

ВВЕДЕНИЕ

Химический анализ, одной из задач которого является идентификация и определение веществ, состоит из двух разделов – качественного и количественного анализа. Задачей *качественного химического анализа* является идентификация компонентов и установление качественного состава индивидуальных веществ и их смесей. *Количественный анализ* – раздел аналитической химии, в задачу которого входит определение содержания одного или нескольких компонентов в анализируемом объекте, обнаруженных в нём при выполнении *качественного анализа*. Данное методическое пособие посвящено основам качественного химического анализа и главам количественного химического анализа. Пособие подготовлено с использованием материалов учебников и пособий [1-3] и составлено в соответствии с программой дисциплины «Аналитическая химия» для учащихся химического класса СУНЦ МГУ.

Автор выражает глубокую признательность профессору Т.Н. Шеховцовой за ценные советы и замечания.

Все замечания и пожелания учащихся и преподавателей будут приняты автором с глубокой благодарностью.

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Перед началом работы в химической лаборатории необходимо пройти инструктаж и строго соблюдать все правила техники безопасности.

- ✓ Работать в химической лаборатории необходимо в халате. После работы необходимо мыть руки.
- ✓ Прежде чем приступить к работе, необходимо внимательно прочитать и продумать её содержание. При выполнении лабораторных работ нужно строго придерживаться указанной методики. Следует заранее подготовить всё необходимое для работы.
- ✓ Работу с концентрированными кислотами и щелочами, аммиаком, вредными веществами следует проводить в вытяжном шкафу. Наливать любые растворы кислот и щелочей в пробирку необходимо на расстоянии от себя, не допуская попадания агрессивных веществ на одежду, лицо и руки.
- ✓ С реактивами в целом нужно обращаться аккуратно. Категорически запрещено выносить реактивы за пределы лаборатории.
- ✓ Нельзя наклоняться над сосудом с кипящими жидкостями. Нагреваемую пробирку следует держать горлышком в сторону от себя и соседа, во избежание выброса жидкости прогревать всё содержимое пробирки. В случае необходимости, нюхать вещества нужно, не вдыхая пары полной грудью, а направляя к себе плавным движением ладони.
- ✓ В лаборатории не должно быть неподписанных колб и любых других сосудов с твёрдыми веществами или растворами. Нельзя использовать для эксперимента вещества из склянок и банок без этикеток и с неразборчивыми подписями. Сухие вещества необходимо отбирать чистым стеклянным шпателем, жидкие реактивы – капельницей.
- ✓ Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус, смешивать их по своему усмотрению. Запрещается избыток взятых реактивов сливать обратно в склянку.
- ✓ В лаборатории следует соблюдать тишину. Категорически запрещается принимать в лаборатории пищу.

- ✓ Следует осторожно обращаться с нагревательными и газовыми приборами, следить за их сохранностью. Запрещается работать с легковоспламеняющимися веществами вблизи огня.
- ✓ Необходимо тотчас убирать всё пролитое, разбитое и просыпанное на столах и на полу. Если кислоту пролили на пол, следует это место засыпать песком, собрать его и вынести, затем вымыть этот участок пола раствором соды.
- ✓ На рабочем месте следует соблюдать чистоту и аккуратность. После окончания работы необходимо привести рабочее место в порядок и сдать дежурному. Работать нужно только на своём месте.
- ✓ О нестандартных ситуациях следует немедленно сообщать преподавателю и лаборанту.
- ✓ Необходимо знать, где находится аптечка.

Над каждым лабораторным столом на полках стоят стандартные наборы баночек с пипетками, содержащие растворы солей изучаемых катионов и анионов, а также баночки с необходимыми для работы твёрдыми реактивами. Все ёмкости с реактивами пронумерованы (вверху – номер склянки, внизу – стола). После отбора необходимого реактива из баночек, их нужно закрыть и сразу поставить на место в соответствии с номером.

На каждом лабораторном столе стоят ящики с одинаковым набором растворов наиболее часто используемых для качественного анализа реагентов в специальных небольших склянках с пипетками. На ящиках сбоку есть список реагентов с указанием места их нахождения в этом ящике. Раствор реагента из склянки необходимо отбирать пипеткой, не вынимая саму склянку из ящика. При перенесении раствора в пробирку во избежание загрязнения раствора в склянке нельзя касаться пипеткой стенок пробирки и, тем более, уже имеющихся в ней растворов.

Если какого-то реагента (из указанных в списке) в ящике нет, нужно обратиться к лаборанту.

Некоторые реактивы находятся в вытяжных шкафах (концентрированные кислоты и щёлочи, аммиак, вредные вещества, некоторые органические реагенты). Работать с ними необходимо под тягой.

Каждый, работающий в практикуме, получает набор посуды для проведения качественного и количественного анализа. Посуду следует держать в чистоте. В конце занятия её нужно тщательно вымыть водопроводной водой, ополоснуть дистиллированной водой и только после этого поставить в указанный лаборантом шкаф. На штатив пробирок

для качественного анализа нужно наклеить бумажку с чётко написанной фамилией работающего с ним учащегося. Для маркировки мерных колб для количественного анализа в лабораториях есть специальные ярлычки, одевающиеся на горло колбы. На них следует чётко писать фамилию учащегося и формулу вещества, налитого в колбу.

Каждый работающий в практикуме должен иметь лабораторный журнал. Журнал должен быть подписан. Категорически запрещено вести записи, даже черновые, на отдельных листочках. Результаты выполнения работ в практикуме необходимо записывать **только** в лабораторный журнал **сразу же** после выполнения опыта. Все методики выполнения работ, а также таблицы, необходимо записывать в журнал заранее дома при подготовке к практикуму, оставляя необходимое место для занесения результатов, полученных в ходе работы. Оформление практических работ в лабораторном журнале оценивается отдельной оценкой.

Все записи по качественным реакциям в лабораторном журнале представляют в виде таблицы. В таблице обязательно указывают название и формулу реагента, записывают уравнения протекающих реакций. В графе "Методика, уравнение реакции", помимо уравнения реакции, указывают способ выполнения реакции (см. выше), условия (рН, температура) и мешающие ионы (если это указывается в методике). Все графы в таблице, кроме графы "Наблюдения" нужно заполнять дома заранее. Пример записи приведен ниже.

Аналитические реакции катионов I группы

Ион	Реагент	Методика, уравнение реакции	Наблюдения
K^+	Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$	Пробирка, 5 капель раствора KCl , 5 капель раствора реагента, потереть стенки пробирки стеклянной палочкой с тупым кончиком. $KHC_4H_4O_6$. Условия: Нейтральная или слабокислая (рН 4–5) среда, комнатная температура, отсутствие иона NH_4^+ . $K^+ + NaHC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow + Na^+$	Образуется белый кристаллический осадок

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для установления качественного состава индивидуальных веществ и их смесей используют специальные аналитические реагенты и реакции. Химические реакции, при проведении которых наблюдается *аналитический эффект* (характерный запах, выделение газа, изменение окраски раствора, выпадение или растворение осадка, образование кристаллов характерной формы и т.д.), называют *аналитическими химическими реакциями*. Аналитическая реакция должна протекать достаточно быстро и практически необратимо. Реактивы, применяемые для проведения аналитической реакции, называют *аналитическими реагентами* (таблица 1), они могут быть неорганическими или органическими соединениями.

Таблица 1. Реагенты в качественном анализе

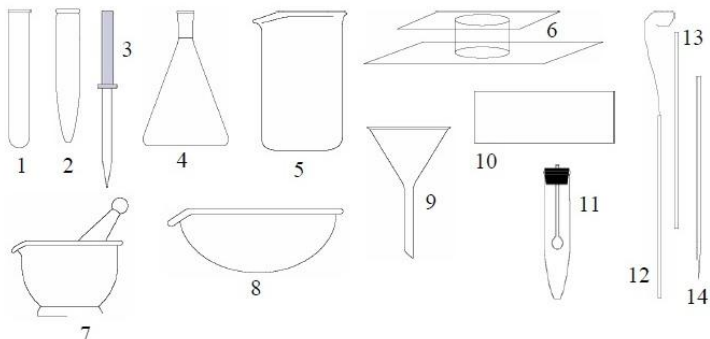
Тип реагента	Описание	Пример
Специфические	Аналитические реагенты, взаимодействующие только с конкретным веществом	Крахмал (I_2)
Селективные	Аналитические реагенты, взаимодействующие с ограниченным числом компонентов (как правило, до 5)	Диметилглиоксим (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+})
Групповые	Аналитические реагенты, служащие для выделения из сложной смеси веществ определённых аналитических групп	Раствор $(NH_4)_2CO_3$

Качественный химический анализ делится на *дробный* и *систематический*. В основе *дробного анализа* лежит обнаружение ионов или веществ в анализируемой пробе с помощью специфических реагентов в присутствии всех компонентов пробы или с помощью селективных реагентов при условии устранения мешающего влияния сопутствующих компонентов. Устранить мешающее влияние компонентов можно при помощи приёмов маскирования (изменение pH раствора, осаждение мешающих компонентов, перевод их в более устойчивые комплексные соединения и т.п.). К сожалению, специфических реагентов (и, соответственно, специфических реакций),

не так много. Обычно несколько ионов, а не один, взаимодействуют с аналитическим реагентом, давая различные продукты реакций, мешающие однозначной идентификации каждого иона в отдельности, что затрудняет проведение дробного анализа. Поэтому широко используют групповые реагенты, позволяющие разделить ионы на аналитические группы (*систематический анализ*). При систематическом анализе катионов сначала, используя групповые реагенты, из смеси выделяют группы катионов, а потом внутри каждой группы с помощью тех или иных реакций разделяют и обнаруживают индивидуальные катионы. Разделение проводят в определённой последовательности на основе сходства аналитических свойств компонентов смеси. В аналитической химии приняты несколько классификаций катионов по группам, но наиболее распространены три из них: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная (или фосфатно-аммиачная) и кислотнo-основная. В этом пособии мы рассмотрим сероводородную классификацию катионов. Подробнее остановимся на ней позднее.

Посуда для качественного химического анализа

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



1. пробирки для выполнения реакций в растворах;
2. центрифужные пробирки (пробирки для отделения осадка от раствора центрифугированием);
3. пипетка для отбора и перенесения части раствора;
4. колбочка для растворов;
5. стаканчик для твёрдых веществ;
6. устройство для обнаружения иона аммония (так называемая "газовая камера"), состоящее из двух стёклышек и небольшого стеклянного цилиндра;
7. ступка для растирания и измельчения твёрдых веществ (в наборе не выдаётся, нужно спрашивать у лаборанта);
8. фарфоровая чашечка для выпаривания раствора;
9. воронка для фильтрования раствора;
10. предметные стёкла для микрокристаллоскопических реакций
11. пробочка с газоотводной трубкой (для сбора устройства для проведения реакций с выделением газа);
12. нихромовая проволока для выполнения пирохимических реакций;
13. стеклянные палочки с тупым кончиком (для перемешивания растворов)

14. с острым кончиком (для проведения микрокристаллоскопических реакций);
15. стеклянный капилляр.

Большая часть из выше перечисленного выдаётся каждому учащемуся в наборе для качественного анализа. В лаборатории также есть необходимые для работы:

- водяная баня для нагревания растворов в пробирках;
- песочная баня для выпаривания растворов в фарфоровой чашечке;
- центрифуга для отделения осадка от раствора;
- микроскоп для рассматривания кристаллов;
- УФ-лампа для наблюдения люминесценции;
- горелка Бунзена для выполнения реакций окрашивания пламени.

Способы и техника выполнения основных операций в качественном анализе

Все реакции в аналитической химии выполняют в химически чистой посуде.

Пробирочные реакции выполняют в полумикропробирках, предназначенных для анализа растворов объемом от 0,01 до 10 мл (далее будем называть их "пробирки"). В пробирку помещают 2-3 капли анализируемого раствора, создают условия, рекомендуемые в методике, добавляют 2-3 капли реагента, перемешивают, и через 1-2 минуты наблюдают аналитический эффект.

Микрориспаллоскопические реакции проводят на чистых сухих предметных стёклах. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, *рядом* помещают каплю реагента и соединяют их стеклянной палочкой. При этом размер капель должен быть небольшим (около 5-10 мм в диаметре). Через 1-2 минуты наблюдают под микроскопом характерную форму и цвет кристаллов. **Обратите внимание:** в первую очередь кристаллы образуются на периферии, где растворитель испаряется в большей степени.

Капельные реакции проводят на фильтровальной бумаге, на которую капилляром наносят анализируемое вещество, а затем в центр пятна другим капилляром наносят реактив. Каждую последующую каплю реактива добавляют только после подсушивания на воздухе, при этом диаметр пятен не должен превышать 5 мм. Если *результат сомнителен, выполняют контрольный опыт:* на другой полоске фильтровальной бумаги в центр пятна реагента вместо анализируемого раствора вносят каплю дистиллированной воды и сравнивают с ранее полученным результатом.

Реакции экстракции проводят в пробирках с притёртой пробкой. К анализируемому веществу добавляют все необходимые реагенты согласно методике и 5-20 капель органического растворителя (оптимальное соотношение объёмов водной и органической фаз 1:3). Пробирку закрывают пробкой и смесь тщательно встряхивают (1-2 минуты). После расслаивания наблюдают характерную окраску органического слоя растворителя. При необходимости слои можно разделить, аккуратно перелив верхний слой в другую пробирку.

Люминесцентные реакции, как правило, выполняют в виде капельных реакций. Наносят все необходимые реагенты на фильтровальную бумагу, подсушивают пятно на воздухе и наблюдают свечение в УФ-свете. При этом проведение контрольного опыта обязательно.

Реакции окрашивания пламени (пирохимические реакции) проводят в пламени горелки. Предварительно нихромовую проволочку тщательно очищают: смачивают её HCl (1:1), вносят в пламя горелки и прокалывают до исчезновения окраски. Затем на проволочке закрепляют кусочек фильтровальной бумаги, пропитанной анализируемым раствором, или наносят на нее твёрдое вещество, смоченное в HCl , и вносят в пламя горелки. В присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов пламя приобретает характерную окраску. **Не забудьте:** горячая зона пламени находится в верхнем конусе.

Обсудим подробнее технику выполнения основных операций в качественном анализе.

Нагревание небольших объемов растворов в пробирках проводят на водяной бане (заполненной *дистиллированной* водой). Если необходимо нагреть большие объёмы растворов, то нагревание проводят в стакане или колбе на асбестовой сетке над газовой горелкой.

Упаривание растворов проводят в фарфоровых чашках на песочной бане под тягой. При этом растворение сухого остатка во избежание разбрызгивания следует проводить только после охлаждения чашки.

Осаждение проводят в центрифужных микропробирках. Для этого к нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют по каплям необходимое количество осадителя, предварительно создав условия, предусмотренные методикой. Содержимое пробирки тщательно перемешивают стеклянной палочкой. После центрифугирования необходимо проверить полноту осаждения. Для этого к прозрачному раствору добавляют каплю осадителя. Если раствор остался прозрачным, то осаждение прошло полностью. В противном случае операцию осаждения повторяют. Прозрачный раствор над осадком аккуратно сливают в чистую пробирку.

Растворение осадка проводят, добавляя к нему по каплям кислоту, щёлочь, раствор аммиака и т.д. (согласно методике).

Контрольные опыты выполняют, используя все те же реагенты в тех же условиях, что и в основном опыте, но в отсутствие

определяемого иона. В случае возникновения сомнений, полезно может быть так же провести контрольные опыты, используя:

– все те же реагенты в тех же условиях, которые применяют для определяемого иона (включая непосредственно раствор определяемого иона),

– все те же реагенты в тех же условиях, которые применяют для определяемого иона, с добавлением возможных мешающих ионов.

Контрольные опыты проводят только в сомнительных случаях, параллельно с основным опытом, и сравнивают полученные результаты.

Сероводородная аналитическая классификация катионов по группам базируется на использовании в качестве аналитических четырёх групповых реагентов: раствора соляной кислоты HCl , раствора сероводорода H_2S , раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Согласно сероводородной классификации, катионы делят на 5 аналитических групп (табл. 2), в зависимости от растворимости их хлоридов, сульфидов и карбонатов. В рамках нашего курса мы будем изучать только реакции выделенных катионов.

Таблица 2. Сероводородная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Нет
II	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере ($\text{pH} \approx 9,2$) (осаждают карбонаты этих катионов)
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ($\text{pH} = 7 - 9$) (осаждают гидроксиды Al^{3+} и Cr^{3+} и сульфиды остальных катионов)
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} (I подгруппа)* Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , Sb^{3+} , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} (II подгруппа)**	Раствор H_2S при $\text{pH} = 0,5$ (HCl) (осаждают сульфиды этих катионов)
V	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Раствор HCl (осаждают хлориды этих катионов)

* Сульфиды этих катионов не растворяются в растворе сульфида натрия Na_2S и в растворе полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$

** Сульфиды этих катионов растворяются в растворе сульфида натрия или в растворе полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$

Аналитические реакции обнаружения катионов

Первая аналитическая группа катионов.

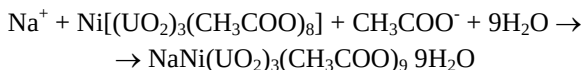
К катионам I группы относят катионы щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) и NH_4^+ . Для удобства анализа к первой группе относят также Mg^{2+} . Для катионов первой группы характерно образование соединений с ионной связью, хорошо растворимых в воде. Поэтому эта группа не имеет группового реагента, эти катионы следует обнаруживать в растворе при помощи дробных реакций.

Ион Li^+ .

1. Окрашивание пламени газовой горелки. На кончике нихромовой проволоки внести в пламя газовой горелки раствор летучей соли лития ($LiCl$ или $LiNO_3$). Пламя окрашивается в **карминово-красный** цвет.

Ион Na^+ .

1. Никельуранилацетат, $Ni[(UO_2)_3(CH_3COO)_8]$. На предметное стекло поместить 1 каплю раствора $NaCl$, 1 каплю реагента, соединить их палочкой с оттянутым кончиком и через 1-2 минуты рассмотреть под микроскопом края капли. Или: на предметное стекло нанести каплю раствора $NaCl$, упарить до начала образования белой каёмки по краям капли (но не полностью!) и прибавить каплю никельуранилацетата.

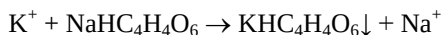


Через 2-3 минуты наблюдают в микроскоп образование **жёлтых октаэдров и тетраэдров**.

2. Окрашивание пламени газовой горелки. На кончике нихромовой проволоки внести в пламя газовой горелки раствор летучей соли натрия (например, $NaCl$). Пламя окрашивается в **жёлтый** цвет.

Ион K^+ .

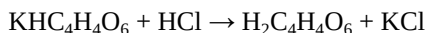
1. Гидротартрат натрия, $NaHC_4H_4O_6$. В пробирку внести 5 капель раствора KCl , 5 капель раствора реагента, потереть стенки пробирки стеклянной палочкой с тупым кончиком (для ускорения реакции). Образуется **белый кристаллический осадок** $KHC_4H_4O_6$. *Условия обнаружения иона K^+ :* нейтральная или слабोकислая (pH 4-5) среда, комнатная температура, отсутствие иона NH_4^+ .



Разделить содержимое пробирки на 4 части (для перенесения раствора в чистые пробирки использовать капилляр). К содержимому отдельных пробирок добавить:

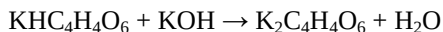
– 5 капель воды и нагреть на водяной бане. Осадок растворяется (растворимость большинства веществ с повышением температуры увеличивается).

– 5 капель 2 М HCl . Осадок растворяется, так как из-за образования более слабой кислоты равновесие осадок-раствор сдвигается вправо.



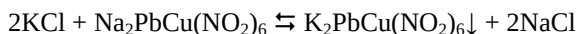
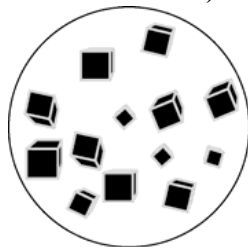
– 5 капель 2 М CH_3COOH . Осадок не растворяется (уксусная кислота более слабая, чем винная).

– 5 капель 2 М KOH . Осадок растворяется (в результате реакции образуется слабый электролит – вода, и равновесие осадок $\rightleftharpoons$ раствор смещается вправо).



2. “Тройной нитрит”, $Na_2PbCu(NO_2)_6$ (“Реактив на калий”).

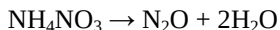
На предметное стекло поместить 1 каплю раствора KCl , на некотором расстоянии от нее 1 каплю раствора NH_4Cl , подсушить на воздухе. К обеим каплям прибавить по 1 капле реагента (реагент – ярко-зелёный). Для ускорения реакции можно добавить несколько кристалликов твердого $NaNO_2$. Образуются **чёрные кубические кристаллы**.



Обратите внимание, что образующиеся кристаллы в случае ионов калия и аммония **идентичны!** *Условие 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. Для этого 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 :



Необходимо проверить полноту протекания реакции. Для этого полученный сухой остаток растворяют в небольшом количестве воды, отбирают каплю полученного раствора и выполняют реакцию обнаружения иона аммония с помощью реактива Несслера (методику выполнения этой реакции смотрите ниже). Если реакция положительная (ион аммония удалён не до конца), то раствор в чашечке снова выпаривают досуха, обрабатывают сухой остаток HNO_3 и вновь проверяют полноту удаления NH_4^+ .

3. Реакция окрашивания пламени. Чистую нихромовую проволочку смочить раствором KCl и внести в пламя горелки. Пламя окрашивается в **фиолетовый** цвет. Мешает присутствие даже малейших следов катионов натрия (примесь в реактивах). Но если рассматривать окраску пламени через индиговую призму (темно-синее стекло) или раствор индиго, которые поглощают жёлтые лучи, то Na^+ не мешает.

Ион NH_4^+ .

1. Раствор щёлочи NaOH . Соли аммония в растворах щелочей разлагаются с выделением газообразного аммиака.

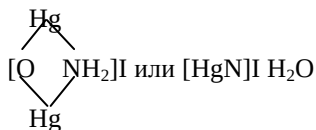


Выделяющийся газообразный аммиак обнаруживают с помощью влажной лакмусовой бумаги (синее в парах аммиака). Реакция высокочувствительна и относится к **специфическим**.

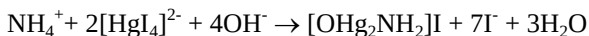
Выполнение (реакция в "газовой камере"): на предметное стекло поставить небольшой стеклянный цилиндр (входит в наборы для качественного анализа), внести туда 2 капли раствора NH_4Cl , 2 капли 2 М раствора NaOH и накрыть маленьким кусочком стекла с прикрепленной к нему смоченной водой красной лакмусовой бумажкой. Лакмус в красный цвет окрашен в кислой среде. При выделении аммиака среда станет щелочной и на бумажке **появится синее пятно**

(следует избегать попадания на индикаторную бумагу капелек щелочного раствора).

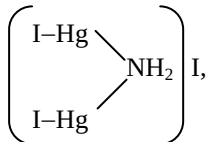
2. Реактив Несслера (смесь тетраиодомеркурата (II) калия $K_2[HgI_4]$ с KOH), образует с ионом аммония **аморфный красно-бурый осадок** (если NH_4^+ мало, осадок желтый). Чаще всего состав этого осадка описывают формулами



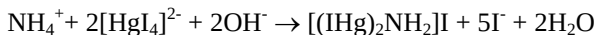
Реакцию можно представить схемой:



Иногда осадку приписывают состав:



а реакции его образования – схему:

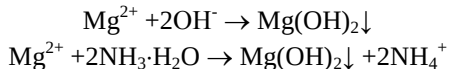


Мешают катионы, образующие окрашенные осадки со щелочами (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.).

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

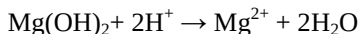
Ион Mg^{2+}

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



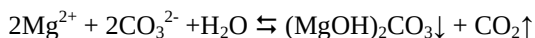
При реакции с аммиаком катионы магния не полностью осаждаются в виде $Mg(OH)_2$, так как гидроксид магния частично растворяется в растворах солей аммония (особенно в концентрированных) вследствие смещения последнего равновесия влево при увеличении концентрации катионов аммония.

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

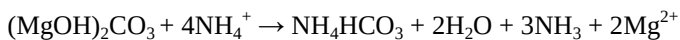


Выполнение: в 3 пробирки внести по 5-6 капель раствора соли магния. В одну прибавить 2 капли 2М NH_3 , во вторую – 4 капли 2 М NH_4Cl и 2 капли 2 М NH_3 , в третью – несколько капель раствора NaOH . *Обратите внимание:* в присутствии NH_4Cl осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не выпадает.

2. Карбонат натрия, Na_2CO_3 , и другие растворимые карбонаты образуют с ионом Mg^{2+} **белый аморфный осадок** основного карбоната ($\text{MgOH})_2\text{CO}_3$:

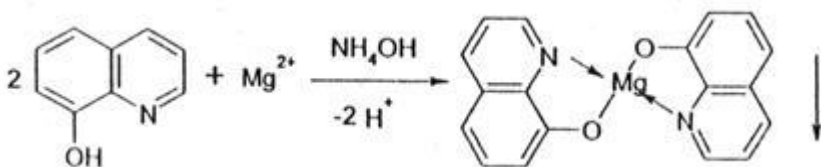


Осадок растворяется в NH_4Cl :



Выполнение: в 2 пробирки внести по 2 капли раствора MgCl_2 , в одну прибавить 2 капли 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, в другую – 5 капель 2 М NH_4Cl и 2 капли 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. *Обратите внимание:* в присутствии NH_4Cl осадок не выпадает.

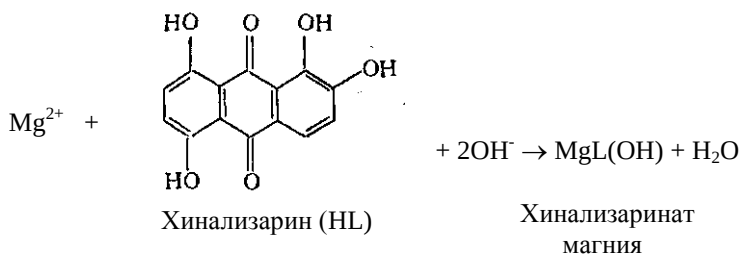
3. 8-гидроксихинолин. Катионы магния образуют с 8-гидроксихинолином в аммиачной среде при $\text{pH} \approx 8-13$ (лучше – при нагревании) **жёлто-зелёный кристаллический осадок** гидроксидата магния:



Осадок гидроксидата магния растворим в минеральных кислотах и в уксусной кислоте. Мешают катионы, образующие комплексы с 8-гидроксихинолином (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и др.).

Выполнение: в пробирку внести 2–3 капли раствора хлорида магния, 2 капли раствора аммиака и прибавить по каплям раствор хлорида аммония до растворения первоначально выпавшего белого осадка гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. К раствору прибавить по каплям раствор 8-гидроксихинолина до выпадения жёлто-зелёного осадка.

4. Хинализарин. Катионы магния при взаимодействии с хинализарином в щелочной среде образуют **синий осадок** комплексного соединения – хинализарината магния состава $\text{MgL}(\text{OH})$, где HL – условное обозначение молекулы хинализарина:



Строение комплекса точно неизвестно. Раствор самого реагента в щелочной среде имеет фиолетовую окраску. При небольшой концентрации ионов магния в растворе осадок не выпадает, а раствор окрашивается в васильково-синий цвет. **Важно:** необходимо проводить контрольный опыт! Качественную реакцию на ионы магния с хинализарином в сложных смесях следует проводить только после отделения всех элементов, которые могут образовывать гидроксиды.

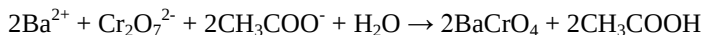
Выполнение: в пробирку внести 3–4 капли раствора хлорида магния, 2–3 капли спиртового раствора хинализарина и 2–3 капли раствора NaOH. Выпадает синий осадок хинализарината магния, а раствор окрашивается в васильково-синий цвет.

Вторая аналитическая группа катионов.

Во II аналитическую группу входят катионы щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). 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 разделить катионы I и II групп (см. ниже).

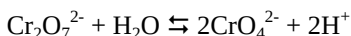
Ион Ba^{2+} .

1. Дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии ацетат-ионов образует с ионом Ba^{2+} **желтый осадок** BaCrO_4 :



В растворе бихромата калия существуют как ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, так и CrO_4^{2-} . Образование хромата бария BaCrO_4 , а не дихромата BaCr_2O_7 , в этой реакции связано с тем, что растворимость первого в воде гораздо ниже, чем второго.

В водных растворах дихроматов устанавливается равновесие:

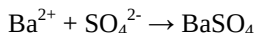


В присутствии катионов Ba^{2+} в результате выпадения осадка BaCrO_4 , это равновесие смещается вправо и в растворе накапливаются ионы водорода. А это, в свою очередь, препятствует более глубокому смещению равновесия. Поэтому для нейтрализации ионов водорода в раствор вводят ацетат-ионы, в результате чего образуется слабая уксусная кислота, равновесие смещается в сторону образования хромат-ионов, и полнота осаждения хромата бария возрастает. Смесь ацетат-ионов и уксусной кислоты образует буферный раствор, поддерживающий постоянное значение $\text{pH} \approx 4.75$.

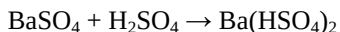
Выполнение: в пробирку внести по 5 капель раствора BaCl_2 , раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и раствора CH_3COONa . Выпадет желтый кристаллический осадок. Если реакция не идёт, то можно нагреть пробирку на водяной бане.

Хромат бария образуется также при взаимодействии катионов бария Ba^{2+} с хромат-ионами, однако при реакции с дихромат-ионами в присутствии ацетат-ионов катионы бария осаждаются практически количественно.

2. Серная кислота, H_2SO_4 , образует с ионами Ba^{2+} **белый кристаллический осадок** сульфата бария BaSO_4 :



Осадок сульфата бария нерастворим в щелочах и кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты, в которой он заметно растворяется с образованием гидросульфата бария $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$:



При нагревании с растворами карбоната натрия, сульфат бария превращается в малорастворимый в воде карбонат бария BaCO_3 , который растворяется в кислотах.

Выполнение: в пробирку внести 2–3 капли раствора BaCl_2 и прибавить по каплям раствор H_2SO_4 . Выпадет белый мелкокристаллический осадок.

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!).

Выполнение: в 2 пробирки внести по 2 капли раствора BaCl_2 , в одну прибавить 2 капли 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, в другую – 5 капель 2 М NH_4Cl и 2 капли 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. *Обратите внимание:* осадок выпадает в обеих пробирках.

4. Реакция окрашивания пламени. Чистую нихромовую проволочку смачивают раствором BaCl_2 и вносят в пламя горелки. Пламя окрашивается в **жёлто-зелёный** цвет.

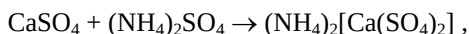
Ион Ca^{2+} .

1. Серная кислота, H_2SO_4 , образует с ионами Ca^{2+} **белые игольчатые кристаллы** гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Обратите внимание: Форма кристаллов зависит от скорости кристаллизации. Для получения игольчатых кристаллов, она должна проходить медленно. Не следует её ускорять! Определению мешает ион Ba^{2+} .

Осадок сульфата кальция нерастворим в кислотах и щелочах, но растворяется в насыщенном водном растворе сульфата аммония с образованием комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$:



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

При нагревании с растворимыми карбонатами белый осадок сульфата кальция переходит в белый осадок карбоната кальция, который растворим в кислотах. Это используют для отделения катионов кальция (вместе с катионами стронция и бария) от других катионов и перевода их в раствор.

Выполнение: каплю раствора хлорида кальция CaCl_2 нанести на предметное стекло, рядом – каплю раствора серной кислоты H_2SO_4 (1:4), соединить палочкой с оттянутым кончиком и через некоторое время наблюдать под микроскопом образовавшиеся кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде красивых игольчатых сросшихся пучков или звёздочек.



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

Выполнение: в 2 пробирки внести по 2 капли раствора CaCl_2 , в одну прибавить 2 капли 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, в другую – 5 капель 2 М NH_4Cl и 2 капли 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. *Обратите внимание:* осадок выпадает в обеих пробирках.

3. Реакция окрашивания пламени. Чистую нихромовую проволочку смочить раствором CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и внести в пламя горелки. Пламя окрашивается в **кирпично-красный** цвет.

Отделение катионов II группы от катионов I группы

Катионы II группы 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 (подробнее об этом писали 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 следующие катионы металлов: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . В водных растворах катионы III группы существуют в виде аквакомплексов $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m^{n+}$. 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.

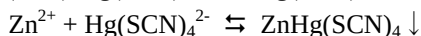
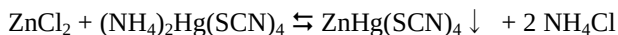
Катионы III группы образуют малорастворимые в воде карбонаты, гидроксиды и сульфиды. Для сероводородной схемы разделения катионов на аналитические группы из них наиболее важны сульфиды. Их осаждают либо с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, либо газообразным H_2S в слабо щелочной среде.

Сульфиды почти всех катионов III группы окрашены: FeS , Fe_2S_3 , CoS и NiS – черные, MnS – телесного цвета и только ZnS – белый

(Al_2S_3 и Cr_2S_3 существуют только в безводной среде; в водных растворах они гидролизуются и в виде гидроксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белый, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – серо-зеленый) выпадают в осадок вместе с сульфидами остальных катионов.

Ион Zn^{2+} .

1. **Тетрароданомеркурат аммония** $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ образует с ионом Zn^{2+} **бесцветные кристаллы** характерной формы:

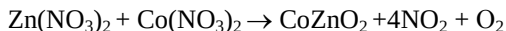


дендриты, кресты

Выполнение: на предметное стекло поместить 1 каплю раствора ZnCl_2 и рядом с ней 1 каплю реагента. Соединить их палочкой с оттянутым кончиком и через 1-2 минуты рассмотреть 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+} .



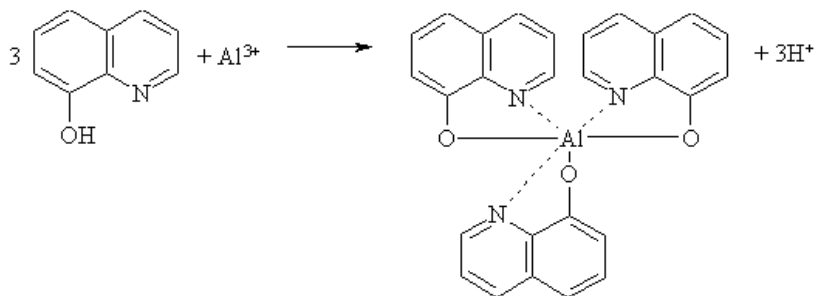
2. **Реакция образования "зелени Ринмана"**. При нагревании смеси нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ образуется смешанный оксид кобальта и цинка CoZnO_2 **зелёного цвета** – так называемой "зелени Ринмана":



Выполнение: В пробирке или в фарфоровом тигле смешать ~5 капель раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и ~5 капель раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Смесь нагреть до кипения и кипятить около минуты. Горячим раствором смочить полоску фильтровальной бумаги, высушить её, и озолить в фарфоровом тигле на газовой горелке. Образуется зола зелёного цвета.

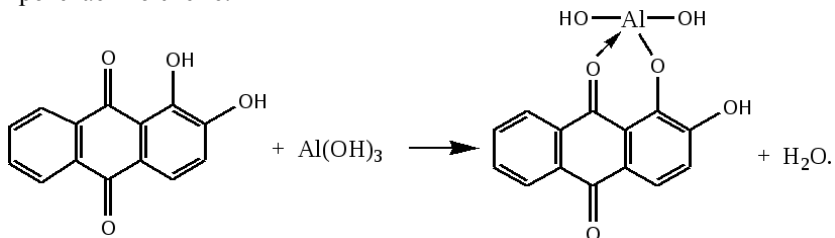
Ион Al^{3+} .

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 поместить 1 каплю раствора AlCl_3 , 1 каплю ацетатного буферного раствора с pH 6,5-9,5 и 1 каплю этанольного раствора реагента. Влажное пятно рассмотреть в УФ-свете и убедиться, что появляется зеленоватое свечение.

2. Ализарин – 1,2-диоксиантрахинон, а также некоторые его производные при реакции с катионами Al^{3+} в аммиачной среде образуют малорастворимые комплексные соединения **ярко-красного цвета**, называемые "алюминиевыми лаками". С ализарином реакция протекает по схеме:



Комплекс устойчив в уксуснокислой среде.

Выполнение: реакцию проводят капельным способом на фильтровальной бумаге. На фильтровальную бумагу нанести 1-2 капли раствора соли алюминия. Бумагу подержать 1-2 минуты в парах аммиака над склянкой с его концентрированным раствором. В результате соприкосновения паров аммиака, с влажным пятном на бумаге образуется гидроксид алюминия.

На пятно нанести каплю раствора ализарина и снова подержать бумагу в парах аммиака. Пятно вначале окрашивается в фиолетовый цвет (цвет ализарина). Бумагу подсушить, нанести на неё 1-2 капли раствора уксусной кислоты и снова высушить. Пятно становится розово-красным.

Если в растворе одновременно с катионами алюминия присутствуют другие катионы, также образующие комплекс с реагентом (Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и др.), то реакцию проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При нанесении капли исследуемого раствора на такую бумагу, образуются малорастворимые ферроцианиды мешающих катионов, дающие тёмное пятно, а катионы Al^{3+} , не образующие осадок ферроцианида, при прибавлении капли воды переносятся растворителем на периферию пятна, где после обработки парами аммиака и раствором ализарина образуют ализариновый комплекс алюминия. При высушивании бумаги фиолетовый фон ализарина исчезает, а красная окраска алюминиевого лака остаётся.

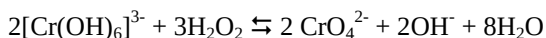
3. Катион Al^{3+} при взаимодействии с алюминоном (аммонийной солью ауринтрикарбоновой кислоты, обозначим её NH_4L) образует в уксуснокислой или аммиачной среде **комплекс красного цвета**, точное строение которого неизвестно (по-видимому, состава $\text{Al}(\text{OH})_2\text{L}$). Мешают катионы Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , также образующие окрашенные комплексы с алюминоном.

Выполнение: в пробирку внести 3-4 капли раствора соли алюминия, 2-3 капли раствора уксусной кислоты и 3-5 капель 0,01% раствора алюминона. Смесь нагреть на водяной бане, прибавить несколько капель раствора аммиака до щелочной реакции (по индикаторной бумаге) и 2-3 капли раствора карбоната аммония. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

Ион Cr^{3+} .

Катионы Cr^{3+} при взаимодействии с окислителями (пероксидом водорода, перманганатом калия и др.) окисляются до хромат-ионов CrO_4^{2-} или до дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, окрашивающих раствор в жёлтый (окраска хромат-ионов) или жёлто-оранжевый (окраска дихромат-ионов) цвет.

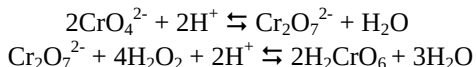
1. Пероксид водорода, H_2O_2 , окисляет ион Cr^{3+} в щелочной среде при нагревании:



Выполнение: в пробирку внести 2 капли раствора сульфата соли хрома(III), добавить по каплям 2 М NaOH до выпадения осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и растворения его с образованием $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ (4-5 капель), 2-3 капли 3% раствора H_2O_2 и нагреть на водяной бане до изменения

зелёной окраски раствора (цвет аквакомплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) на **жёлтую** (цвет хромат-ионов CrO_4^{2-}). Раствор сохранить для проведения реакции образования надхромовой кислоты.

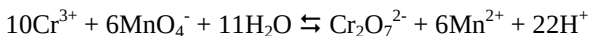
2. При действии **пероксида водорода, H_2O_2** , на раствор, содержащий хромат-ион, в *сернокислой среде* образуется надхромовая кислота H_2CrO_6 синего цвета:



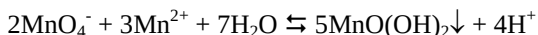
В водных растворах надхромовая кислота неустойчива и быстро разлагается до соединений хрома(III), окрашивающих раствор в зелёный цвет, поэтому реакцию нужно проводить при охлаждении, а образовавшуюся надхромовую кислоту экстрагировать из водного раствора органическим экстрагентом, например, изоамиловым спиртом. В этом случае органический слой должен окраситься в **синий цвет**.

Выполнение: жёлтый раствор, полученный в предыдущем опыте, нагреть до кипения и охладить под струёй холодной воды. Добавить 5 капель 3% раствора H_2O_2 , 5 капель изоамилового спирта и снова охладить под струей воды. Тщательно перемешать и добавить 2 капли H_2SO_4 (1:1). Быстро, но аккуратно встряхнуть. Верхний органический слой окрасится в синий цвет.

3. **Перманганат калия, KMnO_4** , в сернокислой среде при нагревании окисляет ион Cr^{3+} до дихромат-иона:



Раствор окрашивается в **жёлто-оранжевый** цвет. При прибавлении избытка раствора перманганата калия окисляется катион марганца(II), и выделяется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Увеличение кислотности среды препятствует образованию осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

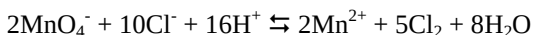
Выполнение: в пробирку внести 3-4 капли сульфата или нитрата (но не хлорида!) хрома(III), 3-4 капли раствора серной кислоты, смесь нагреть и добавить к ней по каплям раствор KMnO_4 до приобретения раствором жёлто-оранжевой окраски. При дальнейшем добавлении раствора KMnO_4 выпадает бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Ион Mn^{2+} .

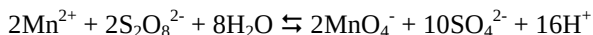
Аквакомплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ марганца(II) окрашены в бледно-розовый цвет, поэтому водные растворы солей марганца(II) при довольно больших концентрациях имеют бледно-розовую окраску. Сильно разбавленные водные растворы солей марганца(II) практически бесцветны.

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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, диоксид свинца PbO_2 и др. Чаще всего используют висмутат натрия. Реакцию окисления катионов Mn^{2+} до MnO_4^- используют для обнаружения этих катионов в растворе.

Реакции окисления проводят в отсутствие хлорид-ионов Cl^- , так как они восстанавливаются перманганат-ионами до хлора Cl_2 :

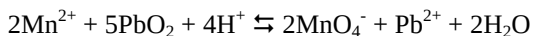


1. Окисление висмутатом натрия, NaBiO_3 , в кислой среде протекает по схеме:



Выполнение: в пробирку внести ~ 5 капель конц. азотной кислоты, несколько крупинок висмутата натрия и перемешать. Добавить 1–2 капли раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (не хлорида!). Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет. Если избыток непрореагировавшего висмутата натрия (коричневый) мешает наблюдать окраску MnO_4^- , отделить его центрифугированием.

2. Окисление диоксидом свинца(IV), PbO_2 , протекает в кислой среде при нагревании на водяной бане.



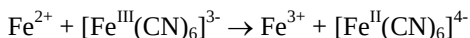
Мешает избыток ионов Mn^{2+} , в присутствии которых образуется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (протекающая при этом реакция описана выше).

Выполнение: в пробирку внести 1–2 капли раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (не хлорида!), 1 каплю конц. HNO_3 , 4 капли воды, твёрдый PbO_2 на кончике шпателя и перемешать, осторожно встряхивая пробирку. Раствор окрасится в малиново-фиолетовый цвет. Если избыток непрореагировавшего PbO_2 (коричневый) мешает наблюдать окраску MnO_4^- , отделить его центрифугированием.

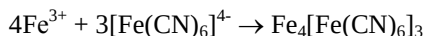
Ион Fe^{2+} .

Аквакомплексы железа(II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ практически бесцветны, поэтому растворы солей железа(II) обычно не окрашены.

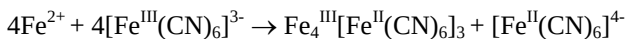
1. Гексацианоферрат(III) калия, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, с ионом Fe^{2+} в кислой среде образует тёмно-синий осадок “турнбулевой сини”. Ранее считали, что при избытке ионов калия, состав этого осадка соответствует формуле $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Однако позднее было показано, что этот осадок образуется в результате окислительно-восстановительной реакции с переносом электрона от “внешнесферного” железа(II) к “внутрисферному” железу(III):



Образующиеся катионы Fe^{3+} и анионы $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ дают тёмно-синий осадок конечного продукта состава $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, названный “турнбулевой синью”:



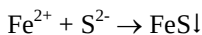
Суммарное уравнение реакции:



По составу, структуре и свойствам осадок турнбулевой сини абсолютно идентичен осадку берлинской лазури, получаемому при взаимодействии гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ солей железа(III) (см. ниже). Поэтому в настоящее время все соединения этого класса называют берлинскими лазурями.

Выполнение: в пробирку внести 2–3 капли раствора соли железа(II), 1–2 капли раствора HCl и 2–3 капли раствора реагента. Пробирку осторожно встряхнуть. Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает тёмно-синий осадок.

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



Осадок растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Выполнение: В пробирку внести 3–4 капли раствора соли железа(II) и добавить 2–3 капли раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или сульфида натрия). Выпадает чёрный осадок сульфида железа(II).

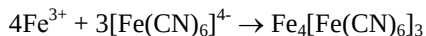
Ион Fe^{3+} .

Ионы железа(III) в водных растворах присутствуют в виде аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеющих жёлтую окраску. Частично в растворе могут присутствовать также растворимые гидроксоаквакомплексы $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, имеющие жёлто-бурую окраску. Поэтому водные растворы железа(III) имеют жёлтую или красновато-бурую окраску.

1. Гексацианоферрат(II) калия, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, с ионом Fe^{3+} в кислой среде ($\text{pH} \approx 2-3$) образует **тёмно-синий осадок** берлинской лазури. Состав осадка чистой берлинской лазури описывают формулой $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с переменным количеством молекул воды. Однако показано, что, в зависимости от условий осаждения, осадок берлинской лазури, как и осадок турнбулевой сини (см. выше), увлекает из раствора другие катионы, так что его состав несколько изменяется и может соответствовать, например, формуле $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Поэтому все соединения этого класса называют "берлинскими лазури".

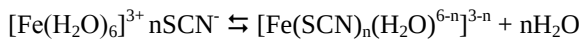
Осадок берлинской лазури неустойчив в щелочной среде, поэтому реакцию проводят при $\text{pH} \approx 2-3$.

Реакция образования чистой берлинской лазури протекает по схеме:



Выполнение: в пробирку внести 2–3 капли раствора соли железа(III), 1–2 капли раствора HCl и 2–3 капли раствора реагента. Пробирку осторожно встряхнуть. Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает тёмно-синий осадок.

2. Тиоцианат калия, KSCN , с ионом Fe^{3+} (лучше в кислой среде при $\text{pH} \approx 3$) образует комплексное соединение **ярко-красного цвета**. В зависимости от соотношения концентраций реагентов могут доминировать комплексы различного состава $[\text{Fe}(\text{SCN})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, где n – целое число от 1 до 6. Все они имеют красную окраску и находятся в равновесии. Реакцию проводят в кислой среде для подавления образования гидроксокомплексов, содержащих OH^- -группы. Реакция протекает по схеме:



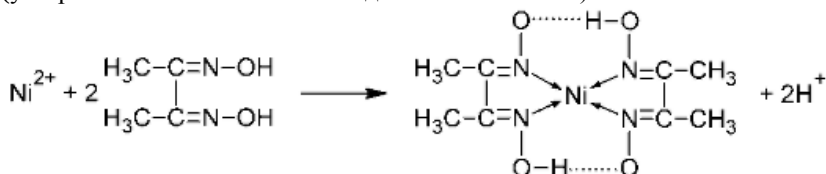
Мешают анионы, образующие с ионом железа более прочные комплексы, например, F^- , PO_4^{3-} , оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; катионы Fe^{2+} не мешают.

Выполнение: в пробирку внести 3–4 капли соли железа(III), 2–3 капли раствора реагента и осторожно встряхнуть. Раствор окрасится в ярко-красный цвет.

Ион Ni^{2+} .

Никель в растворах присутствует в виде аквакомплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющих зелёную окраску.

1. Диметилглиоксим (реактив Чугаева), при $\text{pH} \approx 6\text{--}9$ образует с катионами Ni^{2+} малорастворимое в воде комплексное соединение розово-красного цвета – бис-диметилглиоксиматоникель(II) (устаревшее название – "никельдиметилглиоксим"):



Обычно реакцию проводят в аммиачной среде. Осадок растворяется в сильных кислотах и щелочах, нерастворим в растворах аммиака. Катионы Co^{2+} в малых концентрациях не мешают определению никеля. Мешают катионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Разработаны методики устранения их мешающего влияния. Например, ион Fe^{3+} , образующий в указанном интервале pH темно-коричневый гидроксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, можно замаскировать, связав в устойчивый бесцветный комплекс FeF_5^{2-} с помощью NaF или NH_4F .

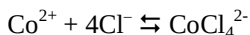
Выполнение: в пробирку внести 3–4 капли раствора NiCl_2 , 2 капли раствора реагента и 4 капли конц. NH_3 . Осторожно перемешать. Выпадет розово-красный осадок.

Ион Co^{2+}

Аквакомплексы кобальта(II) имеют различную окраску, в зависимости от их состава и конфигурации: октаэдрические комплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашены в розовый цвет, однако при упаривании водных растворов кобальта(II) их окраска меняется на синюю, характерную для комплексов кобальта(II) тетраэдрической структуры.

Соединения кобальта(II) сравнительно легко окисляются до соединений кобальта(III) (в ряде случаев, даже кислородом воздуха, растворенном в воде), что следует учитывать при проведении качественных реакций на кобальт(II).

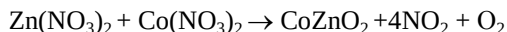
1. Соляная кислота, HCl (концентрированная), образует с ионом Co^{2+} комплексное соединение CoCl_4^{2-} **синего цвета**:



Мешает ион Fe^{3+} , образующий с концентрированной HCl комплексное соединение FeCl_4^{2-} ярко-желтого цвета, и раствор из-за наложения цветов может приобрести зеленую окраску. Ион Fe^{3+} можно замаскировать, связав в устойчивый бесцветный комплекс FeF_5^{2-} с помощью NaF или NH_4F .

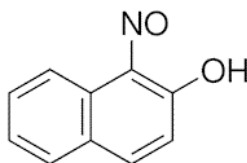
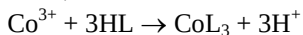
Выполнение: на кусочек фильтровальной бумаги нанести капилляром с оттянутым кончиком 1 каплю раствора CoCl_2 и обработать парами HCl, подержав бумажку над склянкой с концентрированной HCl. Появится синее пятно.

2. Реакция с солями цинка – образование "зелени Ринмана". Если на кусочек фильтровальной бумаги нанести несколько капель раствора нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и несколько капель раствора нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, после чего подсушить его и озолить (например, поместить его в фарфоровый тигель и внести в пламя газовой горелки), то образуется зола **зелёного цвета** – "зелень Ринмана" состава CoZnO_2 :



(см. выше аналитические реакции катионов цинка).

3. В реакции с 1-нитрозо-2 нафтолом (реактивом Ильинского) кобальт(II) вначале окисляется до кобальта(III), который образует с реагентом (обозначим его HL) внутрикомплексное соединение **пурпурно-красного цвета**, выпадающее в осадок:



Реактив Ильинского

Реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде. Мешают катионы меди(II).

Выполнение: в пробирку внести 2–3 капли раствора соли кобальта(II), 1–2 капли уксусной кислоты, 2–3 капли раствора реагента и осторожно нагреть. Выделяется пурпурно-красный осадок.

Реакцию можно также проводить капельным способом на фильтровальной бумаге. Для этого на кусочек фильтровальной бумаги нанести каплю раствора соли кобальта(II) и каплю уксуснокислого раствора реагента. Появляется красно-коричневое пятно.

Отделение катионов III группы от катионов II – I групп

Для отделения от I и II групп катионы III группы 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.

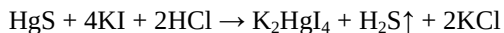
Реакции обнаружения катионов IV группы

В IV группу по сероводородной схеме анализа входят катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , Sb^{3+} , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} .

Катионы IV группы 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, не обладающих окислительными свойствами, поскольку связывания S^{2-} в слабую кислоту H_2S недостаточно для смещения равновесия осадок $\rightleftharpoons$ раствор. В HNO_3 растворяются все сульфиды, кроме самого малорастворимого HgS , потому что в этом случае для смещения равновесия осадок $\rightleftharpoons$ раствор недостаточно и окисления S^{2-} . Для смещения равновесия необходимо 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 :



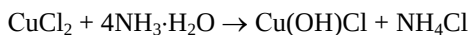
Элементы As , Sb и Sn в заметной степени проявляют свойства неметаллов, поэтому их сульфиды обладают кислотными свойствами и растворяются в Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, поскольку образуют растворимые в воде тиосоли, например, $\text{SnS}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnS}_3$. Большинство катионов IV группы образует комплексы с NH_3 , I^- , Cl^- и некоторыми другими лигандами, что можно использовать для их обнаружения, маскирования и разделения.

Мы познакомимся только с реакциями обнаружения ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} .

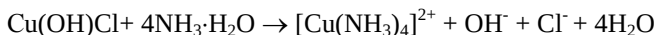
Ион Cu^{2+}

Аквакомплексы меди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ окрашены в голубой цвет, поэтому растворы солей меди(II) имеют голубую окраску с разными оттенками (от голубой до сине-зелёной).

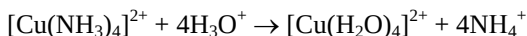
1. Аммиак, NH_3 , образует с ионами меди(II) устойчивый комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ **ярко-синего** цвета. При этом вначале выпадает осадок основной соли меди (сине-зелёного цвета), растворяющийся в избытке аммиака. Так, из раствора хлорида меди(II) аммиак осаждает сначала голубой оксихлорид меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$:



В избытке аммиака осадок растворяется:



Раствор окрашивается в ярко-синий цвет. В кислой среде этот комплекс разрушается:

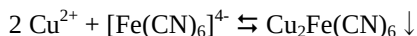


и окраска раствора из ярко-синей становится голубой (цвет аквакомплекса меди(II)). Мешают катионы Co^{2+} и Ni^{2+} .

Выполнение: в пробирку внести 3–5 капель раствора соли меди(II) и по каплям при перемешивании добавить разбавленный раствор аммиака. Выпадающий вначале голубой (или голубовато-зеленоватый) осадок растворяется с образованием ярко-синего раствора.

Добавить по каплям раствор одной из кислот – соляной, азотной или серной. Окраска раствора из ярко-синей переходит в голубую.

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



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



Мешают катионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , также образующие осадки с гексацианоферратом.

Реакцию можно проводить как пробирочным, так и капельным способом.

Выполнение:

а) В пробирку внести 3–4 капли раствора соли меди(II) и добавить 2–3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает красно-коричневый осадок ферроцианида меди(II).

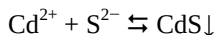
б) На кусочек фильтровальной бумаги, пропитанный раствором ферроцианида калия, нанести каплю раствора соли меди(II). На бумаге образуется красно-коричневое пятно.

3. Окрашивание пламени газовой горелки. На кончике нихромовой проволоки внести в пламя газовой горелки раствор летучей соли меди. Пламя окрашивается в **изумрудно-зелёный** цвет.

Ион Cd^{2+}

Акваионы кадмия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в водных растворах бесцветны.

1. Сульфид-ионы в слабокислой или щелочной среде образуют с ионами Cd^{2+} **жёлтый осадок** сульфида кадмия CdS :



Осадок нерастворим в кислотах (за исключением HCl) и щелочах, в растворе сульфида натрия; частично растворяется в насыщенном растворе хлорида натрия и полностью – в соляной кислоте с образованием хлоридного комплекса кадмия $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

Выполнение: В пробирку внести 2–3 капли раствора нитрата кадмия, прибавить две капли раствора сульфида натрия Na_2S , осторожно перемешать. Выпадает желтый осадок сульфида кадмия CdS .

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

Мешает ион Cu^{2+} , образующий в этих условиях темно-коричневый осадок CuS . Для обнаружения иона Cd^{2+} в присутствии иона Cu^{2+} можно воспользоваться различиями в их растворимости в соляной кислоте. 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 разделение не проводят, 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 по сероводородной схеме анализа относят катионы Ag^+ , Pb^{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^+

Катионы серебра образуют осадки со многими реагентами. Для обнаружения 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»).

1. Cl^- , Br^- и I^- образуют с ионом Ag^+ малорастворимый белый AgCl , бледно-желтый 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.

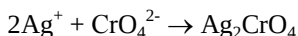
Выполнение: в одну пробирку внести 2–3 капли раствора NaCl , в другую столько же капель NaBr , в третью – столько же капель KI . В каждую пробирку добавить по 3–5 капель раствора AgNO_3 , перемешать. Растворы мутнеют и выпадают осадки AgCl , AgBr и AgI , соответственно.

Испытывают растворимость осадков, прибавляя в каждую пробирку по 5–10 капель концентрированного аммиака. При этом

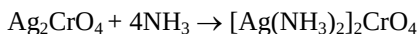
осадок AgCl растворяется полностью, осадок AgBr – частично, осадок AgI – не растворяется.

Раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$ из первой пробирки делят на две примерно равные части. В одну из них прибавляют несколько капель раствора HNO_3 , в другую – несколько капель раствора KI . Наблюдается выпадение осадков AgCl и AgI соответственно.

2. Хромат-ионы, CrO_4^{2-} , при взаимодействии с катионами серебра в нейтральной среде ($\text{pH} \approx 6,5 - 7,5$) образуют осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 **кирпично-красного цвета:**



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



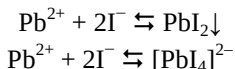
Если реакцию между Ag^+ и CrO_4^{2-} проводить в щелочной среде, то вместо хромата серебра выпадает осадок оксида серебра Ag_2O . В уксуснокислой среде образуется дихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ красного цвета.

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

Выполнение: в пробирку внести 2–3 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 , прибавляют 1–2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 . Выпадает кирпично-красный осадок.

Ион Pb^{2+}

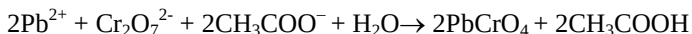
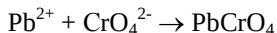
1. Иодид калия, KI , осаждает Pb^{2+} в виде малорастворимого **желтого осадка** PbI_2 , растворимого в избытке реактива с образованием ионов $[\text{PbI}_4]^{2-}$:



Выполнение: в пробирку внести 3–5 капель раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 3 капли раствора KI , перемешать. Выпадет желтый осадок PbI_2 .

К смеси добавить несколько капель воды, 3 капли 2 М CH_3COOH и нагреть на водяной бане до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки под струёй водопроводной воды появляются блестящие золотисто-жёлтые кристаллы PbI_2 . Эти кристаллы получили название "*золотой дождь*".

2. Хромат-ионы, CrO_4^{2-} , и дихромат-ионы, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при взаимодействии с катионами свинца в уксуснокислой среде образуют кристаллический осадок хромата свинца PbCrO_4 **жёлтого цвета**:



Осадок не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водных растворах аммиака, но растворяется в щелочах с образованием комплексов $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$:



Мешают катионы, образующие нерастворимые хроматы (Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} и др.).

Выполнение: в пробирку внести 2–3 капли раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прибавить 2–3 капли раствора ацетата натрия и ~3 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 . Выпадает жёлтый кристаллический осадок.

3. Окрашивание пламени газовой горелки. На кончике нихромовой проволоки внести в пламя газовой горелки раствор летучей соли свинца. Пламя окрашивается в **голубой** цвет.

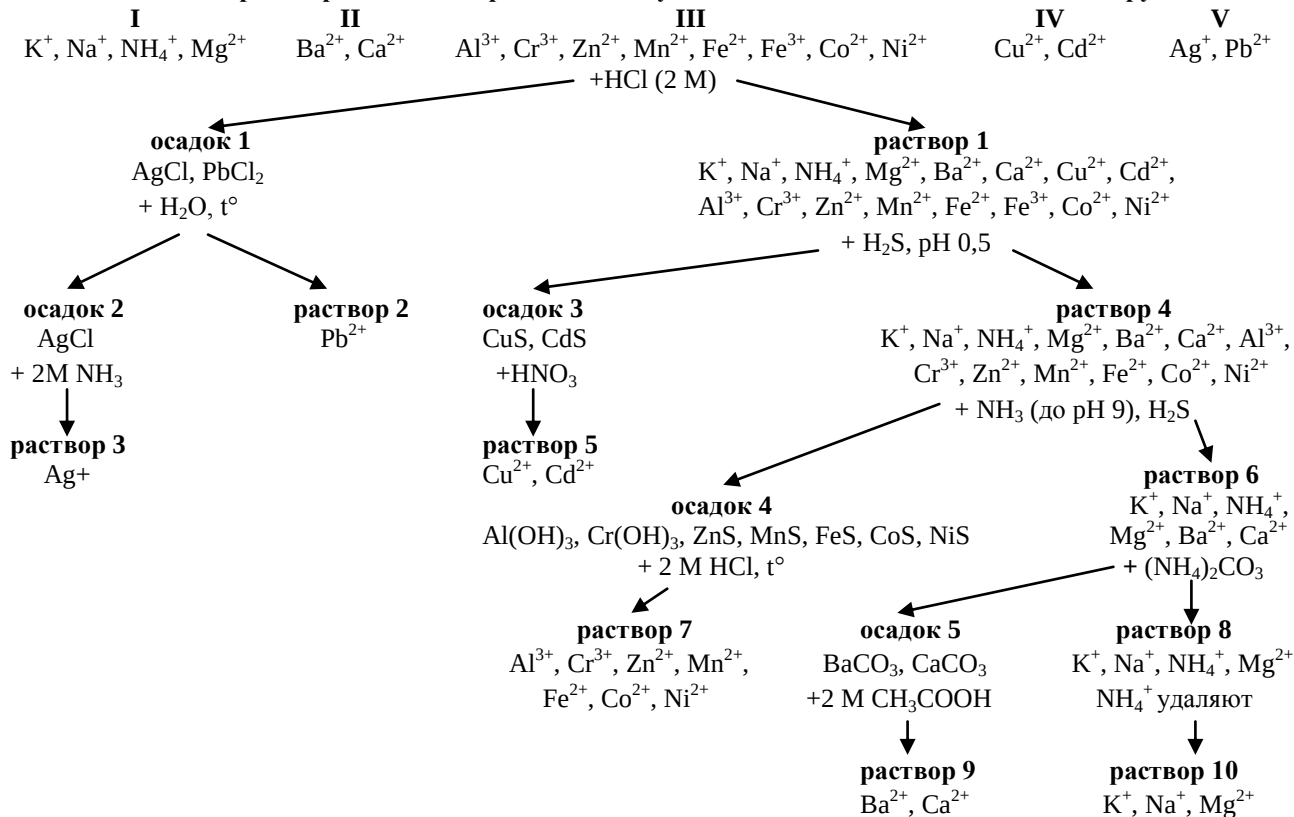
Отделение катионов V группы от катионов IV–I групп

От катионов IV – I групп катионы V группы отделяют осаждением 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 разделения (схема 1) изученных катионов на аналитические группы. Обратите внимание на то, что при разделении смеси катионов группы выделяются в порядке *обратной* нумерации: 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.

Схема 1. Сероводородная схема разделения изученных катионов на аналитические группы



Аналитические реакции обнаружения анионов

В отличие от аналитической классификации катионов, аналитическая классификация анионов по группам разработана не столь подробно. Для анионов не существует общепризнанной и повсеместно принятой классификации. 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 на группы удастся логически разделить только часть известных анионов, так что всякая классификация анионов ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.

В рамках этого курса рассмотрим классификацию анионов, основанную на образовании ими малорастворимых солей бария и серебра. Согласно этой классификации, анионы делят на три группы (табл. 3). Анионы, аналитические реакции которых изучают в рамках этого курса, выделены **жирным шрифтом**.

Таблица 3. Классификация анионов, основанная на образовании ими малорастворимых солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , F^- и др.	Раствор BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
II	Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	Раствор AgNO_3 в разбавленной (2 М) азотной кислоте
III	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- и др.	Групповой реагент отсутствует

Первая аналитическая группа анионов

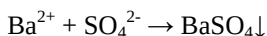
BaCl_2 с анионами I группы образует неокрашенные соединения, малорастворимые в нейтральных или слабощелочных водных растворах. Поэтому реакции с групповым реагентом и проводят в этих средах. Осадки бариевых солей всех анионов первой группы, за исключением BaSO_4 , довольно легко растворяются в минеральных кислотах. BaSO_4 не растворяется даже в HCl .

Сульфат-ион, SO_4^{2-}

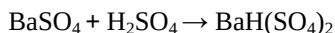
Сульфат-ион – анион сильной двухосновной серной кислоты H_2SO_4 ($\text{pK}_2 = 1,94$). В водных растворах сульфат-ион бесцветен,

практически не гидролизуются, обладают окислительными свойствами, которые, однако в разбавленных растворах, как правило, не реализуются. Сульфат-ион как лиганд образует сравнительно мало устойчивые комплексы металлов. Сульфаты аммония и многих металлов хорошо растворяются в воде, сульфаты кальция, стронция, бария и свинца мало растворимы в воде, что широко используется в химическом анализе.

1. Хлорид бария, BaCl_2 , образует с ионом SO_4^{2-} белый кристаллический осадок BaSO_4 :

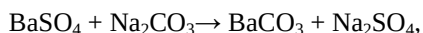


В отличие от BaCO_3 и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, осадок BaSO_4 нерастворим в минеральных кислотах, за исключением концентрированной H_2SO_4 , в которой он частично растворим с образованием $\text{BaH}(\text{SO}_4)_2$:



Выполнение: в пробирку внести 3–4 капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 (или другого растворимого сульфата), прибавить 2 капли реагента. Выпадет белый осадок. Убедитесь, что он не растворяется в HCl .

Обратите внимание! Если нужно растворить BaSO_4 , то к осадку нужно прибавить насыщенный раствор Na_2CO_3 , перемешать содержимое пробирки, нагреть на водяной бане (1–2 мин). Центрифугировать, центрифугат (раствор над осадком) слить. К осадку добавить свежую порцию раствора Na_2CO_3 и далее повторить всю процедуру, описанную 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 .

Карбонат-ион, CO_3^{2-}

Карбонаты – соли нестабильной очень слабой уксусной кислоты H_2CO_3 ($\text{pK}_1 = 6,35$, $\text{pK}_2 = 10,32$), которая в свободном состоянии в водных растворах неустойчива и разлагается с выделением CO_2 :



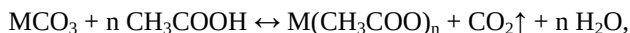
Угольная кислота образует два ряда солей: карбонаты, содержащие анион CO_3^{2-} , и гидрокарбонаты, содержащие анион HCO_3^- . Карбонаты аммония, натрия, калия, рубидия, цезия растворимы в воде.

Карбонат лития, а также других металлов в воде малорастворимы. Гидрокарбонаты в воде растворяются.

Карбонат-ионы в водных растворах бесцветны, не обладают ни окислительными, ни восстановительными свойствами, образуют, выступая в качестве лигандов, различные по устойчивости комплексы с катионами ряда металлов.

Карбонат-ионы в водных растворах могут гидролизаться. Водные растворы гидрокарбонатов щелочных металлов не окрашиваются в розовый цвет при добавлении к ним капли фенолфталеина (в отличие от растворов карбонатов), что позволяет отличить их.

1. Минеральные кислоты и уксусная кислота, CH_3COOH , реагируют с карбонат-ионом 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 обнаруживают по помутнению баритовой или известковой воды в приборе по обнаружению газов или в пробирке, закрытой пробкой со специальной стеклянной трубочкой с шариком на конце.

Выполнение: в пробирку внести 5 капель анализируемого раствора, 5 капель 2М CH_3COOH (в присутствии SO_3^{2-} надо ещё прибавить 5 капель раствора H_2O_2). На шарик повесить маленькую капельку раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и аккуратно внести трубочку с шариком в пробирку. Капля помутнеет из-за образования BaCO_3 .



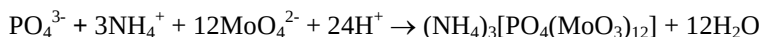
Фосфат-ион, PO_4^{3-}

Фосфат-ион PO_4^{3-} , гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} и дигидрофосфат-ион H_2PO_4^- – анионы трёхосновной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , которая по первой стадии является кислотой средней силы ($\text{pK}_1 = 2,15$), а по второй и третьей стадии – очень слабой кислотой ($\text{pK}_2 = 7,21$, $\text{pK}_3 = 12,30$).

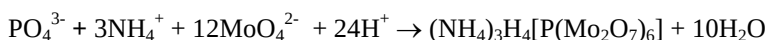
Ортофосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов растворимы в воде. Ортофосфаты других металлов, как правило, малорастворимы в воде, но растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте (кроме

FePO₄, AlPO₄, CrPO₄, Pb₃(PO₄)₂, которые в уксусной кислоте не растворяются). Фосфат висмута BiPO₄ малорастворим в разбавленной азотной кислоте.

1. Молибденовая жидкость, (NH₄)₂MoO₄ + HNO₃, при нагревании образует с ортофосфат-ионами **жёлтый кристаллический осадок** комплексной аммонийной соли молибдофосфорной гетерополикислоты – фосфоромолибдат аммония (NH₄)₃[PO₄(MoO₃)₁₂] (или (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀]):



Иногда эту реакцию описывают схемой:



по которой осадку приписывают состав кислой аммонийной соли молибдофосфорной гетерополикислоты H₇[P(Mo₂O₇)₆].

Полученный осадок растворяется в азотной кислоте, в растворах щелочей и аммиака. Осадок также растворим в присутствии больших количеств фосфат-иона с образованием жёлтого раствора, поэтому реакцию проводят при избытке молибдата аммония (чтобы перевести все присутствующие в растворе фосфат-ионы в комплексную соль). При недостатке молибдата аммония осадок не выделяется, но раствор сохраняет жёлтый цвет.

Эту реакцию считают наилучшей для обнаружения фосфат-ионов (при отсутствии арсенат-ионов, дающих такой же эффект). Мешают ионы-восстановители (сульфит, тиосульфат, сульфид и др., восстанавливающие комплексный гетерополианион до молибденовой сини состава Mo₂O₅·Mo₂O₃·6H₂O).

Выполнение: в пробирку внести 1–2 капли раствора PO₄³⁻, 3–5 капель реагента и поставить в нагретую водяную баню. Через несколько минут выпадет жёлтый осадок.

Вторая аналитическая группа анионов

Групповым реагентом на анионы второй группы является раствор AgNO₃ в разбавленной азотной кислоте (как правило, в 2M азотной кислоте), который с анионами этой группы образует малорастворимые соединения. Таким образом, анионы второй группы можно отделить от анионов I группы, потому что соединения анионов первой группы с ионом Ag⁺ растворяются в HNO₃. Правда, сульфид серебра Ag₂S растворяется в азотной кислоте при нагревании. Все

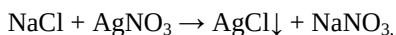
анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде.

В рамках курса будем изучать аналитические реакции только хлорид- и йодид-ионов.

Хлорид-ион, Cl^-

Хлорид-ион – анион сильной соляной кислоты HCl . В водных растворах хлорид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает восстановительными свойствами. Хлорид-ион способен в качестве лиганда образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами многих металлов. Хлориды аммония, щелочных, щелочно-земельных и большинства других металлов хорошо растворимы в воде. Хлориды меди(I) CuCl , серебра(I) AgCl , ртути(I) Hg_2Cl_2 , свинца(II) PbCl_2 малорастворимы в воде.

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

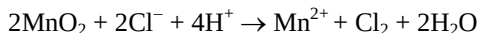
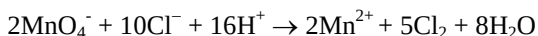


как и AgI , и AgBr , нерастворимый в HNO_3 , но в отличие от них, легко растворяющийся с образованием комплексов серебра в NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а также в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

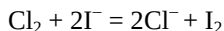
Осадок хлорида серебра при стоянии на свету темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра, которое образуется в результате фотохимического разложения хлорида серебра.

Выполнение: в пробирку внести 3–4 капли NaCl , добавить по каплям раствор AgNO_3 до прекращения выпадения белого творожистого осадка хлорида серебра.

2. Хлорид-ионы окисляются сильными окислителями (обычно в кислой среде), например перманганатом калия, диоксидом марганца и др., до молекулярного хлора:



Выделяющийся при этом газообразный хлор **обнаруживают по посинению йод-крахмальной бумаги** вследствие образования молекулярного йода, который, как известно, образует с крахмалом комплекс синего цвета:



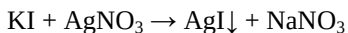
Этой реакции мешают восстановители, в том числе Br^- и I^- .

Выполнение: в пробирку внести 5–6 капель раствора NaCl , добавить 5–6 капель концентрированного раствора (или несколько кристаллов) KMnO_4 , 2–3 капли концентрированной серной кислоты и нагреть смесь (*под тягой!*). Розово-фиолетовый раствор в пробирке постепенно частично или полностью обесцветится. К отверстию пробирки поднести йод-крахмальную бумагу. На бумаге появится синее пятно.

Йодид-ион, I^-

Йодид-ион – анион сильной йодоводородной кислоты HI . В водных растворах йодид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает выраженными восстановительными свойствами. Йодид-ион способен как лиганд образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами многих металлов. Йодиды аммония и большинства других металлов хорошо растворимы в воде. Йодиды меди(I) CuI , серебра(I) AgI , золота(I) AuI и золота(III) AuI_3 , свинца(II) PbI_2 (растворяется при нагревании), висмута(III) BiI_3 , таллия(I) TlI малорастворимы в воде.

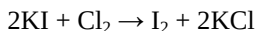
1. Нитрат серебра, AgNO_3 , образует с I^- **светло-жёлтый осадок AgI :**



Этот осадок практически не растворим в воде, в азотной кислоте и аммиаке. Растворяется в растворах тиосульфата натрия и в избытке йодид-ионов.

Выполнение: в пробирку внести 3–4 капли KI , добавить 4–5 капель раствора AgNO_3 . Выпадает светло-жёлтый осадок.

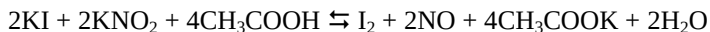
2. Хлорная вода (насыщенный водный раствор Cl_2) окисляет I^- до I_2



За протеканием реакции можно наблюдать по появлению жёлто-коричневой окраски раствора, но лучше добавить раствор крахмала. В присутствии I_2 крахмал посинеет.

Выполнение: внести в пробирку 2-3 капли раствора KI , 2 капли 1 М H_2SO_4 , по каплям хлорную воду до выделения свободного йода и 1 каплю раствора крахмала. Появится синяя окраска.

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



Выделяющийся молекулярный йод можно экстрагировать из водной фазы хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями, не смешивающимися с водой, в которых йод растворяется лучше, чем в воде. В этом случае органический слой окрасится в фиолетовый цвет, а водный – в светло-коричневый.

Выполнение:

а) в пробирку внести 2–3 капли раствора KI , 1–2 капли 2 М CH_3COOH , 2–3 капли раствора KNO_2 и 3–5 капель бензола. Осторожно встряхнуть. Бензольный слой приобретёт фиолетовый цвет.

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

Третья аналитическая группа анионов

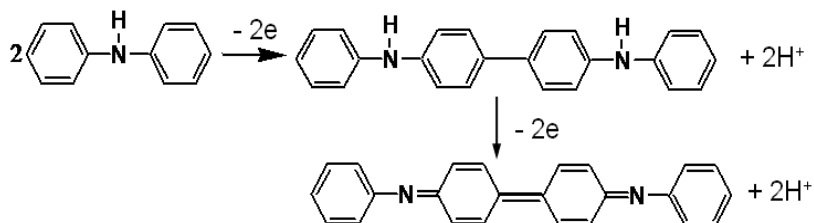
Как отмечено выше, анионы третьей аналитической группы не имеют группового реагента. Наиболее часто к этой группе относят три аниона (табл. 3) – нитрит-ион NO_2^- , нитрат-ион NO_3^- и ацетат-ион CH_3COO^- . Хотя иногда в третью группу включают и некоторые другие анионы (например, хлорат-ион ClO_3^- , перманганат-ион MnO_4^- и др.).

Рассмотрим аналитические реакции только двух из указанных анионов, а именно нитрат- и ацетат-ионов.

Нитрат-ион, NO_3^- .

Нитрат-ион NO_3^- – анион одноосновной сильной азотной кислоты HNO_3 . В водных растворах нитрат-ион бесцветен, не гидролизует, обладает окислительными свойствами. Нитраты металлов хорошо растворяются в воде.

1. Дифениламин, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, реагируя в кислой среде с нитрат-ионами (а также, к сожалению, с другими окислителями) переходит в **синий** дифенилдифенохинондиимин («дифенилбензидиновый фиолетовый»). При этом полагают, что сначала дифениламин необратимо окисляется до дифенилбензидина. Затем дифенилбензидин обратимо окисляется нитрат-ионом (или другим присутствующим окислителем) до окрашенного в синий цвет дифенилдифенохинондиимина:



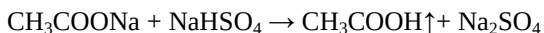
Образовавшийся синий продукт окисления дифениламина далее необратимо разрушается вначале до продуктов реакции бурого, а затем жёлтого цвета, состав которых пока точно не установлен. В связи с этим, окраска раствора при стоянии может изменяться.

Выполнение: в фарфоровую чашку или на чистое сухое предметное стекло осторожно поместить 2-3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и 1 каплю (или кристаллик) нитрата калия или натрия. Смесь окрасится в синий цвет

Ацетат-ион, CH_3COO^-

Ацетат-ион CH_3COO^- – анион слабой одноосновной уксусной кислоты CH_3COOH ; в водных растворах бесцветен, гидролизуется, окислительно-восстановительными свойствами не обладает. При реакциях со спиртами в кислой среде дает сложные эфиры. Ацетат-ион образует устойчивые ацетатные комплексы с катионами многих металлов. Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворимы в воде (ацетаты серебра CH_3COOAg и ртути(І) растворимы в воде менее других ацетатов).

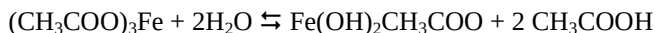
1. Гидросульфат калия (натрия), KHSO_4 (NaHSO_4), реагирует с твердым ацетатом натрия CH_3COONa при растирании с образованием слабой летучей уксусной кислоты CH_3COOH , запах которой легко уловить:



Выполнение: в маленькую фарфоровую ступку внести шпателем немного твердого ацетата натрия и немного твердого гидросульфата калия или натрия (другим шпателем). Осторожно растереть смесь пестиком. Появится запах “уксуса”.

2. Хлорид железа(III), как и другие катионы железа(III), при $\text{pH} = 5-8$ образуют с ацетат-ионом растворимый тёмно-красный ацетат или оксиацетат железа(III), придающий раствору **окраску цвета крепкого чая**.

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) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$, образующегося за счет глубокого протекания гидролиза:



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, например, формулам $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Fe}_3(\text{OH})\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ или $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$.

Мешают анионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, образующие осадки с железом(III), а также анионы SCN^- (образующие красные комплексы с катионами Fe^{3+}), йодид-ион I^- , окисляющийся до йода I_2 , придающего раствору желтую окраску.

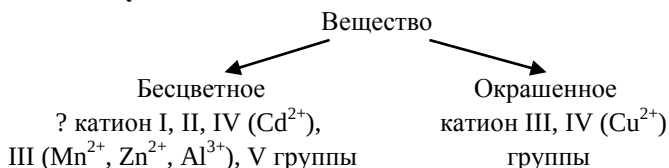
Выполнение: в пробирку внести 6–7 капель раствора ацетата натрия CH_3COONa и добавить 2–3 капли раствора хлорида железа(III) FeCl_3 . Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагреть содержимое пробирки до кипения и покипятить раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа(III).

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

Соединение может содержать любой из указанных
катионов

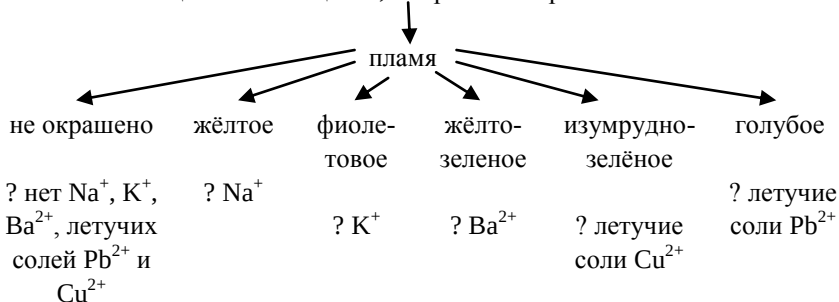
I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа
K^+ Na^+	Ba^{2+} Ca^{2+}	Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} Fe^{2+}	Cu^{2+} Cd^{2+}	Ag^+ Pb^{2+}
NH_4^+ Mg^{2+}		Mn^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} Ni^{2+}		
<i>и анионов</i>				
CO_3^{2-} SO_4^{2-} PO_4^{3-} Cl^- I^- NO_3^- CH_3COO^-				

1. Визуальное наблюдение



2. Окрашивание пламени

вещество + конц. HCl, нихромовая проволочка



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) → ступка
+ 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 pH с помощью универсальной индикаторной бумаги и сравнить с результатом обнаружения CO_3^{2-}
- по окраске раствора сделать предположение о вероятно присутствующем катионе

В воде растворяются:

- ✓ хлориды всех изученных катионов, кроме Ag^+ и Pb^{2+}
- ✓ сульфаты Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , катионов 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 разбавленной уксусной кислоте 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 разбавленной соляной кислоте 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 водной вытяжки определите, есть ли анион I или II группы и согласуйте результат с предварительными наблюдениями;

– при отрицательном результате предыдущего опыта 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 вещество	H_2O , t°	растворилось	раствор 1
Раствор 1	(универс. индикатор)	$\text{pH} \sim 7$	нет CO_3^{2-} , PO_4^{3-}
Раствор 1	BaCl_2	осадка нет	нет SO_4^{2-}
Раствор 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 .			
Раствор 1	Na_2S	нет ни желтого, ни белого осадка	нет Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}
Раствор 1	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ NH_3 , NH_4Cl	белого осадка нет	нет II группы катионов
Раствор 1	уриилацетат (микроскоп)	тераэдры, октаэдры	есть Na^+
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 фиолетовая окраска K^+ не наблюдается), pH водного раствора ~ 7 (для водного раствора NH_4Cl $\text{pH} < 7$).			

Выводы – исследуемое вещество NaCl .

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЯ

Задачей *количественного анализа* является определение содержания одного или нескольких компонентов в анализируемом объекте, обнаруженных в нем при выполнении *качественного анализа*. Определение количества вещества основано на измерении какого-либо физического или химического свойства этого вещества, функционально связанного с его массой. В зависимости от измеряемых свойств методы количественного анализа разделяют на три группы: химические, физические и биологические. К химическим методам относят, в частности, *титриметрию*. *Титриметрический анализ* основан на точном измерении объема раствора реагента (*титранта*), израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Концентрация раствора титранта должна быть точно известна. *Титрованием* называют процесс, при котором к определяемому веществу постепенно добавляют титрант до установления момента, при котором титрант прореагирует с определяемым веществом в строго эквивалентных количествах, т.е. до установления *точки эквивалентности* (ТЭ). Экспериментально момент окончания титрования устанавливают визуально (по изменению цвета индикатора) или инструментально (по изменению какого-либо физико-химического свойства раствора). Эта точка, называемая *конечной точкой титрования* (КТТ), в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

В основе титрования могут лежать реакции всех типов: кислотно-основные, окисления-восстановления, комплексообразования и осаждения. В любом случае, реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- 1) быть строго стехиометричной;
- 2) протекать быстро;
- 3) протекать количественно (т.е. константа равновесия должна быть высокой);
- 4) должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Основной закон, который лежит в основе титрования – это закон химических эквивалентов, который гласит, что вещества

реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Эквивалент – условная или реальная частица, которая может присоединять или отдавать один протон в кислотно-основных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях. Таким образом, если частица (молекула или ион) в ходе реакции присоединяет или отдаёт n протонов (электронов), то эквивалентом является её воображаемая $1/n$ -я часть. Число $1/n$ называют фактором эквивалентности и обозначают $f_{\text{ЭКВ}}$. Молярной массой эквивалента вещества называют массу одного моля эквивалента этого вещества, которая равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Поскольку количество вещества $n = CV$ (C – молярная концентрация вещества, а V – объём раствора, в котором растворено вещество), то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо выражение:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2,$$

где C_1 , C_2 – молярная концентрация веществ, вступающих в реакцию, а V_1 , V_2 – соответственно объёмы их растворов. Таким образом, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ, зная концентрацию второго вещества и объёмы реагирующих веществ.

Для титриметрического определения необходимо знать концентрацию титранта. Титрант известной концентрации называют *стандартным раствором*. Различают *первичные* и *вторичные* стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением образца чистого химического вещества, масса которого точно измерена и известен его стехиометрический состав, в определённом объёме растворителя (как правило, в воде).

Вещества, используемые для приготовления первичных стандартных растворов (первичные стандартные вещества), должны отвечать ряду требований:

- 1) состав вещества должен строго соответствовать химической формуле;
- 2) должны существовать возможности получения вещества в химически чистом виде и контроля чистоты этого препарата;
- 3) оно должно быть устойчивым к внешним условиям при хранении как в твёрдом виде, так и в растворах (к компонентам воздуха, к воздействию света и т.п.)
- 4) желательно, чтобы это вещество имело большую молекулярную массу (для уменьшения погрешности при взвешивании).

Первичные стандартные растворы готовят либо из фиксаналов, либо по точной навеске. Для приготовления первичного стандартного раствора по точной навеске, необходимо подготовить мерную колбу, которую тщательно моют до полного стекания воды со стенок. В горлышко этой колбы вставляют сухую чистую воронку. Затем взвешивают на аналитических весах сухой чистый весовой стаканчик, переносят его на технические весы и отвешивают заранее рассчитанное количество стандартного вещества, после чего взвешивают стаканчик с веществом на аналитических весах. При этом нет необходимости добиваться, чтобы взятая навеска точно соответствовала рассчитанной. Важно знать её истинную величину, по которой определяют точное содержание стандартного вещества в колбе. Поэтому аккуратно переносят навеску в колбу, не вытряхивая остатки вещества из стаканчика, так как это повышает шанс просыпать вещество мимо колбы. Стаканчик с остатками вещества взвешивают на аналитических весах и массу навески в колбе находят по разности. Используя полученные результаты, по пропорции рассчитывают точную концентрацию полученного раствора первичного стандарта с точностью до четырёх значащих цифр после запятой.

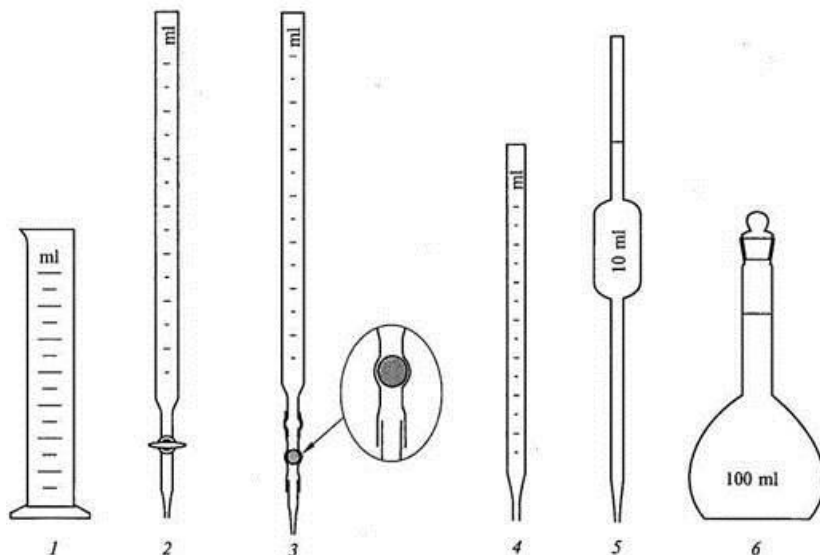
Тщательно смывают вещество со стенок воронки в колбу дистиллированной водой из промывалки, после чего снимают воронку и добавляют в колбу воду примерно на $\frac{2}{3}$ по объёму. Полностью растворяют вещество, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями. Когда всё вещество растворится, аккуратно разбавляют объём раствора в колбе до метки (при этом последний миллилитр воды нужно добавлять по каплям из капельницы, держа колбу так, чтобы метка находилась на уровне глаз). Только после этого колбу плотно закрывают пробкой (до доведения до метки колбу пробкой закрывать нельзя!) и тщательно перемешивают раствор, многократно переворачивая колбу.

Вторичный стандартный раствор готовят приблизительно нужной концентрации и определяют его концентрацию (*стандартизуют*) по первичному стандартному раствору. К ним нет таких жёстких требований, как к первичным стандартным растворам.

В зависимости от типа реакции, лежащей в основе титрования, различают: кислотно-основное, комплексонометрическое, окислительно-восстановительное и осадительное титрование. В рамках этого курса рассмотрим только первые три из перечисленных методов.

Посуда для количественного химического анализа

Для проведения количественного анализа требуется мерная посуда и колбы для титрования. К мерной посуде относят:



Мерная посуда:

1 — мерный цилиндр; 2 — бюретка с краном; 3 — бюретка с шариком; 4 — пипетка градуированная; 5 — пипетка Мора; 6 — мерная колба

— **Мерные цилиндры** служат для измерения объёмов растворов в тех случаях, когда для этого не требуется большая точность.

— **Бюретки** позволяют отмерять точные объёмы жидкости, и они градуированы на выливание (т.е. отметка ноль находится в верхней части бюретки). Обычные лабораторные макробюретки представляют собой градуированную стеклянную цилиндрическую трубку с суженным концом, снабжённым специальным краном или соединён резиновой трубкой со стеклянной трубкой с оттянутым кончиком. В последнем случае, в резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик. При нажатии на эту резиновую трубку в том месте, где вставлен шарик, жидкость вытекает из бюретки. Бюретки перед использованием необходимо тщательно промыть до полного стекания водой из-под крана, сполоснуть дистиллированной водой и рабочим

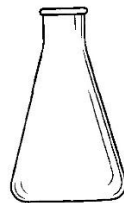
раствором титранта. Необходимо следить, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Как их удалить – объяснит преподаватель. Отсчёт объёма по бюретке производят с точностью до 0,01 мл. Перед каждым титрованием уровень раствора необходимо доводить до нулевого положения. По окончании работы бюретки тщательно моют проточной водой из-под крана.

– **Пипетки** служат для точного отмеривания определённого объёма раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. Они бывают градуированные (измерительные) и мерные. Как правило, именно последние используют в титриметрии. Мерные пипетки – это узкие трубки с расширением в середине и круговой меткой в верхней части. Они бывают разного объёма и градуированы на выливание. Т.е. если заполнить пипетку до метки (ориентироваться при этом на нижний край мениска) и вылить жидкость, её объём будет соответствовать ёмкости, указанной на пипетке.

– **Мерные колбы** служат для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до определённого объёма. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка (см. рисунок). Такие колбы откалиброваны на вливание (на содержание в них определённого объёма жидкости). При этом объём жидкости в колбе будет соответствовать объёму, указанному на колбе, если колба наполнена так, что нижняя часть мениска жидкости касается метки. При этом на горле колбы над меткой не должно быть никаких капель жидкости и внутренние стенки колбы должны быть чистыми. Закрывают мерные колбы специальными притёртыми пробками. Эти колбы нельзя нагревать, иначе стекло может деформироваться. А это повлечёт за собой изменение её ёмкости.

Подробнее о том, как правильно использовать посуду для титрования, расскажет преподаватель.

Помимо мерной посуды, вам понадобятся специальные колбы для титрования. Это плоскодонные конические колбы (колбы Эрленмейера). Они бывают разного объёма, для работы понадобятся колбы ёмкостью 100 мл.



Кисотно-основное титрование

К методу кислотно-основного титрования относят все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция:



Методом кислотно-основного титрования определяют кислоты, основания, некоторые амфолиты, азот, серу в органических соединениях и т.д.

Приготовление первичного стандартного раствора Na_2CO_3

1. Рассчитывают навеску для приготовления 250,0 мл 0,1000 М раствора $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$:

$$\Theta (1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = M (\text{Na}_2\text{CO}_3)/2 = (23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3)/2 = 53 \text{ г/моль}$$

$$\nu = 250 \cdot 0,1000/1000 = 0,025 \text{ моль}$$

$$m = \Theta \cdot \nu = 1,3250 \text{ г}$$

2. В весовом стаканчике на технических весах отбирают близкое к рассчитанному (с точностью до 0,01 г) количество Na_2CO_3 .

3. Уточняют суммарную массу стаканчика и вещества на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

4. Переносят соду через сухую воронку в мерную колбу емкостью 250 мл.

5. Взвешивают стаканчик с остатками вещества на аналитических весах.

6. Навеску Na_2CO_3 рассчитывают по разности.

7. Воронку в горлышке мерной колбы многократно промывают дист. водой, растворяют соду в небольшом количестве дист. воды (- 70 мл), а после полного ее растворения доводят раствор в колбе до метки. Затем тщательно перемешивают, переворачивая закрытую пробкой колбу вверх-вниз порядка 15-20 раз.

Приготовление вторичных стандартных растворов

0,1 М HCl Концентрированная соляная кислота содержит примерно 36 % HCl и имеет плотность 1,18. Для приготовления 2 л 0,1 М соляной кислоты в цилиндр наливают 17 мл конц. HCl и аккуратно переносят в бутыль, содержащую 2 л дистиллированной воды (изменением объема раствора пренебрегают), закрывают пробкой и тщательно перемешивают. **Как это делать – покажет преподаватель!** Затем в бутыль помещают сифон, с помощью которого можно будет

налить раствор в бюретку. На бутылку нужно наклеить этикетку, на которой указано, что находится в бутылке ($0,1 \text{ M HCl}$), дата изготовления, группа (СУНЦ) и имена пользователей.

0,1 M NaOH. Для приготовления 2 л $0,1 \text{ M NaOH}$ в цилиндр наливают 100 мл 2 M NaOH и аккуратно переносят в бутылку, содержащую 2 л дистиллированной воды (изменением объема раствора пренебрегают). Далее поступают как при приготовлении раствора HCl . На свободный конец сифона нужно надеть трубочку с натронной известью для устранения попадания в раствор CO_2 из воздуха.

Стандартизация раствора соляной кислоты по карбонату натрия

В бюретку наливают раствор HCl и тщательно устанавливают мениск на нулевом делении шкалы. В 2 конические колбы для титрования ёмкостью 100 мл вносят пипеткой 10,00 мл стандартного раствора Na_2CO_3 , прибавляют в каждую колбу цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 1 каплю индикатора метилового оранжевого. *Одну колбу нужно оставить для сравнения.* Раствор в других колбах титруют, добавляя раствор соляной из бюретки по каплям и тщательно перемешивая. При этом нужно все время сравнивать окраску титруемого раствора с окраской раствора в колбе для сравнения. Титруют до изменения цвета индикатора из *жёлтого* (см. колбу для сравнения) в *оранжево-розовую*.

Внимание! При титровании нужно следить, чтобы раствор титранта не оставался на стенках колбы.

Примечание: Титрование повторяют (титруя каждый раз новую аликвоту раствора Na_2CO_3 по приведенной методике) до получения 3-х сходящихся результатов (результаты не должны отличаться друг от друга более чем на 0,10 мл).

Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте

Реагенты

Соляная кислота, HCl , стандартный раствор (концентрацию устанавливали в предыдущей работе, $\sim 0,1000 \text{ M}$).

Гидроксид натрия, NaOH , раствор с неизвестной концентрацией ($\sim 0,1 \text{ M}$).

Индикатор – фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. В колбу для титрования помещают пипеткой 10,00 мл стандартного раствора HCl, 2-3 капли индикатора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия из бюретки, закрытой хлоркальциевой трубкой, до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Примечание: титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует интенсивно перемешивать во избежание поглощения раствором CO₂ из воздуха.

Контрольная задача. Определение общей кислотности воды.

Кислотность большинства природных вод в основном обусловлена содержанием растворенного CO₂, для некоторых типов вод она зависит также от содержания гуминовых и слабых органических кислот. Обычно для кислых вод pH ≤ 4,3. Определяют кислотность воды методом кислотно-основного титрования.

Реагенты

Гидроксид натрия, NaOH, стандартный раствор с установленной ранее концентрацией (~0,1000 M).

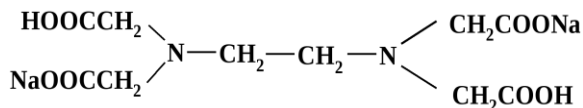
Индикатор – фенолфталеин, 0.1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. Полученный от преподавателя в мерной колбе раствор доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают, отбирают пипеткой 10,00 мл этого раствора и переносят в колбу для титрования. Добавляют 1-2 капли индикатора (фенолфталеина) и титруют раствором щелочи из бюретки, закрытой хлоркальциевой трубкой, до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Кислотность рассчитывают по формуле:

$$Ac = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH} \times 1000}{V_{пробы}}, \text{ ммоль/л}$$

Комплексонометрическое титрование

Метод основан на реакции между ионами металлов и аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). В качестве титранта наиболее часто используют двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Конечную точку титрования определяют с помощью эриохромового черного Т. Это металлоиндикатор, образующий с ионами кальция и магния интенсивно окрашенные комплексы (винно-красные).

Комплексонометрическое титрование используют для определения постоянной жёсткости воды. **Жёсткость** воды зависит от содержания растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} . Различают два вида жёсткости – **временную (карбонатную)**, обусловленную присутствием $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и **постоянную (некарбонатную)**, обусловленную присутствием других растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} , обычно сульфатов. Карбонатная жёсткость в отличие от некарбонатной устраняется при кипячении воды. Сумма карбонатной и постоянной жесткости характеризует **общую** жёсткость воды.

По величине общей жёсткости различают воду мягкую (до 2 ммоль экв/л), средней жесткости (2-10 ммоль экв/л) и жёсткую (более 10 ммоль экв/л). Один ммоль экв/л соответствует содержанию в литре воды 20,04 мг Ca^{2+} или 12,16 мг Mg^{2+} (атомная масса, делённая на валентность).

Карбонатную жёсткость определяют методом кислотно-основного титрования, а некарбонатную – методом комплексонометрического титрования.

Контрольная задача. Определение постоянной жёсткости

ВОДЫ.

Реагенты

ЭДТА, 0.0500 М стандартный раствор

Аммиачная буферная смесь с pH 9

Индикатор: эриохромовый черный Т

Выполнение определения. В колбу для титрования вносят пипеткой аликвоту анализируемой воды, помещают в коническую колбу, добавляют 2-3 мл аммиачного буферного раствора и примерно 15 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивают, прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг индикатора и вновь перемешивают до полного растворения индикатора. При этом раствор окрашивается в винно-красный цвет. Титруют раствором ЭДТА до изменения окраски из винно-красной в сине-голубую. Титрование повторяют (титруя каждый раз новую аликвоту воды по приведенной методике) до получения 3-х сходящихся результатов.

Общую жесткость воды вычисляют по формуле:

$$Ж_{об} = \frac{C_{ЭДТА} \times V_{ЭДТА} \times 1000}{V_{пробы}}, \text{ ммоль/л}$$

Литература, использованная при написании пособия

1. Прохорова Г.В. Качественный химический анализ. Практикум для школьников. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. 46 с.
2. Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Практикум. Качественный химический анализ. М.: Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2007. 304 с.
3. Основы аналитической химии: практическое руководство. / Под ред. акад. Ю.А. Золотова, д-ра хим. Наук Т.Н. Шеховцовой и канд. хим. наук К.В. Осколка. М.: Лаборатория знаний, 2017. 462 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ	3
ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	4
КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	7
Посуда для качественного химического анализа	9
Способы и техника выполнения основных операций в качественном анализе	11
Аналитические реакции обнаружения катионов	14
Первая аналитическая группа катионов	14
Вторая аналитическая группа катионов	19
Третья аналитическая группа катионов	22
Четвёртая аналитическая группа катионов	32
Пятая аналитическая группа катионов	35
Сероводородная схема разделения изученных катионов на аналитические группы	38
Аналитические реакции обнаружения анионов	39
Первая аналитическая группа анионов	39
Вторая аналитическая группа анионов	42
Третья аналитическая группа анионов	45
Схема анализа индивидуального соединения катиона I-V группы	48
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.	51
ТИТРИМЕТРИЯ	
Посуда для количественного химического анализа	54
Кислотно-основное титрование	56
Комплексонометрическое титрование	59
ЛИТЕРАТУРА	60