккуратно внесите трубочку с шариком в пробирку. Капля помутнеет из-за образования BaCO_3 .



PO_4^{3-} – ион

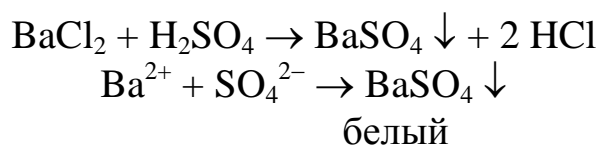
1. Молибденовая жидкость, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$, образует с PO_4^{3-} желтый осадок аммонийной соли молибдофосфорной гетерополикислоты $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$.

Выполнение: в пробирку внесите 1-2 капли раствора PO_4^{3-} , 3-5 капель реагента и поставьте в нагретую водяную баню. Через несколько минут выпадет желтый осадок.

* В присутствии SO_3^{2-} надо прибавить 5 капель раствора H_2O_2 .

SO_4^{2-} -ион

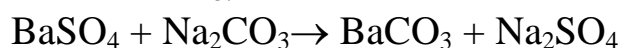
1. Хлорид бария, BaCl_2 , образует с ионом SO_4^{2-} белый осадок BaSO_4 , в отличие от BaCO_3 и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, нерастворимый в HCl .



Выполнение: в пробирку внесите 2 капли раствора Na_2SO_4 и 2 капли реагента. Выпадет белый осадок. Убедитесь, что он не растворяется в HCl .



На будущее! Если нужно растворить BaSO_4 , то поступают так. К осадку BaSO_4 прибавляют насыщенный раствор Na_2CO_3 , перемешивают, ставят в нагретую водяную баню на 1-2 мин. Центрифугируют, раствор сливают. К осадку прибавляют свежую порцию раствора Na_2CO_3 и далее поступают, как указано выше. После 3-5-кратной обработки свежими порциями Na_2CO_3 осадок BaSO_4 практически полностью превратится в BaCO_3 ,

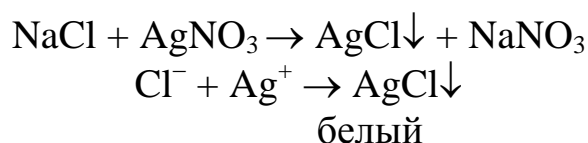


который можно растворить в HCl или в CH_3COOH .

AgNO_3 с анионами II группы образует малорастворимые соединения (смотри реакции обнаружения иона Ag^+) и с помощью AgNO_3 в присутствии HNO_3 Cl^- , I^- , Br^- можно отделить от анионов I группы, потому что их соединения с ионом Ag^+ растворяются в HNO_3 .

Cl^- -ион

1. Нитрат серебра, AgNO_3 , образует с Cl^- -ионом белый творожистый осадок AgCl

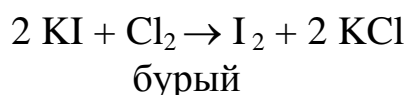


как и AgI и AgBr , нерастворимый в HNO_3 , но в отличие от них, легко растворяющийся в NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Выполнение: в пробирку внесите 2-3 капли NaCl , 2 капли AgNO_3 и встряхните. Моментально выпадет белый творожистый осадок.

I^- – ион

1. Хлорная вода (насыщенный водный раствор Cl_2) окисляет I^- до I_2

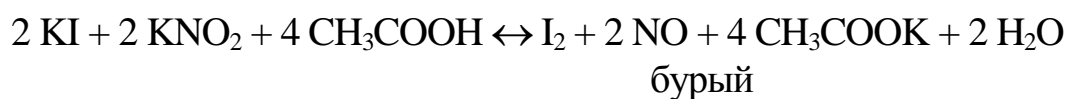


за протеканием реакции можно наблюдать по появлению бурой окраски раствора, но лучше добавить раствор крахмала. В присутствии I_2 крахмал посинеет.

Выполнение: внесите в пробирку 2-3 капли раствора KI , 2 капли 1 М H_2SO_4 , 1-2 капли хлорной воды и 1 каплю раствора крахмала. Появится синяя окраска.

Если хлорной воды в практикуме нет, можно выполнить следующую реакцию.

2. Нитрит калия (натрия), KNO_2 в кислой среде (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH) также окисляет I^- до I_2



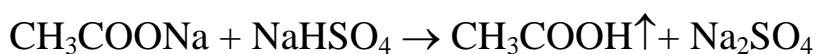
Выделяющийся I_2 можно проэкстрагировать бензолом C_6H_6 , слой которого окрасится в фиолетово-красный цвет.

Выполнение: а – в пробирку внесите 2-3 капли раствора KI , 1-2 капли 2 М CH_3COOH , 2-3 капли раствора KNO_3 и 3-5 капель бензола. Осторожно встряхните. В бензольном слое появится фиолетово-красная окраска.

б – на кусочек фильтровальной бумаги нанесите последовательно 1 каплю раствора крахмала, 1 каплю 2 М CH_3COOH , 1 каплю раствора KI и 1 каплю раствора KNO_2 . Появится синее пятно.

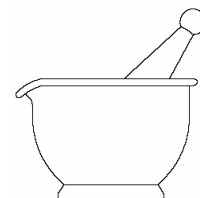
CH_3COO^- -ион

1. Гидросульфат калия (натрия), $KHSO_4$, реагирует с твердым CH_3COONa при растирании



с образованием более слабой, чем H_2SO_4 , и летучей CH_3COOH , чей знакомый запах уловить очень легко.

Выполнение: в маленькую ступочку (рис. 7 на с. 6) внесите шпателем немного твердого CH_3COONa и другим шпателем немного твердого $NaHSO_4$. Осторожно разотрите смесь пестиком. Появится запах “уксуса”.



NO_3^- - ион

1. Дифениламин, $(C_6H_5)_2NH$, реагируя с NO_3^- (и, к сожалению, с другими окислителями) окисляется до дифенилбензидина, имеющего интенсивную фиолетовую окраску.

Выполнение: на стеклянную пластинку осторожно поместите 1 каплю раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и 1-2 капли раствора KNO_3 . Появится фиолетовое пятно.

Схема анализа индивидуального соединения катиона I-V группы (контрольная работа)

Соединение может содержать любой из указанных

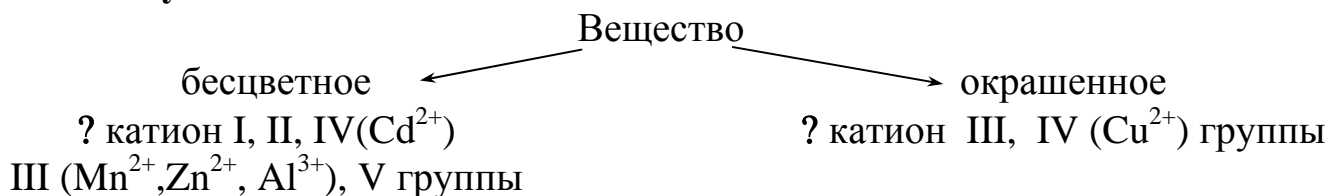
катионов

I группа $K^+ Na^+$ $NH_4^+ Mg^{2+}$	II группа $Ba^{2+} Ca^{2+}$	III группа $Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} Fe^{2+}$ $Mn^{2+} Zn^{2+} Co^{2+}$ Ni^{2+}	IV группа $Cu^{2+} Cd^{2+}$	V группа $Ag^+ Pb^{2+}$
---	---------------------------------------	--	---------------------------------------	-----------------------------------

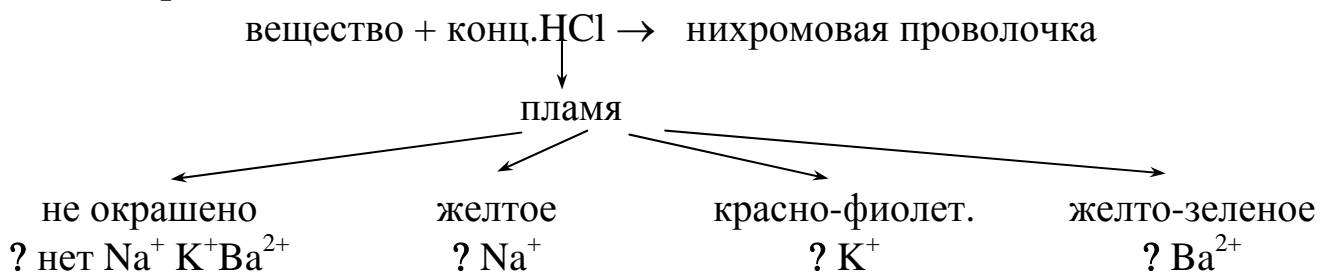
и анионов



1. Визуальное наблюдение



2. Окрашивание пламени



3. Обнаружение CO_3^{2-} .

Вещество (на кончике шпателя)

↓

пробирка с трубочкой – на шарике капля $Ba(OH)_2$
+ 2 M HCl
? помутнел $Ba(OH)_2$

4. Обнаружение CH_3COO^-

Вещество (на кончике шпателя) → ступочку
+ твердый $NaHSO_4$, растереть пестиком
? есть запах CH_3COOH

5. Растворение анализируемого вещества – небольшие порции вещества растворите при нагревании на водяной бане последовательно в

• H_2O

Если вещество растворилось, полезно:

– оценить рН с помощью универсальной индикаторной бумажки и сравнить с результатом обнаружения CO_3^{2-}

– по окраске раствора сделать предположение о возможном катионе

в H_2O растворяются

- ✓ хлориды всех изученных катионов, кроме Ag^+ и Pb^{2+}
- ✓ сульфаты Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , III и IV групп
- ✓ ацетаты всех изученных катионов
- ✓ нитраты всех изученных катионов
- ✓ фосфаты Na^+ , K^+ , NH_4^+
- ✓ карбонаты Na^+ , K^+ , NH_4^+

•• 2 М CH_3COOH

в CH_3COOH растворяются

- карбонаты Mg , Ca , Ba , Co , Ni , Zn , Mn , Cu , Cd – должен $\uparrow\text{CO}_2$
- фосфаты Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

••• 2 М HCl

в HCl растворяются

- фосфаты Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

6. Обнаружение аниона в водном растворе

– с помощью групповых реагентов (BaCl_2 для I группы- и $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ - для II группы) в отдельных порциях водного раствора найдите, есть ли анион I или II группы и согласуйте результат с предварительными наблюдениями

– при отрицательном результате предыдущего пункта выполните реакцию обнаружения NO_3^- -иона дифениламином

7. Обнаружение катиона в водном растворе с помощью группового реагента

– с помощью групповых реагентов (HCl , Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) в отдельных порциях раствора найдите, катион какой группы (V–I) присутствует. Выполните реакцию обнаружения катиона и согласуйте полученный результат с предварительными наблюдениями.

Пример выполнения анализа индивидуального соединения и записи результатов в лабораторном журнале приведен ниже.

Результаты анализа индивидуального соединения катиона I-V группы

Визуальное наблюдение – бесцветное кристаллическое вещество.

Предварительные выводы – это не соединение Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} .

Исследуемый объект	Реагент	Наблюдения	Выводы
Исходное вещество	конц. HCl, пламя	интенсивная желтая окраска (индиговая призма – пламя не окрашено)	? Na^+ нет K^+
Исходное в-во	H_2O , t^0	растворилось,	p-p 1
P-p 1	(ун. индикатор)	pH ~ 7	нет CO_3^{2-} , PO_4^{3-}
P-p 1	BaCl_2	осадка нет	нет SO_4^{2-}
P-p 1	HNO_3 , AgNO_3	белый осадок	есть Cl^-
Это может быть хлорид катиона I или II группы и менее вероятно – Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , так как pH водного раствора ~ 7.			
P-p 1	Na_2S	нет ни желтого, ни белого осадка	нет Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}
P-p 1	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ NH_3 , NH_4Cl	белого осадка нет	нет II группы катионов
P-p 1	уранилацетат (микроскоп)	тетаэдры, октаэдры	есть Na^+

Поверочные реакции на ионы K^+ и NH_4^+ можно не проводить, так как последний результат согласуется с предварительными наблюдениями – пламя окрашивается в интенсивно желтый цвет (через индиговую призму краснофиолетовая окраска K^+ не наблюдается), pH водного раствора ~ 7 (для водного раствора NH_4Cl pH < 7).



Выводы – исследуемое вещество NaCl.

Алексеев В.Н. Качественный химический полумикроанализ. М.: Химия. 1973.

Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия. 2001.

рекомендуемая для углубленного изучения материала

Методы обнаружения и разделения элементов (практическое пособие). Под ред. И.П. Алимарина. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1984.

Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2003.

Содержание

Введение	3
Правила работы в химической лаборатории	5
Посуда для качественного химического анализа	6
Способы и техника выполнения реакций обнаружения ионов	7
Лабораторный журнал	8
Реакции обнаружения катионов I группы	8
Реакции обнаружения катионов II группы	13
Отделение катионов II группы от катионов I групп- пы.....	15
Реакции обнаружения катионов III группы	15
Отделение катионов III группы от катионов II – I групп	21
Реакции обнаружения катионов IV группы	21
Отделение катионов IV группы от катионов III – I групп	23
Реакции обнаружения катионов V группы	23
Отделение катионов V группы от катионов IV – I групп	24
Сероводородная схема деления катионов на аналитические группы.....	25
Реакции обнаружения анионов	26
Схема анализа индивидуального соединения катиона I – V группы ...	29
Результаты анализа индивидуального соединения катиона I-V группы.....	31
Литература	46