

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИКУМУ ПО
КАЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ**

Анализ катионов I–VI аналитических групп

Санкт-Петербург, 2005 г.

Утверждено на заседании кафедры аналитической химии химического факультета С.-Петербургского государственного университета

СОСТАВИТЕЛИ: Д. Н. Николаева
В. Ю. Кукушкин
И. Д. Кучумова

РЕЦЕНЗЕНТЫ: *д.х.н., проф.* П. Г. Антонов (С.-Петербургский технологический институт)
к.х.н., доц. И. Ю. Андреева (С.-Петербургский государственный университет)

КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ

№ группы	Катионы	Групповой реагент	Состав и свойства осадка и раствора
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Отсутствует	—
II	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	H_2SO_4 (в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	$\text{CaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{BaSO}_4$ Осадок нерастворим в кислотах и щелочах.
III	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl	$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2$ Осадок нерастворим в кислотах.
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ и Cr(VI) , Sn(II) и Sn(IV) , As(III) и As(V)	NaOH (избыток) + H_2O_2	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}, [\text{Al(OH)}_4]^-$, $\text{CrO}_4^{2-}, \text{SnO}_3^{2-}, \text{AsO}_4^{3-}$ Находятся в растворе в присутствии избытка NaOH .
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi(III)}$, Fe^{2+} и Fe^{3+} , Sb(III) и Sb(V)	NaOH (избыток) + H_2O_2	$\text{Mg(OH)}_2, \text{MnO(OH)}_2$, $\text{Fe(OH)}_3, \text{Bi(OH)}_3, \text{SbO(OH)}_3$ Осадок нерастворим в избытке NaOH .
VI	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	NH_3 (избыток) + H_2O_2	Аммиачные комплексы типа $[\text{M(NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{l+}$: $\text{Co(NH}_3)_n^{3+}, \text{Ni(NH}_3)_n^{2+}$, $\text{Cd(NH}_3)_n^{2+}, \text{Cu(NH}_3)_n^{2+}$, $\text{Hg(NH}_3)_n^{2+}$ ($n = 2-6$) Находятся в растворе в присутствии избытка NH_3 .

I АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА (ИОНЫ Na^+ , K^+ , NH_4^+)

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ I ГРУППЫ

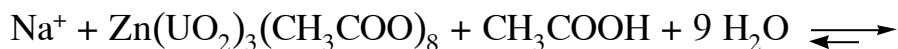
- Групповой реагент на катионы Na^+ , K^+ и NH_4^+ отсутствует.
- Большинство солей, в которых анион имеет радиус сопоставимый по размеру с радиусом катионов, хорошо растворимы в воде. В ряде случаев малорастворимые соединения образуются с крупными и/или гидрофобными анионами. Например, ион калия образует малорастворимое в воде соединение $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ при взаимодействии с крупным и гидрофобным анионом тетрафенилбората.
- В водных растворах катионы I группы бесцветны и окраска их солей или комплексов обусловлена окраской аниона. Например, фиолетово-малиновая окраска перманганата калия определяется анионом MnO_4^- . Соответственно, хроматы желтого, а дихроматы оранжевого цвета.
- Гидроксиды K^+ и Na^+ являются сильными основаниями, а раствор аммиака проявляет слабоосновные свойства ($\text{p}K_a$ аммиака в воде = 9.26).

ХАРАКТЕРНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ I ГРУППЫ

РЕАКЦИИ ИОНОВ НАТРИЯ

Эмиссия атомов в пламени. Пламя газовой горелки окрашивается солями натрия в желтый цвет и устойчивая окраска не исчезает в течение нескольких секунд. Вывод о присутствии солей натрия нужно делать с большой осторожностью и только при очень яркой окраске пламени.

Реакция с цинкуранилацетатом. В слабокислых растворах цинкуранилацетат $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ образует с ионами Na^+ малорастворимое соединение $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, которое, при относительно медленном взаимодействии реагентов и в отсутствие перемешивания, выделяется из раствора в виде характерных тетраэдрических или октаэдрических кристаллов. Их образование и служит основой для качественного обнаружения Na^+ . Реакцию, которая описывается следующим уравнением:



можно проводить микрокристаллоскопическим методом.

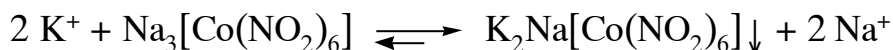
ВНИМАНИЕ! 20-кратные количества NH_4^+ и Mg^{2+} не мешают проведению реакции, но при более высоких концентрациях эти ионы осаждаются цинкуранилацетатом.

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли натрия, слегка упаривают на пару водяной бани до начала появления каемки кристаллизующейся соли, рядом помещают 1 каплю водного уксуснокислого раствора цинкуранилацетата, капли соединяют при помощи стеклянной палочки и смеси дают постоять в течение примерно 1–2 мин, после чего рассматривают под микроскопом кристаллы, выделившиеся в виде тетраэдров и/или октаэдров.

РЕАКЦИИ ИОНОВ КАЛИЯ

Эмиссия атомов в пламени. Пламя газовой горелки окрашивается солями калия в фиолетовый цвет.

Реакция с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. При взаимодействии ионов калия с гексанитрокобальтатом(III) натрия (часто используется тривиальное название — “кобальтинитрит натрия”) в водном растворе при $\text{pH} = 4\text{--}5$ образуется характерный желтый осадок малорастворимой соли:



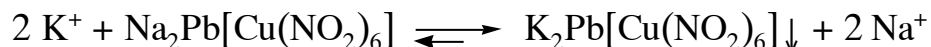
$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ малорастворим в водных растворах уксусной кислоты, но разлагается при нагревании в растворах сильных кислот или щелочей.

ВНИМАНИЕ! (а) Обнаружению ионов K^+ мешают ионы NH_4^+ , которые в тех же условиях образуют желтый осадок соли аммония. (б) Проведению реакции также мешают иодид-ионы, которые окисляются NO_2^- в слабокислой среде (нитрит-ионы присутствуют в растворе вследствие ступенчатой диссоциации комплекса $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ до свободного иода, который маскирует окраску осадка. (в) Не мешают открытию K^+ ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} .

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли калия добавляют 2–3 капли раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, смесь перемешивают стеклянной палочкой,

слегка нагревают на водяной бане и наблюдают образование желтого осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

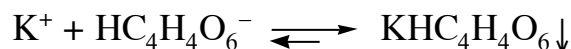
Реакция с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. При взаимодействии ионов калия с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ в нейтральной среде образуются характерные черные и/или коричневые кубические кристаллы. Реакция протекает в соответствии со следующим уравнением:



ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы аммония.

Выполнение реакции. Каплю раствора соли калия помещают на предметное стекло и слегка упаривают на пару водяной бани до начала появления каемки кристаллизующейся соли, рядом помещают каплю раствора $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, капли соединяют при помощи стеклянной палочки и смеси дают постоять в течение 1–2 мин, после чего рассматривают образующиеся черные и/или коричневые кубические кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ под микроскопом.

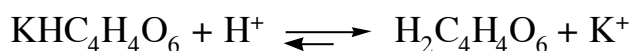
Реакция с винной кислотой и гидротартратом натрия. При взаимодействии ионов калия с винной кислотой $H_2C_4H_4O_6$ и гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ образуется бесцветный кристаллический осадок гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$



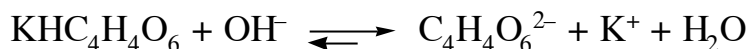
Тартраты калия $K_2C_4H_4O_6$ и натрия $Na_2C_4H_4O_6$, а также гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ (в отличие от гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$) хорошо растворимы в воде. Реакция проводится в нейтральной или слабокислой среде ($pH = 4-5$), на холоду, при достаточно высокой концентрации ионов калия в растворе.

Выполнение реакции. К 4–5 каплям раствора соли калия (KCl , KNO_3 или K_2SO_4) добавляют равный объем гидротартрата натрия. Перемешивают реакцию смесь и, если осадок не выпадает, осторожно протирают стеклянной палочкой о стенки пробирки. Чтобы убедиться в том, что осадок кристаллический, закрыв пробирку, сильно наклоняют ее и рассматривают прилипшие ко дну и стенкам кристаллы $KHC_4H_4O_6$ (при подобном испытании аморфные и мелкокристаллические осадки легко отстают от стенок пробирки). Полученный осадок взмучивают и делят на 5 частей, отбирая их пипеткой в отдельные пробирки.

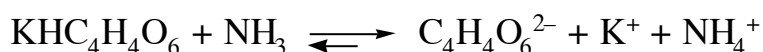
- К первой пробе добавляют 2–3 капли раствора (2 моль/л) сильной кислоты (HCl , HNO_3 или H_2SO_4). При этом осадок растворяется:



- Ко второй пробе добавляют 2–3 капли раствора уксусной кислоты (2 моль/л). Осадок не растворяется.
- К третьей пробе добавляют 2–3 капли раствора NaOH или KOH (2 моль/л) и наблюдают растворение осадка:



- К четвертой пробе добавляют 2–3 капли водного раствора аммиака (2 моль/л) и наблюдают растворение осадка:



- К пятой пробе добавляют 10 капель дистиллированной воды и нагревают. При этом происходит растворение осадка.

РЕАКЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ

Разложение солей аммония в щелочных растворах. При действии щелочей на водные растворы солей аммония и нагревании выделяется газообразный аммиак. Последний обнаруживают в парах следующими способами:

- По изменению цвета фильтровальной бумаги, предварительно обработанной солями ртути(I), например $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. При контакте с парами аммиака бумага окрашивается в черный цвет в результате выделения металлической ртути.
- По изменению цвета фильтровальной бумаги, предварительно обработанной реактивом Несслера. При контакте с парами аммиака бумага окрашивается в буровато-коричневый цвет. Реактив Несслера представляет собой раствор, образующийся в результате реакции HgI_2 с KI в сильнощелочной среде и состоящий из смеси комплексов ртути. В результате взаимодействия реактива Несслера с аммиаком образуется соединение с брутто-формулой $\text{Hg}_2\text{NI} \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеющее полимерную структуру.

ВНИМАНИЕ! При проведении реакций с парами аммиака никакие катионы не мешают его обнаружению.

Выполнение реакций. В пробирку помещают 2–3 капли раствора соли аммония, добавляют 1–2 капли раствора NaOH (6 моль/л) и нагревают, предварительно накрыв отверстие пробирки фильтровальной бумагой, смоченной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ или реактивом Несслера. Наблюдают

окрашивание бумаги в черный или буровато-коричневый цвет. **ВНИМАНИЕ!** Для уверенной идентификации иона аммония рекомендуется проводить холостой опыт. Для этого в пробирку вместо раствора соли аммония помещают 2–3 капли дистиллированной воды и далее поступают как описано выше.

Реакцию с реактивом Несслера удобно проводить в газовой камере. Для этого 2–3 капли раствора соли аммония помещают в реакционную часть газовой камеры, в индикаторную часть камеры осторожно помещают 2–3 капли реактива Несслера, затем в реакционную часть добавляют 2–3 капли раствора NaOH (6 моль/л). Камеру герметизируют, слегка подогревают и наблюдают окрашивание индикаторного раствора в буровато-коричневый цвет.

Разложение солей аммония. Большинство солей аммония разлагается при нагревании или возгоняется:



Выполнение реакции. 2–3 капли хлорида аммония помещают в фарфоровый тигель и выпаривают досуха сначала на водяной бане, затем на плитке или газовой горелке. Тигель с сухим остатком помещают в муфельную печь и прокаливают 10–15 мин до полного прекращения выделения белого дыма. После остывания тигля сухой остаток растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты (2 моль/л) и проверяют полноту удаления ионов аммония при помощи реактива Несслера.

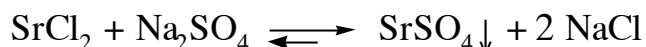
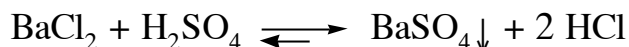
II АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА (ИОНЫ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ II ГРУППЫ

- Хлориды, бромиды, иодиды, гидрокарбонаты, нитраты, сульфиды катионов II группы хорошо растворимы, тогда как сульфаты, фосфаты, карбонаты, оксалаты, хроматы мало растворимы в воде.
- В водных растворах катионы II группы бесцветны и окраска их солей или комплексов обусловлена окраской аниона. Например, желтая окраска хроматов катионов II группы определяется анионом CrO_4^{2-} .

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II ГРУППЫ

Реакция с серной кислотой и сульфатами. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с катионами II группы бесцветные кристаллические осадки, не растворимые в сильных кислотах и щелочах.

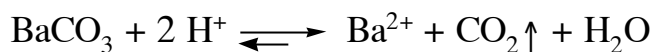
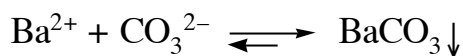


Сульфаты катионов II группы существенно различаются по растворимости, наименее растворим осадок сульфата бария ($pK_s = 10$), сульфат стронция проявляет умеренную растворимость ($pK_s = 6.6$), а сульфат кальция значительно растворяется в воде ($pK_s = 4.3$) и его осаждение из водных растворов никогда не бывает полным. Однако растворимость CaSO_4 можно понизить добавлением этанола. При соотношении этанол : вода примерно 1 : 1 удастся практически полностью осадить ионы кальция в виде малорастворимого сульфата. Растворимость CaSO_4 в смешанном растворителе снижается за счет понижения энергии сольватации ионов по сравнению с таковой в водном растворе.

ВНИМАНИЕ! Групповым реагентом на катионы II группы является раствор разбавленной серной кислоты (1 моль/л) в присутствии этанола (1 : 1 по объему).

Выполнение реакции. К 2–3 каплям растворов солей кальция, стронция, бария (каждый в отдельной пробирке) добавляют 1–2 капли раствора серной кислоты (1 моль/л), перемешивают, нагревают на водяной бане, обращая внимание на скорость образования осадков в разных пробирках. После охлаждения растворов к раствору сульфата кальция добавляют равный объем этанола, раствор хорошо перемешивают стеклянной палочкой и наблюдают выпадение мелкокристаллического бесцветного осадка сульфата кальция.

Реакция с карбонатами. Растворимые карбонаты [например, K_2CO_3 , Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$] образуют с катионами II группы малорастворимые бесцветные карбонаты. $pK_s = 7.9, 8.8, 8.2$ для карбонатов кальция, стронция и бария, соответственно. Выделившиеся карбонаты катионов II группы хорошо растворимы в уксусной, соляной и азотной кислотах:

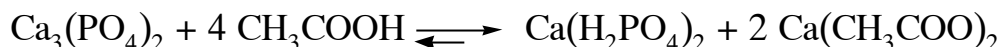
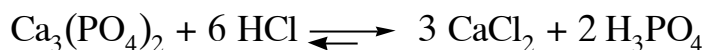


Карбонаты катионов II группы растворяются в воде при насыщении ее углекислым газом с образованием кислых солей, например:



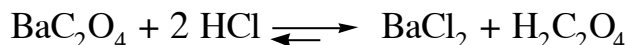
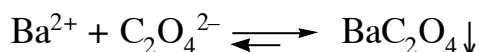
Выполнение реакции. К 2–3 каплям растворов солей катионов II группы (каждый в отдельной пробирке) прибавляют 2–3 капли раствора карбоната натрия (0.25 моль/л) и наблюдают образование бесцветных осадков карбонатов кальция, стронция и бария. Испытывают осадки на растворимость в кислотах. Для этого осадки карбонатов отделяют от раствора центрифугированием, делят на 2 или 3 части и по очереди к осадкам добавляют при нагревании и перемешивании по несколько капель растворов уксусной, соляной и/или азотной кислот (2 моль/л), при этом наблюдают быстрое растворение осадков с выделением пузырьков газообразного диоксида углерода.

Реакция с фосфатами. Растворимые фосфаты (например, Na_2HPO_4) образуют с катионами II группы малорастворимые бесцветные соединения различного состава. При $\text{pH} = 5\text{--}6$ образуются бесцветные аморфные осадки гидрофосфатов MHPO_4 , тогда как в нейтральной и щелочной средах образуются средние фосфаты. Фосфаты катионов II группы растворяются как в сильных кислотах, так и в уксусной кислоте:



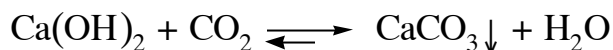
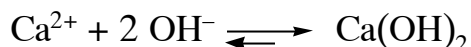
Выполнение реакции. К 2–3 каплям растворов солей катионов II группы (каждый в отдельной пробирке) при $\text{pH} = 5\text{--}6$ добавляют 2–3 капли раствора Na_2HPO_4 , хорошо перемешивают и наблюдают образование бесцветных осадков. Их отделяют центрифугированием и при нагревании растворяют в нескольких каплях растворов (2 моль/л) соляной или уксусной кислот.

Реакция с оксалатами. Растворимые оксалаты образуют с катионами II группы малорастворимые кристаллические бесцветные осадки, заметно различающиеся по растворимости в зависимости от катиона. Наименее растворимым является осадок оксалата кальция ($\text{p}K_s = 8.1$). Все оксалаты катионов II группы хорошо растворимы в соляной и азотной кислотах, а оксалаты бария и стронция растворяются при нагревании в растворе уксусной кислоты.



Выполнение реакции. К 2–3 каплям растворов солей катионов II группы (каждый в отдельной пробирке) добавляют 2–3 капли раствора оксалата аммония, хорошо перемешивают и наблюдают образование бесцветных кристаллических осадков. Осадки отделяют от растворов центрифугированием и растворяют при нагревании в 2–3 каплях растворов (2 моль/л) соляной или уксусной кислот. Отмечают различия в скорости растворения осадков.

Реакция с сильными основаниями. Растворы сильных оснований КОН и NaOH образуют с концентрированными растворами катионов II группы бесцветные аморфные осадки гидроксидов. Наряду с гидроксидами могут осаждаться и карбонаты катионов II группы, поскольку растворы щелочей на воздухе поглощают углекислый газ. При действии растворов сильных оснований и аммиака, не содержащих углекислого газа, на *разбавленные* растворы катионов II группы осадков гидроксидов не образуется:



Реакция с хроматами (дихроматами). Растворимые хроматы (дихроматы; последние существуют в водном растворе в равновесии с хроматами, см. уравнения 1 и 2) образуют с катионами бария и стронция в нейтральном и слабощелочном растворе желтые кристаллические осадки хроматов (см. уравнение 3).



Растворимость хромата кальция достаточно велика и ионы кальция практически не осаждаются из водных растворов в виде CaCrO_4 . В слабокислых растворах при $\text{pH} = 4\text{--}5$ (например, в ацетатном буферном растворе) образуется

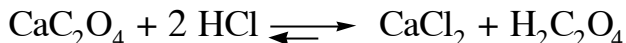
только самый малорастворимый осадок BaCrO_4 ($pK_s = 9.7$). Последний растворим в растворах сильных кислот (например, HCl или HNO_3).

ХАРАКТЕРНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II ГРУППЫ

РЕАКЦИИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ

Эмиссия атомов в пламени. Пламя газовой горелки окрашивается солями кальция в кирпично-красный цвет.

Реакция с оксалатами. Растворимые в воде оксалаты $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ образуют с ионами Ca^{2+} бесцветный кристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4 . Последний нерастворим в уксусной кислоте, но растворим в сильных минеральных кислотах:



ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы стронция и бария. Отличительной особенностью осадков BaC_2O_4 и SrC_2O_4 является их растворимость в уксусной кислоте при нагревании.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора CaCl_2 добавляют 1–2 капли уксусной кислоты (2 моль/л) и при перемешивании 1–2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и наблюдают образование бесцветного кристаллического осадка оксалата кальция.

Реакция с серной кислотой и сульфатами. Серная кислота и растворимые сульфаты (например, Na_2SO_4) при взаимодействии с ионами Ca^{2+} образуют бесцветный кристаллический осадок сульфата кальция, заметно растворяющийся в воде. CaSO_4 растворяется и в достаточно концентрированных растворах сульфата аммония с образованием растворимых в воде сульфатных комплексов. Сульфат кальция кристаллизуется из разбавленных растворов в виде характерных игольчатых кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

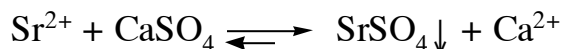
ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы бария, стронция, свинца.

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора CaCl_2 и 1 каплю раствора серной кислоты (1 моль/л), смесь осторожно упаривают на водяной бане до образования каемки кристаллизующейся соли и рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

РЕАКЦИИ ИОНОВ СТРОНЦИЯ

Эмиссия атомов в пламени. Пламя газовой горелки окрашивается солями стронция в карминово-красный цвет.

Реакция с CaSO_4 . Гипсовая вода (насыщенный водный раствор сульфата кальция) образует с ионами стронция бесцветный кристаллический осадок сульфата стронция:



Поскольку концентрация сульфат-ионов в насыщенном растворе сульфата кальция невелика, то осадок сульфата стронция образуется медленно и в небольшом количестве. При этом наблюдается слабое помутнение раствора.

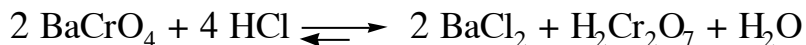
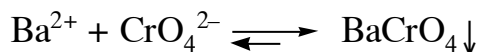
ВНИМАНИЕ! Обнаружению ионов стронция мешают ионы бария и свинца.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора SrCl_2 добавляют 3–4 капли гипсовой воды, нагревают раствор на водяной бане при постоянном перемешивании. Примерно через 10 мин наблюдают образование легкой бесцветной взвеси сульфата стронция SrSO_4 .

РЕАКЦИИ ИОНОВ БАРИЯ

Эмиссия атомов в пламени. Пламя газовой горелки окрашивается солями бария в желто-зеленый цвет.

Реакция с хроматами (дихроматами). Растворимые хроматы (дихроматы) в слабокислых растворах при $\text{pH} = 4\text{--}5$ образуют с ионами бария желтый кристаллический осадок хромата бария, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в минеральных кислотах:



ВНИМАНИЕ! Проведению реакции не мешают ионы стронция и кальция, но мешают ионы ртути(I и II), серебра, свинца и висмута.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора BaCl_2 добавляют 2–3 капли ацетатного буферного раствора, 1–2 капли раствора дихромата (или хромата) калия и наблюдают образование желтого кристаллического осадка BaCrO_4 .

III АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА (ИОНЫ Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+})

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ III ГРУППЫ

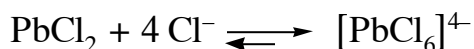
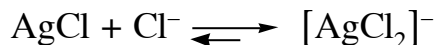
- Растворы катионов этой группы бесцветны.
- Нитраты и нитриты катионов III группы хорошо растворимы в воде.
- Хлориды, бромиды, иодиды, сульфиды, сульфаты, арсениты, арсенаты, хроматы, фосфаты, карбонаты катионов III группы малорастворимы в воде и некоторые из них интенсивно окрашены.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ III ГРУППЫ

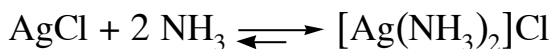
Реакция с соляной кислотой и хлоридами. Соляная кислота и растворимые хлориды образуют с катионами III группы бесцветные осадки, нерастворимые в азотной кислоте



Осадки хлоридов катионов III группы существенно различаются по растворимости, наиболее растворимым является осадок хлорида свинца, который значительно растворяется даже в горячей воде. Хлориды катионов III группы (особенно хлорид свинца) заметно растворяются в избытке концентрированной соляной кислоты с образованием ацидокомплексов:



При действии раствора аммиака на осадок хлоридов катионов III группы хлорид серебра растворяется с образованием бесцветного комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

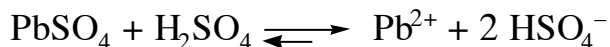
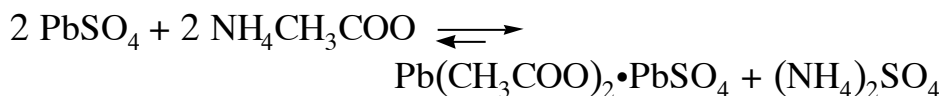
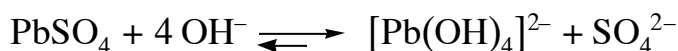


в то время как хлорид ртути(І) чернеет в результате диспропорционирования и выделения металлической ртути и осадков смеси комплексов ртути(ІІ).

ВНИМАНИЕ! Групповым реагентом на катионы ІІІ группы является раствор соляной кислоты (2 моль/л).

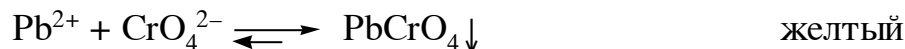
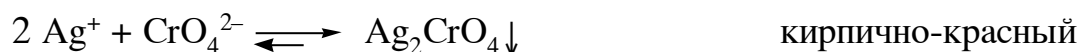
Выполнение реакции. К 2–3 каплям растворов солей катионов ІІІ группы (каждый в отдельной пробирке) добавляют по несколько капель раствора соляной кислоты (2 моль/л) и перемешивают. Образовавшиеся бесцветные осадки отделяют центрифугированием. К осадку хлорида свинца добавляют 8–10 капель дистиллированной воды и нагревают на водяной бане, наблюдают растворение осадка и последующее его осаждение при охлаждении раствора. К осадкам хлоридов серебра и ртути добавляют 1–2 капли раствора аммиака (2 моль/л) и наблюдают в одном случае растворение осадка, а в другом почернение.

Реакция с серной кислотой и сульфатами. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с катионами ІІІ группы бесцветные осадки сульфатов. Наименее растворим в воде осадок PbSO_4 ($pK_s = 8$). Однако PbSO_4 растворяется в растворах сильных оснований, ацетате аммония и заметно растворим в избытке серной кислоты



Выполнение реакции. К 2–3 каплям растворов катионов ІІІ группы (каждый в отдельной пробирке) добавляют 1–2 капли раствора H_2SO_4 (1 моль/л) и наблюдают выпадение осадков (в случае *низкой концентрации* катионов серебра или ртути(І) осадки могут не образоваться). Осадок PbSO_4 отделяют от раствора центрифугированием, делят его на две части, к одной части добавляют избыток раствора гидроксида натрия (6 моль/л), а к другой 5–6 капель 30%-ного раствора ацетата аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, растворы при перемешивании нагревают на водяной бане и наблюдают растворение осадков PbSO_4 .

Реакция с хроматами (дихроматами). Растворимые хроматы (дихроматы; последние существуют в водном растворе в равновесии с хроматами, см. уравнения 1 и 2 в разделе «Определение катионов ІІ группы») образуют с катионами ІІІ группы в нейтральных или слабокислых средах малорастворимые окрашенные соединения:



Все хроматы хорошо растворяются в азотной кислоте, хромат серебра растворим в избытке аммиака, а хромат свинца в избытке гидроксида натрия, в уксусной кислоте нерастворим только хромат свинца.

Выполнение реакций. К 2–3 каплям нейтральных растворов солей катионов III группы (каждый в отдельной пробирке) добавляют 2–3 капли раствора хромата (дихромата) калия, перемешивают, образовавшиеся осадки отделяют от растворов центрифугированием. К осадку хромата ртути добавляют несколько капель раствора уксусной кислоты (2 моль/л), к осадку хромата серебра — избыток раствора аммиака (2 моль/л), к осадку хромата свинца — избыток раствора гидроксида натрия (2 моль/л), нагревают на водяной бане и наблюдают растворение осадков.

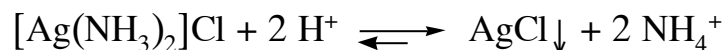
ХАРАКТЕРНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ III ГРУППЫ

РЕАКЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА

Реакция с соляной кислотой и хлоридами. Соляная кислота и растворимые хлориды образуют с ионами серебра малорастворимый в воде бесцветный осадок, не растворимый в минеральных кислотах, но растворимый в аммиаке или в растворе карбоната аммония с образованием бесцветных комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



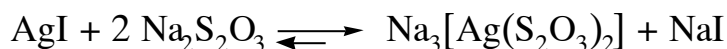
При подкислении раствора диамминсеребра(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ азотной кислотой этот комплекс разрушается и снова выпадает бесцветный осадок хлорида серебра:



Выделившийся AgCl постепенно темнеет на свету ввиду фотохимически инициируемого разложения AgCl , сопровождающегося выделением металлического серебра.

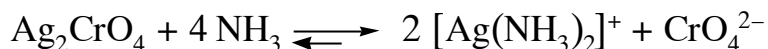
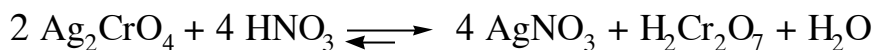
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора AgNO_3 добавляют при перемешивании 1–2 капли раствора соляной кислоты (2 моль/л), отделяют бесцветный творожистый осадок центрифугированием и растворяют в нескольких каплях раствора аммиака (2 моль/л). К полученному раствору добавляют раствор азотной кислоты (2 моль/л) до кислой реакции среды (контроль по индикаторной бумаге) и наблюдают выпадение бесцветного осадка хлорида серебра.

Реакция с иодистоводородной кислотой и иодидами. Иодистоводородная кислота и ее соли образуют с ионами серебра желтоватый осадок иодида серебра, практически нерастворимый в растворе аммиака, но растворимый в растворе тиосульфата натрия с образованием комплексного иона:



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли серебра добавляют при перемешивании 1–2 капли раствора иодида калия, отделяют желтоватый осадок иодида серебра центрифугированием и далее растворяют его в нескольких каплях раствора тиосульфата натрия.

Реакция с хроматами. Хроматы образуют в нейтральной среде ($\text{pH} = 6.5\text{--}7.5$) с ионами серебра кирпично-красный осадок, растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака:



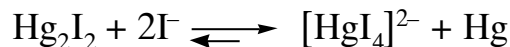
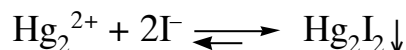
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора AgNO_3 добавляют 2–3 капли раствора хромата калия, наблюдают выпадение осадка Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета. Осадок отделяют от раствора центрифугированием, делят на две части, к одной части добавляют 2–3 капли раствора азотной кислоты (2 моль/л), к другой — 2–3 капли раствора аммиака (2 моль/л) и наблюдают растворение Ag_2CrO_4 .

РЕАКЦИИ ИОНОВ РТУТИ(I)

Реакция с соляной кислотой и хлоридами. Соляная кислота и ее соли образуют с ионами ртути(I) малорастворимый бесцветный осадок Hg_2Cl_2 . При действии аммиака на Hg_2Cl_2 в присутствии воды происходит диспропорционирование на HgCl_2 и Hg . HgCl_2 далее взаимодействует с аммиаком с образованием осадка, состоящего из смеси комплексов, а выделившаяся металлическая ртуть обуславливает черный цвет этого осадка.

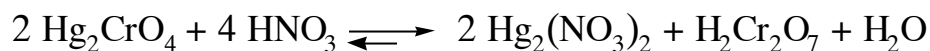
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавляют 2–3 капли раствора соляной кислоты (2 моль/л), отделяют образовавшийся бесцветный осадок центрифугированием, обрабатывают его 2–3 каплями концентрированного раствора аммиака (15 моль/л) и наблюдают быстрое почернение осадка.

Реакция с иодистоводородной кислотой и иодидами. Иодистоводородная кислота и ее соли осаждают из растворов солей ртути(I) осадок иодида ртути(I) зеленого цвета. Последний растворяется в присутствии избытка иодид-ионов, образуя комплекс ртути(II) $[\text{HgI}_4]^{2-}$



Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ медленно, по каплям и при перемешивании добавляют раствор иодида калия, наблюдают выпадение зеленого осадка, который быстро растворяется при дальнейшем добавлении KI. Растворение Hg_2I_2 сопровождается диспропорционированием и образованием черного осадка металлической ртути.

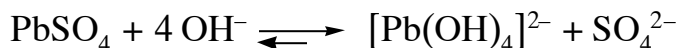
Реакция с хроматами. Хроматы осаждают из растворов солей ртути(I) кирпично-красный хромат ртути, растворимый в избытке азотной кислоты:



Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавляют 1–2 капли раствора хромата калия, осадок хромата ртути Hg_2CrO_4 отделяют центрифугированием и растворяют в нескольких каплях азотной кислоты (6 моль/л).

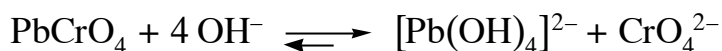
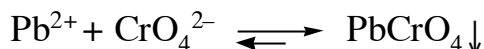
РЕАКЦИИ ИОНОВ СВИНЦА(II)

Реакция с серной кислотой и сульфатами. Серная кислота и растворимые в воде сульфаты осаждают из растворов солей свинца бесцветный кристаллический осадок сульфата свинца, растворимый при нагревании в растворах щелочей и ацетате аммония.



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляют при перемешивании 1–2 капли серной кислоты (1 моль/л) или 2–3 капли раствора сульфата аммония, при этом образуется бесцветный осадок сульфата свинца.

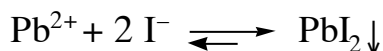
Реакция с хроматами (дихроматами). Растворимые хроматы и дихроматы осаждают из нейтральных или уксуснокислых растворов желтый осадок хромата свинца, практически нерастворимый в уксусной кислоте и ацетате аммония, но хорошо растворимый в избытке щелочи:



Эта реакция позволяет отличить PbCrO_4 от BaCrO_4 , который не растворяется в водном растворе NaOH .

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляют при перемешивании 1–2 капли раствора хромата или дихромата калия, отделяют желтый осадок хромата свинца PbCrO_4 центрифугированием и растворяют его при нагревании в нескольких каплях раствора гидроксида натрия (6 моль/л).

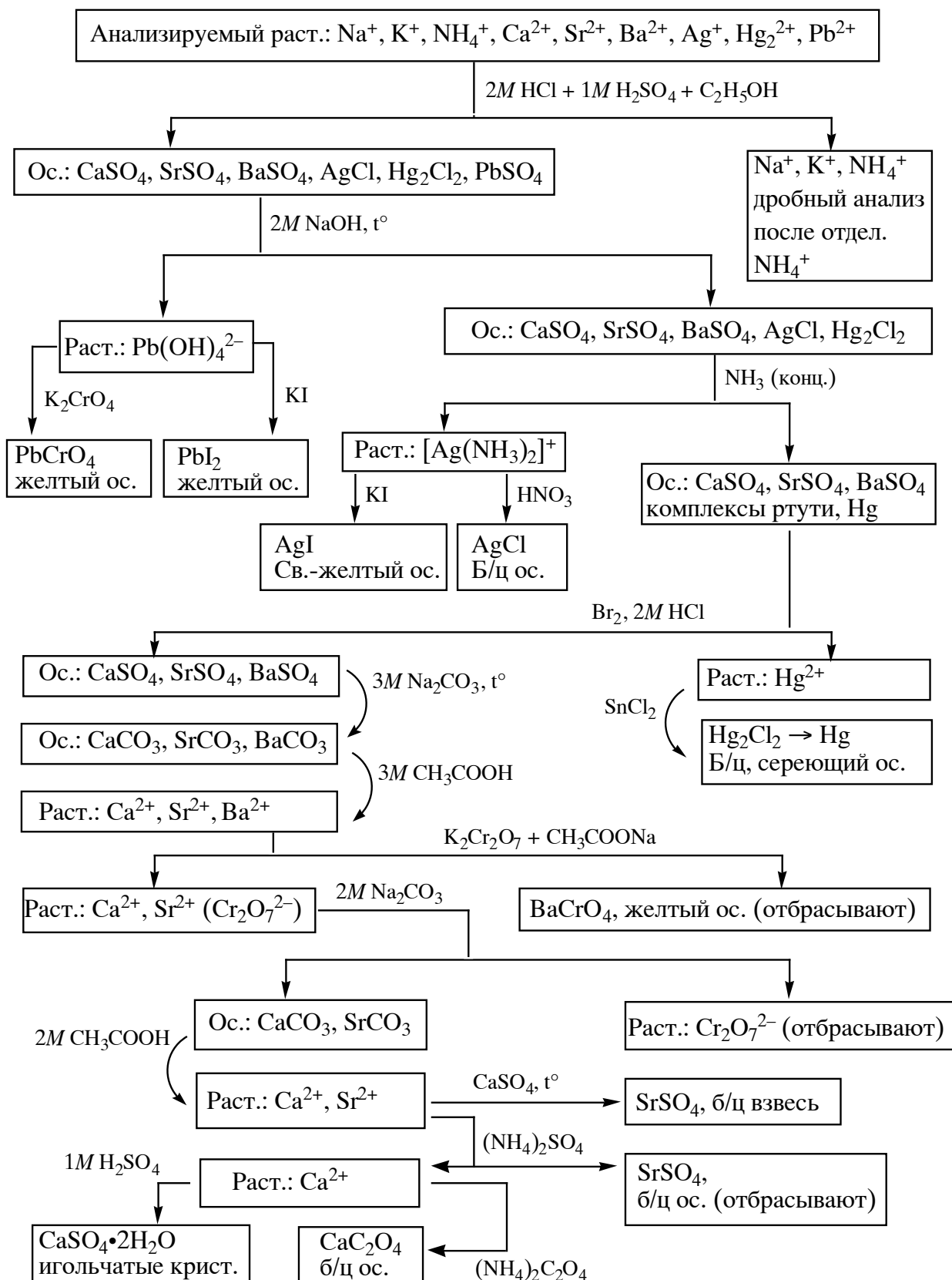
Реакция с иодидами. Иодид калия образует с ионами Pb^{2+} при $\text{pH} = 3\text{--}5$ желтый осадок иодида свинца:



ВНИМАНИЕ! KI нельзя брать в избытке во избежание растворения осадка PbI_2 вследствие комплексообразования иона свинца с иодидным ионом.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляют 1–2 капли раствора иодида калия и наблюдают выпадение желтого осадка PbI_2 . К осадку добавляют несколько капель дистиллированной воды, 2–3 капли раствора уксусной кислоты (2 моль/л) и нагревают на водяной бане в течение 1–2 мин до растворения осадка. При резком охлаждении раствора под струей холодной воды наблюдают образование блестящих золотистых кристаллов.

Схема анализа смеси катионов I–III аналитических групп



IV АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА (ИОНЫ Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и $Cr(VI)$, Sn^{2+} и $Sn(IV)$)

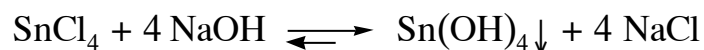
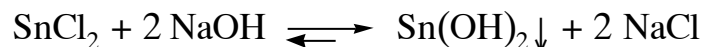
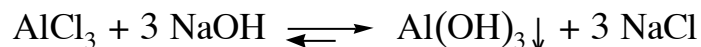
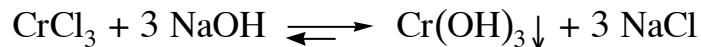
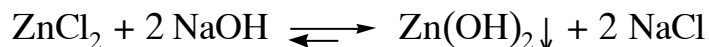
НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ IV ГРУППЫ

- Для катионов IV группы, за исключением Zn^{2+} и Al^{3+} , характерна переменная степень окисления Cr^{3+} и $Cr(VI)$, $Sn(II)$ и $Sn(IV)$.
- Групповым реагентом на IV группу катионов является раствор гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода. В этом случае все ионы переменной степени окисления находятся в высшей степени окисления.
- Малорастворимые гидроксиды катионов IV группы растворимы в избытке сильных оснований.
- Растворы солей цинка и алюминия бесцветны и имеют в результате гидролиза кислую реакцию среды. К малорастворимым соединениям относятся гидроксиды, фосфаты, сульфиды и др.
- Растворы солей хрома окрашены: растворимые соли хрома(III) имеют окраску от зеленой до фиолетовой, ионы хрома(VI) образуют в щелочной среде анионы CrO_4^{2-} желтого цвета и в кислой среде анионы $Cr_2O_7^{2-}$ оранжевого цвета. Из соединений хрома(III) малорастворимы гидроксиды, фосфаты, из соединений хрома(VI) малорастворимы хроматы бария, свинца, серебра, висмута, ртути и т.д.
- Гидроксипроизводные иона $Sn(II)$ обладают преимущественно основными свойствами. Тем не менее, они заметно гидролизуются в водных растворах и могут образовывать станниты (например, $Na_2[Sn(OH)_4]$). Гидроксипроизводные иона $Sn(IV)$ амфотерны, при действии избытка щелочи образуются станнаты (например, $Na_2[Sn(OH)_6]$). Соли олова(II) и олова(IV) хорошо растворяются в растворах соляной кислоты с образованием комплексных ионов $[SnCl_4]^{2-}$ и $[SnCl_6]^{2-}$. Растворы солей олова, а также большинство малорастворимых соединений (гидроксиды, основные соли и кислоты) бесцветны. Характерную окраску имеют сульфиды олова: сульфид олова(II) — темно-коричневый, а сульфид олова(IV) — желтый.

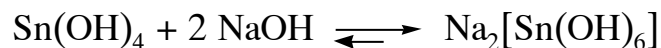
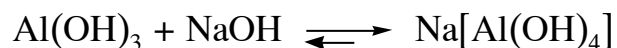
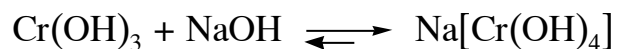
НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV ГРУППЫ

Реакции с сильными основаниями. При действии эквивалентных количеств гидроксидов калия или натрия на катионы IV аналитической группы

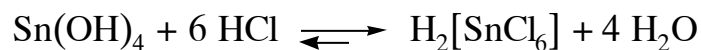
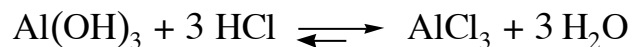
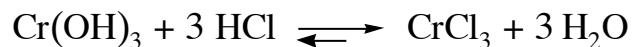
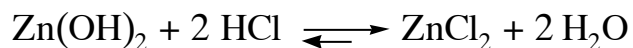
образуются осадки бесцветных гидроксидов цинка, алюминия, олова, а также серо-зеленый гидроксид хрома.



Все гидроксиды имеют амфотерный характер и растворимы в избытке щелочей:



Гидроксиды также растворимы в избытке кислот:



Выполнение реакций. В ряд пробирок помещают по 2–3 капли растворов солей алюминия, цинка, хрома, олова, затем в каждую из пробирок осторожно добавляют равный объем гидроксида натрия (2 моль/л), наблюдают образование

осадков гидроксидов. Далее в каждую пробирку добавляют при перемешивании и нагревании несколько капель раствора гидроксида натрия (6 моль/л) и несколько капель 3%-ного пероксида водорода и наблюдают растворение осадков и появление желтой окраски растворов, содержащих ионы хрома.

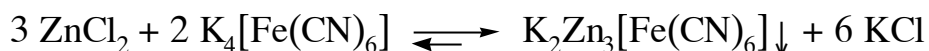
Реакция с раствором NH_3 . При действии растворов аммиака на раствор катионов IV аналитической группы также образуются осадки гидроксидов алюминия, олова, хрома. Ионы цинка в избытке аммиака растворяются с образованием комплексных ионов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Положение равновесия между этими двумя комплексными ионами зависит от концентрации аммиака в растворе.

Выполнение реакции. В ряд пробирок помещают по 2–3 капли растворов солей алюминия, цинка, хрома(III), олова(II и IV), в каждую из пробирок добавляют при перемешивании по 2–3 капли концентрированного раствора аммиака и наблюдают *выпадение* осадков гидроксидов алюминия, хрома, олова и *отсутствие* осадка в пробирке, содержащей соль цинка.

ХАРАКТЕРНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV ГРУППЫ

РЕАКЦИИ ИОНОВ ЦИНКА

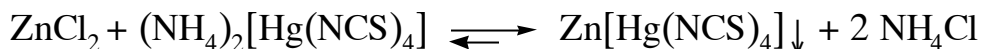
Реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами цинка бесцветный осадок, практически нерастворимый в разбавленной соляной кислоте:



ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы железа(III), меди, кадмия, ртути(II) и серебра. Реакция позволяет обнаружить ионы цинка в присутствии ионов алюминия.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям слабокислого или нейтрального раствора соли цинка добавляют при перемешивании 2–3 капли раствора гексацианоферрата(II) калия и наблюдают выпадение бесцветного осадка.

Реакция с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$. Тетрароданмеркуриат(II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ в слабокислой среде образует с ионами цинка бесцветный осадок в виде характерных кристаллов:



В присутствии незначительной примеси соли кобальта могут выпадать голубоватые смешанные кристаллы состава $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ и $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$,

которые в отсутствие ионов цинка не образуются. Из более концентрированных растворов солей кобальта осадок $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ выпадает быстро и в отсутствие ионов Zn^{2+} . Осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ растворяется в сильных кислотах и разлагается щелочами с образованием желтого осадка HgO .

ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы железа(III), никеля, кобальта, меди.

Выполнение реакции. Каплю слабокислого анализируемого раствора помещают на предметное стекло и слегка упаривают на пару водяной бани до начала появления каемки кристаллизующейся соли, затем наносят каплю раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ и через 2–3 мин рассматривают характерные кристаллы под микроскопом. Можно эту же реакцию проводить в пробирке. В этом случае к 2–3 каплям слабокислого анализируемого раствора добавляют одну каплю 0.02%-ного раствора соли кобальта(II) (например, CoCl_2) и 2–3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$, потирают стенки пробирки стеклянной палочкой и через несколько минут наблюдают образование голубоватого кристаллического осадка смешанной соли.

РЕАКЦИИ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ

Реакция с ализарином S. Ализарин S (натриевая соль 1,2-диокси антрахинон-3-сульфо кислоты) образует с ионами алюминия в слабощелочной среде осадок комплекса, имеющего сложное и не до конца установленное строение, ярко-красного цвета.

ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы железа(III), хрома(III), цинка(II) и марганца(II).

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для маскирования мешающих ионов. Далее в центр влажного пятна наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора ализарина S и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. При этом образуется фиолетовое пятно ализарина S и его комплекса с алюминием. Чтобы их отличить друг от друга, обрабатывают бумагу одной каплей водного раствора уксусной кислоты (2 моль/л), при этом окраска свободного реагента переходит в желтую, а окраска комплекса с алюминием остается без изменения.

Реакция с морином. Морин (3,5,7,2',4'-пентагидроксифлавонон) образует с ионами алюминия при $\text{pH} = 4\text{--}6$ (ацетатный буферный раствор) люминесцирующее желто-зеленым цветом комплексное соединение.

ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы цинка, которые также образуют люминесцирующие комплексы, а также ионы никеля, кобальта, меди,

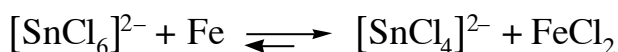
хрома, железа во всех степенях окисления, которые обычно тушат люминесценцию комплекса алюминия с морином.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли алюминия добавляют 2–3 капли ацетатного буферного раствора (pH = 4–6) и 2–3 капли раствора морины. Желтовато-зеленоватую люминесценцию раствора наблюдают при помощи источника ультрафиолетового излучения. Обязательно делают холостую пробу, содержащую все реактивы, за исключением ионов алюминия.

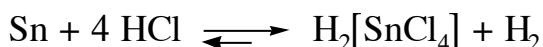
РЕАКЦИИ ИОНОВ ОЛОВА(II и IV)

Реакции восстановления. Реакции, основанные на восстановлении ионов олова(IV) до олова(II):

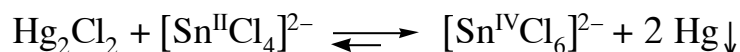
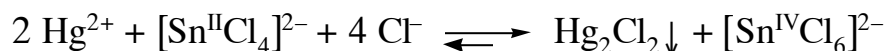
(а) *Металлическим железом*



(б) *Металлическим цинком.* Цинк в солянокислой среде может восстанавливать ионы олова(IV) до различных степеней окисления с образованием иона $[\text{SnCl}_4]^{2-}$, металлического олова и нестабильного гидрида олова SnH_4 (станнан). При действии HCl в отсутствие восстановителя металлическое олово снова переходит в раствор.

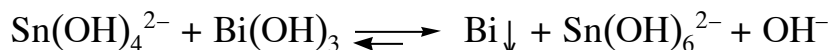
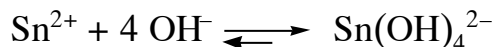


Хлорид ртути(II) восстанавливается ионами олова(II) с образованием бесцветного осадка хлорида ртути(I), чернеющего под действием избытка ионов олова(II) в результате выделения металлической ртути:



Выполнение реакции. К 3–4 каплям раствора, содержащего соль олова(IV), добавляют крупинку металлического цинка или кусочек железной проволоки; раствор подкисляют соляной кислотой (2 моль/л), если нужно, нагревают на водяной бане до заметного выделения пузырьков водорода. Затем непрореагировавшие металлы удаляют из раствора, а к прозрачному раствору добавляют 2–3 капли раствора хлорида ртути(II) и наблюдают образование бесцветного, сереющего осадка.

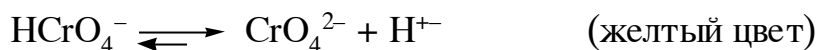
Восстановление солей Bi(III). Соли Bi(III) легко восстанавливаются до металла солями олова(II) в щелочной среде:



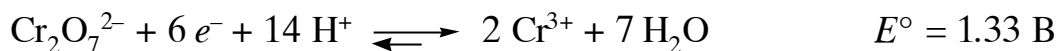
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли олова(II) добавляют 3–4 капли раствора гидроксида натрия (6 моль/л) (до щелочной реакции раствора и растворения осадка гидроксида олова) и 2–3 капли раствора нитрата висмута. Наблюдают быстрое образование черного осадка металлического висмута.

РЕАКЦИИ ИОНОВ ХРОМА(III и VI)

В водных растворах между хромат- и дихромат-ионами существует равновесие:



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал в кислой среде:

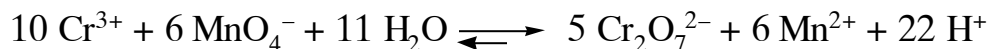


В щелочной среде:

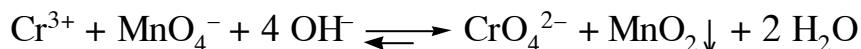


Реакция с KMnO_4 . Перманганат калия окисляет ионы хрома(III) до ионов хрома(VI) в соответствии со следующими уравнениями:

В кислой среде

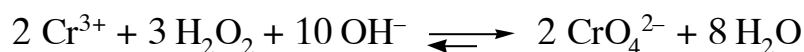


В щелочной среде



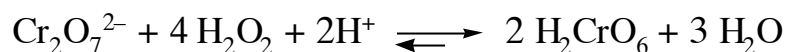
Выполнение реакции. К 2–3 каплям кислого раствора соли хрома(III) добавляют раствор перманганата калия до исчезающей при кипячении розовой окраски. Для удаления избытка перманганат-ионов добавляют 2–3 капли раствора соли марганца(II), образовавшийся осадок диоксида марганца(IV) отделяют центрифугированием и наблюдают оранжевую окраску дихромат-ионов.

Реакция с H_2O_2 . Пероксид водорода окисляет ионы хрома(III) до ионов хрома(VI) в щелочной среде:



Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли хрома(III) добавляют при перемешивании 2–3 капли раствора гидроксида натрия (6 моль/л) и 6–8 капель 3%-ного раствора пероксида водорода, раствор нагревают на водяной бане и наблюдают образование желтой окраски хромат-ионов.

При действии H_2O_2 на *подкисленный раствор*, содержащий хромат- или дихромат-ионы, образуется надхромовая кислота H_2CrO_6 , вследствие чего раствор окрашивается в синий цвет:



В водном растворе надхромовая кислота неустойчива и разлагается с образованием ионов хрома(III). При этом синяя окраска переходит в зеленую. Для предотвращения разложения H_2CrO_6 экстрагируют в диэтиловый эфир или амиловый спирт, в которых она проявляет большую устойчивость по сравнению с водным раствором.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли хрома(III) добавляют 1–2 капли раствора H_2SO_4 (1 моль/л), 2–3 капли раствора KMnO_4 и несколько минут нагревают на водяной бане. Окраска раствора должна быть ярко-малиновой. Осадок диоксида марганца отделяют центрифугированием и отбрасывают. Центрифугат охлаждают (ВНИМАНИЕ: охлаждение обязательно!), прибавляют 8–10 капель диэтилового эфира (ВНИМАНИЕ: диэтиловый эфир чрезвычайно огнеопасен!) или амилового спирта и 2–3 капли 3%-раствора H_2O_2 , после чего смесь энергично встряхивают. Наблюдают синюю окраску органического слоя вследствие образования H_2CrO_6 .

V АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА (ИОНЫ Mg^{2+} , Mn^{2+} , BiO^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} , $Sb(III)$ и $Sb(V)$)

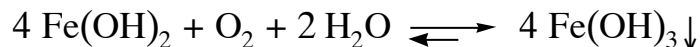
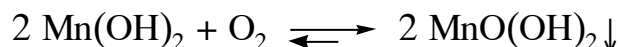
НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ V ГРУППЫ

- Катионы V группы при взаимодействии с растворами сильных оснований образуют осадки гидроксидов, нерастворимые в избытке гидроксидов или водном растворе аммиака, но растворимые в кислотах.
- *Групповым реагентом на V группу катионов является раствор гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода.* В этом случае ионы переменной степени окисления находятся в степени окисления $Mn(IV)$, $Fe(III)$ и $Sb(V)$.
- Нитраты, хлориды, сульфаты железа и марганца хорошо растворимы в воде. Соли висмута и сурьмы при растворении легко гидролизуются с образованием бесцветных основных солей. Сульфиды, карбонаты и фосфаты катионов V группы малорастворимы в воде.
- Выраженные окислительно-восстановительные свойства в водных растворах проявляют ионы марганца, железа и сурьмы.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ V ГРУППЫ

Реакции с сильными основаниями. Растворы сильных оснований (гидроксиды калия и натрия) образуют с катионами V группы бесцветные осадки гидроксидов $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $SbO(OH)_3$, а также $Fe(OH)_2$ зеленоватого цвета и $Fe(OH)_3$ — буро-красного цвета.

Гидроксиды железа(II) и марганца(II) при взаимодействии с кислородом воздуха превращаются в продукты окисления буро-коричневого цвета:



При действии сильных оснований на растворы катионов V группы в присутствии пероксида водорода сразу образуются гидроксиды железа(III), марганца(IV), сурьмы(V), висмута(III).

Гидроксиды железа(II и III) и марганца(II) хорошо растворимы в сильных минеральных кислотах. Гидроксид марганца(IV) растворяется в кислотах в

присутствии восстановителя (пероксида водорода). Гидроксиды сурьмы(III и V) растворяются в соляной кислоте с образованием комплексных анионов $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{SbCl}_6]^-$, при растворении в азотной кислоте образуется малорастворимая сурьмяная кислота HSbO_3 .

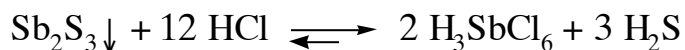
Выполнение реакций. К 2–3 каплям растворов солей катионов V группы (каждый в отдельной пробирке) добавляют при нагревании и перемешивании 1–2 капли раствора гидроксида натрия (6 моль/л) до щелочной реакции среды и 2–3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Осадки отделяют центрифугированием и растворяют:

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — в нескольких каплях азотной кислоты (1 моль/л);
- Гидроксид марганца(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$ — в азотной кислоте (1 моль/л) и 2–3 каплях пероксида водорода (3%-ный раствор);
- Гидроксид сурьмы(V) $\text{SbO}(\text{OH})_3$ — в нескольких каплях раствора HCl (6 моль/л).

Реакции с сульфидами. Растворимые сульфиды образуют с катионами V группы (кроме ионов магния) аморфные осадки

- сульфидов железа(II и III), висмута(III) *черного* цвета;
- сульфида марганца(II) *розоватого* цвета;
- сульфидов сурьмы(III и V) *оранжевого* цвета.

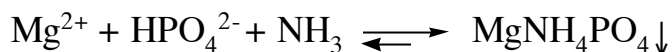
Сульфиды железа и марганца растворимы в кислотах соляной, серной и азотной, а сульфид висмута — в азотной. Сульфиды сурьмы растворимы в растворах гидроксида и сульфида натрия и в растворах соляной кислоты:



ХАРАКТЕРНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ V ГРУППЫ

РЕАКЦИИ ИОНОВ МАГНИЯ

Реакция с Na_2HPO_4 . Гидрофосфат натрия образует с ионами магния в аммиачном буферном растворе $\text{pH} \approx 9$ бесцветный кристаллический осадок двойной соли, растворимый в уксусной кислоте и минеральных кислотах:



Проведению реакции мешают ионы, образующие в этих же условиях малорастворимые фосфаты: бария, стронция, кальция, марганца, железа, алюминия, хрома, висмута и др. При постепенном прибавлении раствора аммиака к кислому раствору соли магния происходит медленное выделение крупных кристаллов MgNH_4PO_4 . При избытке аммиака может образоваться аморфный осадок гидроксида магния.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли магния прибавляют 3–4 капли раствора соляной кислоты (2 моль/л) и 2–3 капли раствора гидрофосфата натрия. Добавляют 1 каплю фенолфталеина и по каплям при перемешивании прибавляют раствор аммиака (2 моль/л) до слабо-розовой окраски раствора. Наблюдают образование бесцветного осадка двойного фосфата магния-аммония.

Реакция с 8-оксихинолином. 8-оксихинолин образует с ионами магния при $\text{pH} = 9\text{--}12$ комплексное соединение, флуоресцирующее зеленым светом.

ВНИМАНИЕ! Мешают проведению реакции ионы алюминия и цинка.

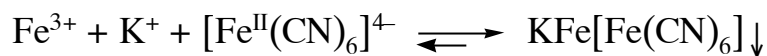
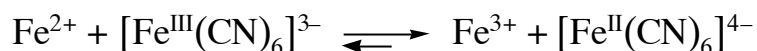
Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы магния, и каплю этанольного раствора реагента, затем обрабатывают пятно каплей концентрированного раствора аммиака и в ультрафиолетовом свете наблюдают зеленое свечение влажного пятна.

Реакция с люмомагнезоном. Люмомагнезон образует с ионами магния комплексное соединение, люминесцирующее желтым светом в аммиачном буферном растворе при $\text{pH} \approx 9$.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли магния добавляют 8–10 капель дистиллированной воды, 3–4 капли аммиачного буферного раствора и каплю этанольного раствора люмомагнезона. В ультрафиолетовом свете наблюдают желтую люминесценцию раствора. Обязательно проводят холостой опыт: для этого в пробирку помещают 10–13 капель дистиллированной воды и все остальные реагенты, кроме соли магния.

РЕАКЦИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(II)

Реакция с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ окисляет ионы железа(II) в железо(III), в результате взаимодействия ионов железа(III) и аниона гексацианоферрата(II) образуется интенсивно синий осадок «берлинской лазури».



Реакцию проводят в кислой среде, проведению реакции мешает большое содержание ионов железа(III). Осадки с $K_3[Fe(CN)_6]$ образуют ионы кобальта, никеля, марганца, кадмия, висмута, свинца, серебра, ртути и др., но все они окрашены малоинтенсивно и не мешают обнаружению ионов железа(II).

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли железа(II) добавляют 1–2 капли раствора HCl (2 моль/л) и 1–2 капли раствора гексацианоферрата(III) калия, наблюдают образование интенсивно окрашенного синего осадка.

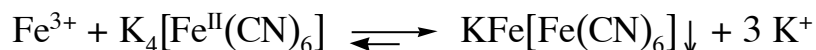
Реакция с диметилглиоксимом. Диметилглиоксим $HON=C(CH_3)-C(CH_3)=NOH$ образует с ионами Fe^{2+} в аммиачной среде комплекс красного цвета. При действии пероксида водорода раствор обесцвечивается и выпадает бурый осадок гидроксида железа(III).

ВНИМАНИЕ! Если в растворе есть примесь Fe^{3+} , то одновременно может выпасть бурый осадок гидроксида железа(III). В этом случае реакцию проводят в присутствии винной кислоты. Определению мешают ионы $Ni(II)$, которые образуют нерастворимый в воде диметилглиоксимат никеля красного цвета.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли железа(II) добавляют 1–2 капли раствора диметилглиоксима и раствор аммиака (2 моль/л) до $pH \approx 9$, наблюдают красное окрашивание раствора.

РЕАКЦИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)

Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в слабокислой среде образует с ионами железа(III) темно-синий осадок берлинской лазури:



Реакция специфична, но мешают соединения, окисляющие $K_4[Fe(CN)_6]$. Осадок малорастворим в минеральных кислотах, под действием щелочей разлагается с образованием бурого осадка гидроксида железа(III).

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли железа(III) добавляют 1 каплю раствора гексацианоферрата(II) калия и наблюдают образование синего осадка «берлинской лазури».

Реакция с NCS^- . Тиоцианат калия (или аммония) в кислой среде образует с ионами железа(III) смесь комплексов красно-бурого цвета:



ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают комплексообразователи, связывающие ионы Fe^{3+} в более прочные комплексные соединения: фторид, оксалат, тартрат-ионы или соединения, восстанавливающие ионы железа(III) до железа(II).

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли железа(III) добавляют 2–3 капли раствора тиоцианата аммония и наблюдают кроваво-красное окрашивание раствора.

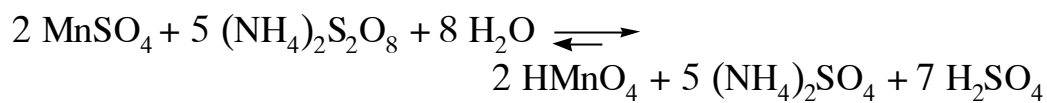
Реакция с сульфосалициловой кислотой. Сульфосалициловая кислота образует с ионами Fe^{3+} ряд комплексов различной окраски: в слабокислой среде при $\text{pH} \approx 2$ — малиново-фиолетового цвета, в нейтральной среде при $\text{pH} = 6–7$ — бурого цвета, а в щелочной среде при $\text{pH} \geq 9$ — желтого цвета.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли железа(III) при $\text{pH} \approx 2$ добавляют 1–2 капли раствора сульфосалициловой кислоты, наблюдают фиолетово-малиновое окрашивание раствора, доводят раствором аммиака (2 моль/л) pH раствора до ≈ 9 и наблюдают переход окраски в желтую.

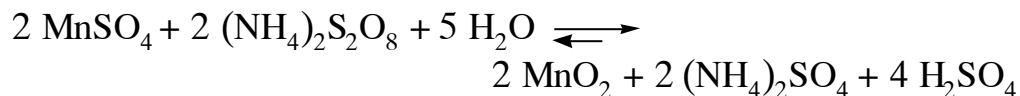
РЕАКЦИИ ИОНОВ МАРГАНЦА(II)

Сильные окислители окисляют ионы марганца(II) в кислой среде до перманганат-ионов, имеющих характерную красно-фиолетовую окраску. Для окисления ионов марганца(II) используют:

- Пероксидисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислой среде в присутствии катализатора (соли серебра):

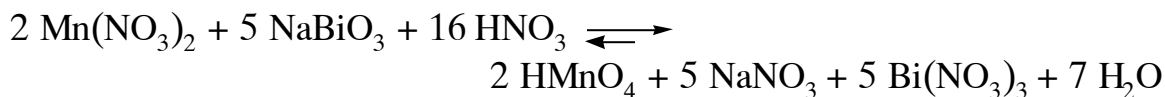


В отсутствие катализатора окисление идет до марганца(IV), при этом выпадает черно-коричневый осадок диоксида:



Выполнение реакции. В пробирку помещают 5–6 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 каплю раствора H_2SO_4 (1 моль/л), 2 капли 1%-ного раствора нитрата серебра и нагревают на водяной бане. В горячую смесь добавляют 1–2 капли раствора MnSO_4 или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и наблюдают появление красно-фиолетовой окраски раствора.

- Висмутат натрия NaBiO_3 в среде азотной кислоты окисляет ионы марганца(II) до перманганат-ионов:



Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли марганца(II) добавляют 3–4 капли раствора азотной кислоты (2 моль/л) и несколько миллиграммов сухого висмутата натрия, раствор с осадком хорошо перемешивают, осадок отделяют центрифугированием и наблюдают красно-фиолетовое окрашивание раствора.

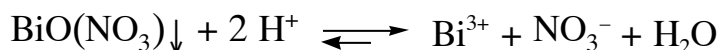
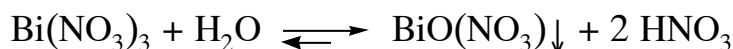
- Диоксид свинца PbO_2 окисляет Mn^{2+} в азотнокислой среде при нагревании:



Выполнение реакции. В пробирку помещают небольшое количество порошка PbO_2 , прибавляют 4–5 капель раствора HNO_3 (6 моль/л), нагревают и прибавляют 1 каплю раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ или MnSO_4 , перемешивают и снова нагревают. После центрифугирования наблюдают красно-фиолетовое окрашивание раствора.

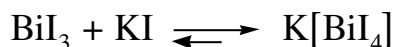
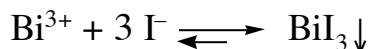
РЕАКЦИИ ИОНОВ ВИСМУТА(III)

Гидролиз — одна из характерных реакций иона Bi^{3+} . При разбавлении водных растворов солей $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и BiCl_3 образуется бесцветный осадок основных солей. Осадки основных солей висмута растворимы в минеральных кислотах (лучше всего в азотной кислоте), нерастворимы в винной кислоте.



Выполнение реакции. 1–2 капли раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ сильно разбавляют водой (примерно 4–5 капель). При этом наблюдают образование осадка, к которому прибавляют по каплям раствор HCl (2 моль/л) до полного растворения.

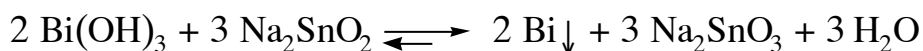
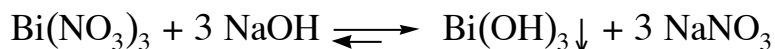
Реакция с иодид-ионами. Иодид калия KI осаждает из растворов солей висмута черный осадок BiI_3 , растворимый в избытке реагента с образованием комплексного иона $[\text{BiI}_4]^-$:



ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы железа(III) и меди(II), которые в кислой среде окисляют иодид-ионы до элементарного иода.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли висмута добавляют осторожно по каплям раствор иодида калия до образования черного осадка иодида висмута и еще несколько капель KI до растворения осадка BiI_3 .

Реакция с SnCl_2 . SnCl_2 восстанавливает ионы висмута(III) в щелочной среде до металлического висмута, выпадающего в виде черного осадка:

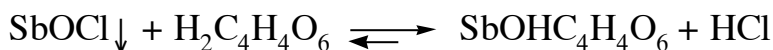
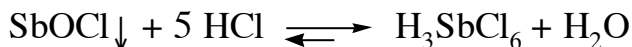
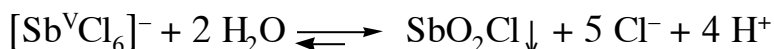
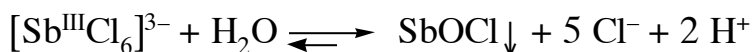


ВНИМАНИЕ! (а) Следует избегать прибавления концентрированной щелочи, а также нагревания, поскольку в этих условиях может выпасть черный осадок металлического олова вследствие разложения Na_2SnO_2 . (б) Проведению реакции мешают ионы серебра, ртути(I и II).

Выполнение реакции. В отдельной пробирке готовят раствор станнита натрия. Для этого к 2–3 каплям раствора SnCl_2 прибавляют раствор NaOH (2 моль/л) до растворения первоначально образовавшегося осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Далее, к 2–3 каплям раствора соли висмута на холоду добавляют при перемешивании несколько капель свежеприготовленного раствора станнита натрия (реакция полученного раствора должна быть щелочной) и наблюдают выпадение черного осадка металлического висмута.

РЕАКЦИИ ИОНОВ СУРЬМЫ(III и V)

Соли сурьмы легко гидролизуются в водных растворах с образованием малорастворимых основных солей, растворяющихся в избытке HCl и в винной кислоте. В азотной кислоте соли сурьмы не растворяются, но переходят в малорастворимую сурьмяную кислоту.

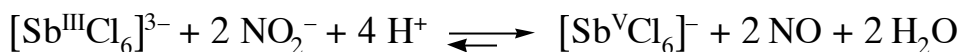


Соли сурьмы легко восстанавливаются до металла действием металлического железа, цинка, алюминия. Металлическая сурьма не растворяется в HCl, а только в смеси соляной кислоты и окислителя (например, азотной кислоты).

ВНИМАНИЕ! Проведению реакции восстановления ионов сурьмы мешают ионы серебра(I), ртути(II) и висмута(III).

Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора соли сурьмы(III, V) добавляют несколько капель концентрированной HCl, опускают в этот раствор очищенный кусочек железной проволоки или крупинку металлического цинка, наблюдают выделение газообразного водорода, через несколько минут непрореагировавший металл удаляют и наблюдают образование бархатисто-черного осадка металлической сурьмы.

Реакция с метиловым фиолетовым. Краситель метиловый фиолетовый в сильноокислом водном растворе образует с гексахлорантимономатом $[\text{SbCl}_6]^-$ суспензию сине-фиолетового цвета. Выпавший осадок хорошо растворим в толуоле. Катион метилового фиолетового осаждает только ион $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]^-$, поэтому ионы сурьмы(III) окисляют до ионов сурьмы(V) при помощи раствора нитрита натрия:



Мешающий избыток окислителя устраняют при помощи раствора мочевины.

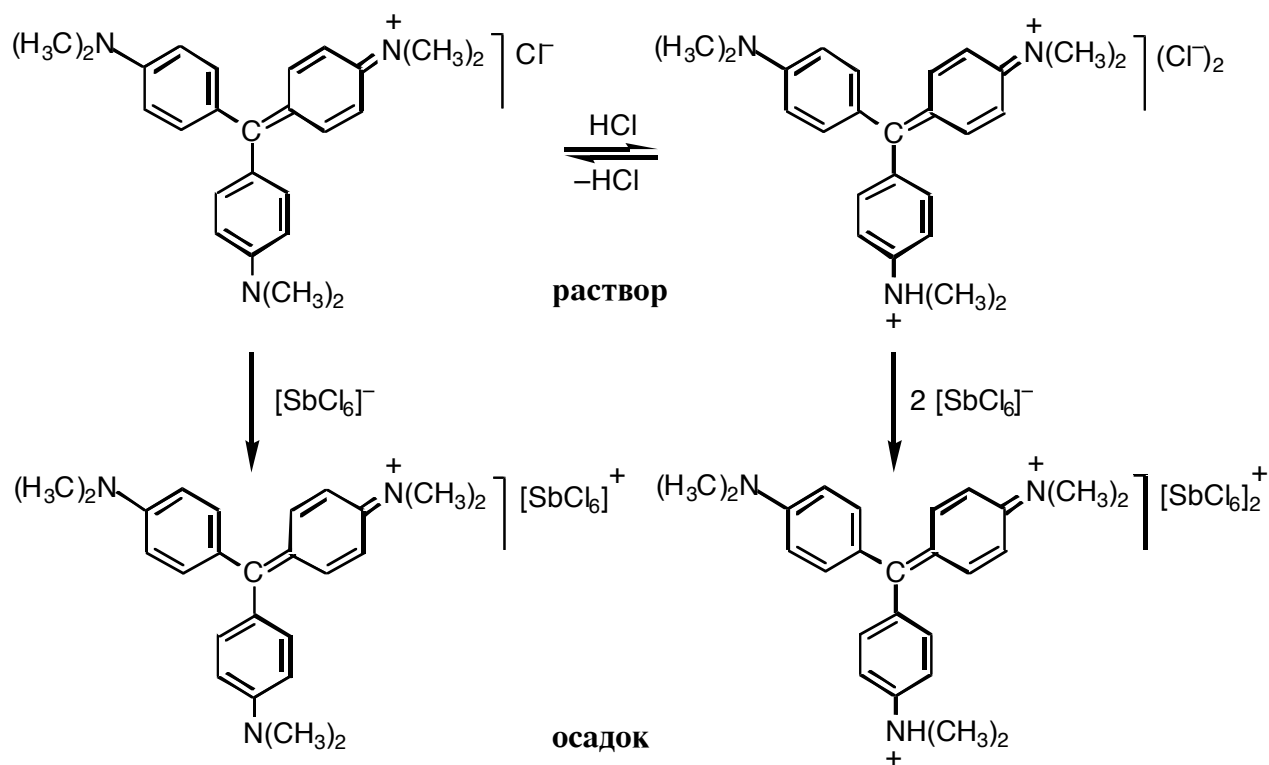
Sb(V) в растворе может находиться в виде ионов различного состава, но обычно преобладают кислородсодержащие ионы, которые с метиловым фиолетовым не взаимодействуют. Для их перевода в комплекс $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]^-$ необходимо вначале восстановить Sb(V) до Sb(III) хлоридом олова(II) в солянокислой среде (10 моль/л), а затем вновь окислить образующийся $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ нитритом натрия.

Образование ионов $[\text{SbCl}_6]^-$ происходит только в сильноокислых растворах HCl, а образование осадка с катионом метилового фиолетового при pH = 1.0–1.5. Поэтому перед добавлением метилового фиолетового кислотность раствора

следует снизить путем разбавления раствора дистиллированной водой. Сам метиловый фиолетовый может служить индикатором для установления приблизительной кислотности водного раствора:

pH	0	1	2	3
Цвет	Желтый	Зеленый	Синий	Фиолетовый

Раствор должен быть зеленым или сине-зеленым (pH = 1–2), но не желтым (pH < 1) или фиолетовым (pH ≈ 3).



Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли сурьмы(III, V) добавляют 3–5 капель концентрированной HCl и прибавляют по каплям раствор SnCl₂ до просветления раствора и еще 1–2 капли избытка раствора восстановителя. Затем прибавляют по каплям 10%-ный раствор нитрита натрия до исчезновения образующейся вначале буровой окраски и еще дополнительно 1–2 капли раствора окислителя. Раствору дают постоять 1–2 мин. Приливают по каплям раствор мочевины до прекращения вспенивания, раствор разбавляют водой до 5–6 мл, прибавляют каплю метилового фиолетового и 1 мл толуола. Смесь энергично встряхивают и наблюдают синюю окраску органического слоя.

VI АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА (ИОНЫ Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ VI ГРУППЫ

- Ионы VI группы при взаимодействии с водным раствором аммиака образуют осадки гидроксидов, растворимые в избытке реагента.
- *Групповым реагентом на VI группу катионов является раствор аммиака в присутствии пероксида водорода.* В этом случае все ионы переменной степени окисления находятся в высшей степени окисления.
- Большинство соединений катионов группы VI малорастворимы в воде. Нерастворимы в воде гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты, гексацианоферраты и др. Растворимы в воде все хлориды, кроме хлорида меди(I), сульфаты, нитраты, ацетаты.
- Водные растворы некоторых катионов VI группы имеют характерную окраску: соли кобальта — розового цвета, никеля — зеленого, меди — синего, растворимые соли кадмия и ртути бесцветны. Аммиачные комплексы также имеют характерную окраску (см. ниже).

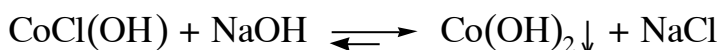
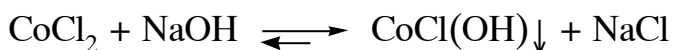
НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ VI ГРУППЫ

Реакция с аммиаком. Водный раствор аммиака при взаимодействии с катионами VI группы *в эквивалентных количествах* образует осадки различного и зачастую переменного состава — гидроксиды, основные соли, аммиачные комплексы. При этом соединения меди и кобальта синие, никеля — зеленые, а кадмия и ртути бесцветные. Все эти осадки растворяются в *избытке* аммиака с образованием комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (желтый), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (синеватый), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (синий), $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$; бесцветные).

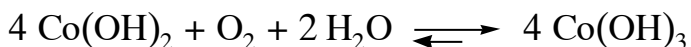
Комплекс $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на воздухе под действием кислорода превращается в аммиачный комплекс кобальта(III).

Выполнение реакции. К 2–3 каплям растворов катионов VI группы добавляют по 1–2 капли раствора аммиака (2 моль/л) до выпадения осадков, затем при перемешивании добавляют несколько капель концентрированного раствора аммиака, наблюдают растворение осадков, обращая внимание на цвет растворов.

Реакция с сильными основаниями. При взаимодействии растворов солей катионов VI группы с гидроксидами калия и натрия образуются гидроксиды, оксиды и основные соли. При осторожном добавлении гидроксида натрия к растворам солей никеля и кобальта выпадают основные соли CoCl(OH) синего цвета, NiCl(OH) зеленого цвета, при добавлении избытка щелочи при нагревании основные соли переходят в гидроксиды Co(OH)_2 розового цвета и Ni(OH)_2 зеленого цвета. Например, для кобальта:

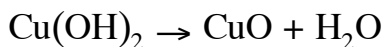
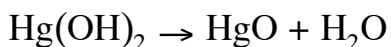


На воздухе розовый Co(OH)_2 постепенно переходит в темно-бурый гидроксид кобальта(III) Co(OH)_3 :



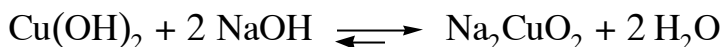
В щелочных растворах в присутствии окислителей, например, пероксида водорода, окисление происходит мгновенно.

При взаимодействии солей ртути и меди с гидроксидами первоначально образуются голубой осадок гидроксида меди Cu(OH)_2 и бесцветный осадок гидроксида ртути Hg(OH)_2 , которые при нагревании разлагаются с выделением черного оксида меди CuO и желтого оксида ртути HgO :



При действии гидроксидов натрия или калия на растворы солей кадмия образуется бесцветный осадок гидроксида кадмия Cd(OH)_2 .

Гидроксиды катионов VI группы растворимы в растворах сильных кислот и аммиака. Cu(OH)_2 заметно растворим в растворах сильных щелочей с образованием купритов:



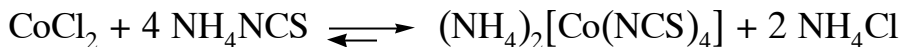
Реакция с сероводородом и растворимыми сульфидами. Катионы VI группы при взаимодействии с H_2S или растворимыми сульфидами образуют осадки CoS , NiS , CuS , HgS черного цвета и CdS желтого цвета.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия. $K_4[Fe(CN)_6]$ образует со всеми катионами VI группы малорастворимые соединения общей формулы $M_2[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферраты(II) никеля — желто-зеленого цвета, кобальта — серо-зеленого, меди — коричнево-красного, а кадмия и ртути — бесцветны.

ХАРАКТЕРНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ VI ГРУППЫ

РЕАКЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II)

Реакция с NCS^- . Тиоцианат аммония (или калия) при $pH = 4-5$ образует с ионами кобальта растворимое в воде комплексное соединение сине-голубого цвета:

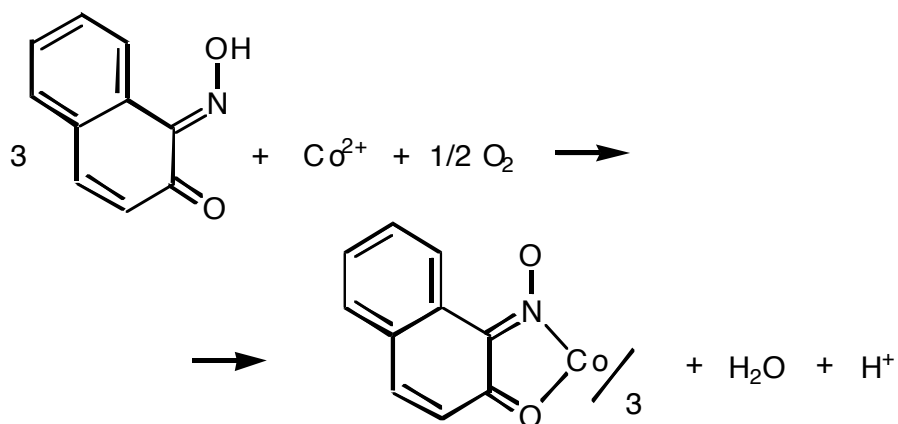


При добавлении амилового или изоамилового спирта комплекс $(NH_4)_2[Co(NCS)_4]$ экстрагируется в органический слой, в котором он более стабилен, чем в водном растворе.

ВНИМАНИЕ! Мешают обнаружению ионы висмута, железа(III), меди. Ионы висмута образуют с тиоцианат-ионами окрашенные в желтый цвет комплексы, которые не экстрагируются в амиловый или изоамиловый спирт. Ионы меди(II) образуют с тиоцианат-ионами осадок черного цвета, растворяющийся при избытке тиоцианат-ионов с образованием комплексов $[Cu(NCS)_4]^{2-}$, окрашенных в желто-бурый цвет и растворимых в амиловом спирте. Мешающее действие ионов меди устраняют путем восстановления их до ионов меди(I) при помощи раствора $SnCl_2$, при этом образуется бесцветный осадок тиоцианата меди(I), который не мешает обнаружению ионов кобальта. Мешающее влияние ионов железа(III) устраняют при помощи раствора фторида натрия (фторид-ионы связывают ионы Fe^{3+} в бесцветный комплекс $[FeF_6]^{3-}$).

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли кобальта добавляют при перемешивании несколько миллиграммов сухого тиоцианата аммония (если раствор окрашен в красный цвет, то добавляют несколько капель раствора NaF до исчезновения окраски раствора). Затем прибавляют ≈ 1 мл амилового спирта, энергично встряхивают и наблюдают синюю окраску органического слоя.

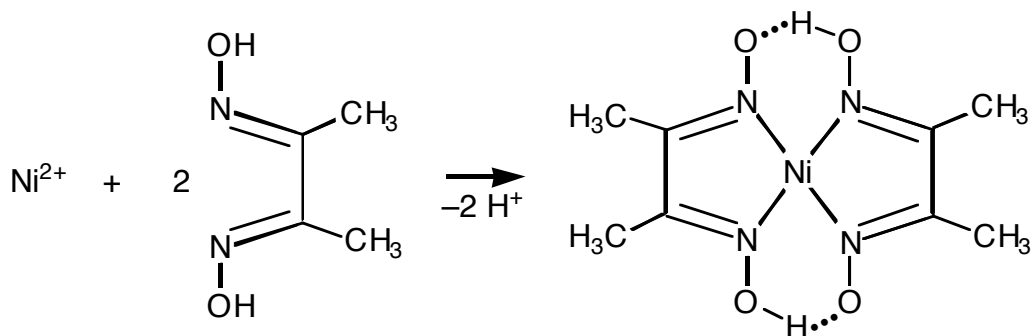
Реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом. 1-нитрозо-2-нафтол (исторически сложившееся название 1,2-нафтохинон-1-оксима — соединения, существующего в хинон-оксимной таутомерной форме) образует с ионами Co^{2+} комплекс кобальта(III):



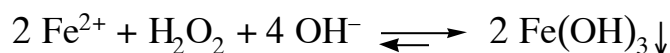
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора CoCl_2 прибавляют 1–2 капли уксусной кислоты (2 моль/л), 5 капель раствора 1-нитрозо-2-нафтола и нагревают на водяной бане. Наблюдают выпадение красно-бурого осадка. Если осадок не выпадает, то необходимо потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Проведению реакции мешают ионы железа(III), которые образуют с реагентом осадок комплекса буровато-черного цвета.

РЕАКЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)

Реакция с диметилглиоксимом. Диметилглиоксим образует с ионами никеля в аммиачной среде малорастворимое комплексное соединение красного цвета:



ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы железа(II, III) и меди(II). Мешающее влияние ионов железа(II) устраняют путем окисления его до железа(III) раствором пероксида водорода:



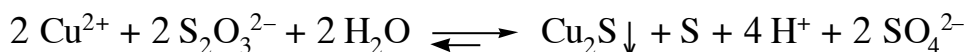
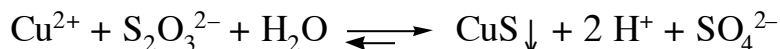
Ионы железа(III) и меди(II) связывают в малорастворимые фосфаты или растворимые комплексы с винной и лимонной кислотами.

Выполнение реакции

- К 2–3 каплям раствора соли никеля (если в ней содержится примесь ионов железа(II), то их следует окислить 2–3 каплями азотной кислоты или пероксида водорода) добавляют 2–3 капли раствора винной кислоты, 2–3 капли раствора диметилглиоксима, раствор аммиака (2 моль/л) до pH = 9 и наблюдают образование красного осадка комплекса никеля.
- На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , каплю раствора соли никеля, снова каплю раствора гидрофосфата натрия и каплю раствора диметилглиоксима, затем помещают бумагу над склянкой с концентрированным раствором аммиака и наблюдают образование красной полоски комплекса никеля.

РЕАКЦИИ ИОНОВ МЕДИ(II)

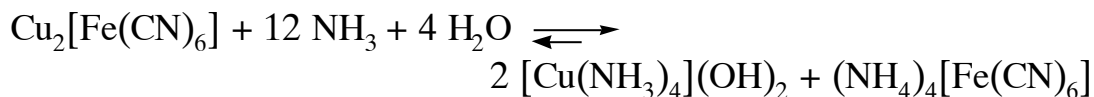
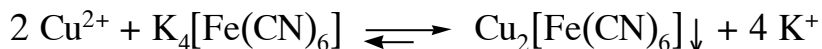
Реакция с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при эквивалентных соотношениях в кислой среде образует с ионами меди(II) осадок CuS черного цвета. При избытке тиосульфата натрия в кислой среде и при нагревании образуется смесь темно-бурого цвета осадков Cu_2S и S .



ВНИМАНИЕ! (а) Ионы ртути(II) мешают проведению реакции из-за осаждения HgS . (б) Эта реакция может быть использована для отделения меди(II) от ртути(II), поскольку HgS не растворяется в азотной кислоте, тогда как CuS и Cu_2S растворяются в HNO_3 при тех же экспериментальных условиях.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли меди(II) добавляют равный объем тиосульфата натрия, раствор подкисляют 2–3 каплями H_2SO_4 (1 моль/л) до pH ≈ 1 , нагревают на водяной бане при перемешивании и наблюдают образование черного осадка CuS и Cu_2S .

Реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при pH ≤ 7 образует с ионами меди(II) красно-коричневый осадок, нерастворимый в разбавленном растворе HCl , но растворимый в избытке аммиака.

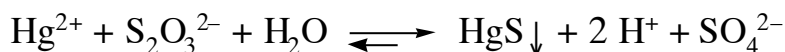


ВНИМАНИЕ! (а) При низких концентрациях меди(II) осадок не выпадает, но раствор окрашивается в розовый цвет. (б) В кислых растворах проведению реакции не мешают ионы кобальта, никеля, кадмия, ртути(II).

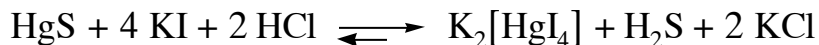
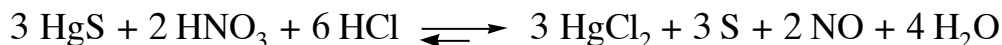
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли меди добавляют для устранения влияния мешающих ионов раствор HCl (2 моль/л) до pH ≈ 2, затем добавляют 1–2 капли раствора K₄[Fe(CN)₆] и наблюдают образование красно-коричневого осадка.

РЕАКЦИИ ИОНОВ РТУТИ(II)

Реакция с Na₂S₂O₃. Тиосульфат натрия в кислых растворах pH = 1–2 при нагревании образует с ионами ртути(II) черный осадок сульфида ртути:



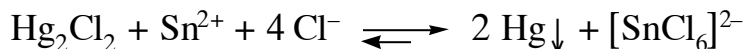
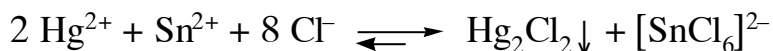
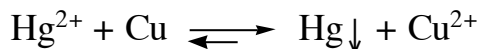
Осадок HgS растворим в царской водке или смеси иодида калия и соляной кислоты:



ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы меди, висмута, серебра и свинца.

Выполнение реакции. К 3–4 каплям подкисленного HNO₃ (2 моль/л) раствора соли ртути добавляют 5 капель раствора Na₂S₂O₃. Смесь нагревают на водяной бане при постоянном перемешивании и наблюдают образование черного осадка сульфида ртути. Осадок отделяют от раствора центрифугированием и растворяют в царской водке (**ВНИМАНИЕ!** Растворение проводить только в тяге при закрытых створках!) или смеси иодида калия и соляной кислоты.

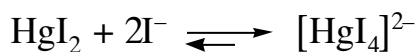
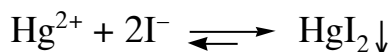
Реакция восстановления. Металлическая медь легко восстанавливает ионы ртути(II) до металлической ртути. Хлорид олова(II) восстанавливает ионы ртути(II) до ртути(I), которая затем восстанавливается до металла:



Выполнение реакции

- Каплю раствора соли ртути(II) помещают на предварительно очищенную медную пластинку или монетку. Через несколько минут раствор с пластинки смывают, протирают ее фильтровальной бумагой и наблюдают серое блестящее пятно металлической ртути.
- К 1–2 каплям раствора соли ртути(II) добавляют 1–2 капли раствора HCl (2 моль/л) и 3–4 капли раствора SnCl₂ и наблюдают образование бесцветного темнеющего осадка.

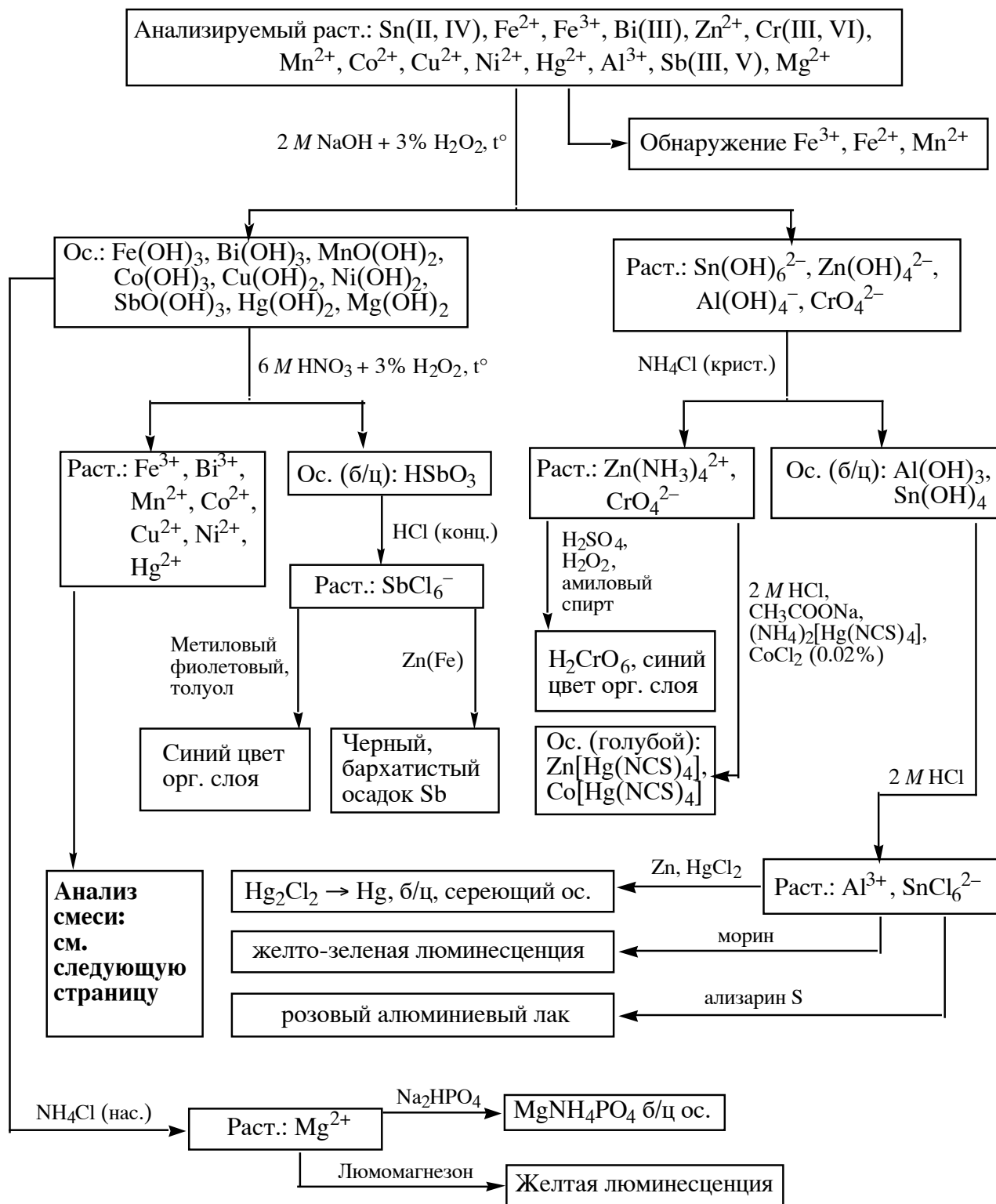
Реакция с иодид-ионами. Растворимые иодиды образуют с ионами ртути(II) красный осадок иодида ртути, растворимый в избытке реагента с образованием бесцветного комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$:

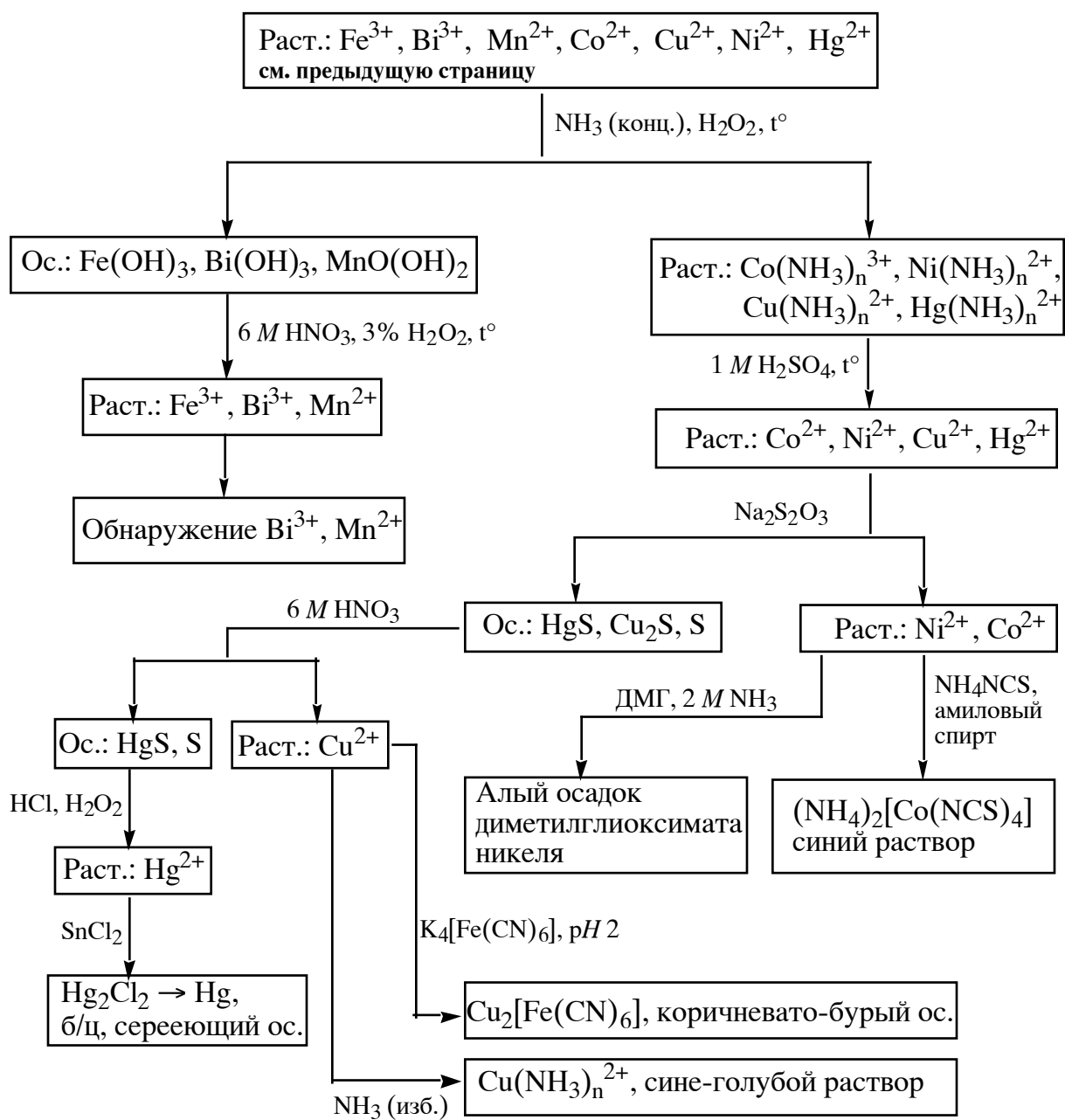


ВНИМАНИЕ! Проведению реакции мешают ионы серебра, свинца, ртути(I) и висмута.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли ртути(II) осторожно по каплям добавляют раствор иодида калия. Если концентрация ртути мала, то образование осадка можно и не заметить, поскольку константа устойчивости комплексного иона настолько велика ($\lg \beta \approx 30$), что даже при эквивалентном соотношении реагирующих компонентов уже образуется ион $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Схема анализа смеси катионов IV–VI аналитических групп





АНАЛИЗ СМЕСИ НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА

ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К АНАЛИЗУ

(1) Визуальное исследование анализируемого образца. Образец для анализа, как правило, представляет собой твердое вещество, раствор с осадком или раствор. Прежде чем приступить к систематическому ходу анализа, выполняют некоторые предварительные испытания, которые помогают при интерпретации результатов. Небольшую часть сухой твердой пробы рассматривают под микроскопом. Наличие окрашенных кристаллов может служить некоторым опознавательным признаком: синие кристаллы указывают на возможное присутствие солей меди, розовые — солей кобальта или марганца, зеленые — солей железа(II), никеля, меди, желтые или оранжевые — солей железа(III), хроматов и т.д. Однородные, бесцветные кристаллы свидетельствуют об отсутствии в пробе вызывающих цвет катионов и анионов.

После визуального исследования твердый образец тщательно растирают и перемешивают. Часть сухой пробы (70–80 мг) используют для анализа, остальную оставляют для повторного анализа.

(2) Предварительные испытания

- *Предварительные испытания пробы на растворимость.* Подбор растворителя целесообразно проводить в следующей последовательности (сначала на холоду, затем при нагревании): вода, соляная кислота (2 моль/л), азотная кислота (2 моль/л), соляная кислота (6 моль/л), концентрированная соляная кислота, концентрированная азотная кислота, царская водка. Ионы калия, натрия, аммония, нитриты, нитраты практически всегда находятся в водном растворе анализируемой пробы. Нерастворимость в кислотах и царской водке может указать на присутствие сульфатов бария, стронция, кальция, свинца, галогенидов серебра, безводных оксидов алюминия, хрома, кремния, силикатов. Остатки, нерастворимые в кислотах, можно обработать растворами аммиака (2 моль/л) или гидроксида натрия (6 моль/л). Для испытания на растворимость по 10–15 мг пробы (но не больше!!!) помещают в несколько пробирок, в каждую из них добавляют соответствующий растворитель, растворение проводят на холоду или при нагревании на водяной бане и тщательном перемешивании до тех пор, пока проба не перестанет растворяться.

- *Исследование поведения анализируемой пробы в пламени газовой горелки.* Для этого используют кислотную вытяжку анализируемой смеси. При

помощи предварительно очищенной нихромовой проволоки вносят раствор в пламя газовой горелки и наблюдают окраску пламени (**ОБЯЗАТЕЛЬНО В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ!**). Появление желтой, исчезающей при рассматривании через синий светофильтр окраски, может быть связано с присутствием летучих солей натрия, фиолетово-сиреневой — солей калия, красно-бурой — солей кальция, карминово-красной — солей стронция, желто-зеленой — солей бария (вывод о присутствии солей бария можно сделать, если отсутствуют соли меди и борная кислота).

- *Действия кислот на сухую смесь твердых веществ.* **ИСПЫТАНИЕ ПРОВОДИТСЯ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ!** Несколько миллиграммов сухого вещества помещают в фарфоровый тигель и добавляют 3–4 капли раствора соляной кислоты (2 моль/л), при этом могут выделяться газообразные CO_2 , SO_2 (газ с запахом горящей серы), H_2S (газ с запахом тухлых яиц). К другой части этой же пробы добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты, при этом могут выделяться CO_2 , SO_2 , NO_2 (бурые пары), HCl , Br_2 (желто-бурый газ), I_2 (фиолетовые пары), Cl_2 (газ с характерным резким запахом).

При анализе смеси веществ часть пробы может быть растворима в воде, часть — в той или иной кислоте. Рекомендуется провести дробное растворение пробы и получить ряд фракций, которые целесообразно анализировать отдельно. Прежде всего в каждой фракции при помощи групповых реагентов определяют, катионы каких аналитических групп присутствуют в растворе.

(3) Исследование водной вытяжки анализируемой пробы. 10–15 мг анализируемой пробы обрабатывают 2 мл дистиллированной воды при нагревании и перемешивании. Если смесь полностью не растворяется, осадок отделяют центрифугированием. Прозрачный центрифугат исследуют на присутствие растворенных веществ: 2–3 капли водного раствора помещают на предметное стекло, осторожно упаривают на водяной бане досуха и отмечают, есть ли сухой остаток. В воде растворяется большинство нитратов, нитритов, галогенидов (кроме галогенидов Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+}), сульфатов (кроме BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 и PbSO_4), а также ацетатов.

Устанавливают pH водного раствора анализируемой пробы при помощи универсального индикатора. Кислая или щелочная реакция водной вытяжки свидетельствует о растворимости части пробы в воде. Кислая среда ($\text{pH} < 7$) указывает на то, что в пробе может присутствовать кислая соль (например, KHSO_4) или соль сильной кислоты и слабого основания. Щелочную реакцию раствора ($\text{pH} > 7$) могут давать соли слабых кислот и сильных оснований. Нейтральную реакцию обуславливают соли сильных кислот и сильных оснований. Изменение окраски водной вытяжки также служит надежным признаком растворимости части пробы в дистиллированной воде.

- *Испытание на катионы I группы.* К 3–4 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора карбоната натрия (0.25 моль/л). Если осадок не выпадает, то в растворе могут присутствовать только катионы I группы.

- *Испытание на катионы II группы.* К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора серной кислоты (1 моль/л) и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов II группы и свинца. Осадок отделяют от раствора центрифугированием, промывают водой и обрабатывают при нагревании 4–5 каплями раствора гидроксида натрия (6 моль/л). В случае полного растворения осадка можно сделать вывод об отсутствии в исследуемом растворе катионов II группы.

- *Испытание на катионы III группы.* К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора HCl (2 моль/л). Образование осадка говорит о присутствии в растворе катионов III группы.

- *Испытание на катионы IV группы.* К 2–3 каплям анализируемого раствора медленно при перемешивании добавляют 5–6 капель раствора гидроксида натрия (2 моль/л). Растворение первоначально выпавшего осадка свидетельствует о присутствии катионов IV группы.

- *Испытание на катионы V и VI групп.* Если при действии избытка раствора гидроксида натрия осадок не растворяется, это указывает на наличие катионов V и VI групп. Если осадок растворяется в избытке аммиака, то это признак присутствия катионов VI группы.

Ионы натрия, аммония, калия обнаруживают в водной вытяжке.

(4) Исследования кислотной вытяжки анализируемой пробы. Остаток, не растворившийся в дистиллированной воде, обрабатывают при нагревании и перемешивании 4–5 каплями сначала раствора соляной кислоты (2 моль/л), а затем 4–5 каплями раствора соляной кислоты (6 моль/л). При этом переходят в раствор карбонаты и фосфаты кальция, бария, стронция, никеля, марганца, алюминия, хрома, сульфиды марганца, железа, цинка, сурьмы, олова. Если в результате растворения в 6 моль/л соляной кислоте остается бесцветный нерастворимый остаток, то это могут быть хлориды серебра, ртути(I), свинца, сульфаты бария, стронция, кальция, свинца.

Если после обработки кислотой остался темный окрашенный осадок, то его следует обработать 2–3 каплями концентрированной азотной кислоты или царской водки. При такой обработке в раствор перейдут малорастворимые сульфиды тяжелых металлов. Если после обработки осадка царской водкой остался бесцветный осадок, то можно считать, что он состоит из малорастворимых сульфатов бария, стронция, кальция, свинца или галогенидов серебра. При обработке этого осадка раствором NaOH (6 моль/л) сульфат свинца переходит в раствор в виде плюмбита, при обработке осадка концентрированным раствором аммиака в раствор перейдет хлорид серебра и

частично бромид серебра. Бромид и иодид серебра можно перевести в раствор действием металлического цинка и серной кислоты. Образующееся в результате этой реакции металлическое серебро растворяют в азотной кислоте.

Вещества, нерастворимые в кислотах и щелочах переводят в растворимое состояние сплавлением с карбонатом натрия, бурой, гидроксидом натрия, гидросульфатом калия или другими подходящими плавнями.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫМ МЕТОДОМ

В результате переведения в раствор пробы неизвестного состава обычно получают раствор водной вытяжки и кислотную вытяжку, представляющую собой раствор или раствор с осадком.

АНАЛИЗ ПРОБЫ, РАСТВОРИМОЙ В ВОДЕ

Обнаружение ионов аммония. 2–3 капли анализируемого раствора помещают в реакционную часть газовой камеры, в индикаторную часть которой осторожно вносят 1–2 капли реактива Несслера. В реакционную часть камеры добавляют 2–3 капли раствора гидроксида (6 моль/л). Камеру герметизируют, слегка подогревают. В присутствии ионов аммония наблюдают окрашивание индикаторного раствора в буровато-коричневый цвет. Для уверенной идентификации иона аммония обязательно проводят холостой опыт.

Обнаружение ионов калия. Если в пробе были обнаружены ионы аммония, то их следует удалить. Для этого 20–25 капель анализируемого раствора переносят в фарфоровый тигель, добавляют 2–3 капли раствора соляной кислоты (2 моль/л). Полученную смесь выпаривают досуха сначала на водяной бане, затем на плитке или газовой горелке. Тигель с сухим остатком помещают в муфельную печь и прокаливают в течение 10–15 мин до полного прекращения выделения белого дыма. После охлаждения сухой остаток растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты (2 моль/л). Часть раствора используют для проверки полноты удаления ионов аммония с помощью реактива Несслера. При отрицательной реакции на ионы аммония в другой части раствора обнаруживают ионы калия. К $\approx$ 1 мл анализируемого раствора добавляют по каплям раствор карбоната натрия (3 моль/л) до щелочной реакции по фенолфталеину или универсальному индикатору. Раствор тщательно перемешивают и нагревают на водяной бане. Если образуется осадок, его отделяют центрифугированием и отбрасывают. Центрифугат подкисляют

раствором уксусной кислоты (2 моль/л) до $\text{pH} = 4-5$ и обнаруживают ионы калия приведенными ниже реакциями.

- *Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия.* К 2–3 каплям раствора добавляют равный объем $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, хорошо перемешивают стеклянной палочкой, слегка нагревают на водяной бане. В присутствии ионов калия образуется осадок, окрашенный в желтый цвет.

- *Микрористаллоскопическая реакция.* Каплю анализируемого раствора помещают на предметное стекло, слегка упаривают на водяной бане до начала появления каемки кристаллизующейся соли. Рядом помещают каплю раствора гексанитрокупрата свинца и натрия, капли соединяют стеклянной палочкой и через несколько минут рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

- *Эмиссия атомов в пламени.* При помощи предварительно очищенной нихромовой проволоки анализируемый раствор вносят в пламя газовой горелки. В присутствии ионов калия пламя окрашивается в сиренево-фиолетовый цвет, исчезающий при рассматривании через синий светофильтр.

Обнаружение ионов натрия. К приблизительно 1 мл анализируемого раствора добавляют раствор карбоната калия (3 моль/л) до щелочной реакции среды по фенолфталеину или универсальному индикатору. Раствор тщательно перемешивают и нагревают на водяной бане. Если образуется осадок, его отделяют центрифугированием и отбрасывают. Центрифугат подкисляют уксусной кислотой (2 моль/л) до $\text{pH} = 4-5$ и обнаруживают ионы натрия.

- *Микрористаллоскопическая реакция.* Каплю анализируемого раствора помещают на предметное стекло и слегка упаривают на пару водяной бани до начала появления каемки кристаллизующихся солей, рядом помещают каплю водного раствора цинкуранилацетата, капли соединяют стеклянной палочкой и через несколько минут рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

- *Эмиссия атомов в пламени.* При помощи предварительно очищенной нихромовой проволоки раствор анализируемой пробы вносят в пламя газовой горелки. В присутствии летучих солей натрия пламя окрашивается в ярко-желтый цвет, исчезающий при рассматривании через синий светофильтр.

Если результаты испытаний на присутствие катионов II–VI аналитических групп оказались положительными, дальнейший анализ проводят как описано ниже.

АНАЛИЗ ПРОБЫ, ОБРАБОТАННОЙ КИСЛОТАМИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ II–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

1. Осаждение катионов II–III групп. К 15–20 каплям солянокислого раствора или раствора с осадком добавляют 3–4 капли раствора соляной кислоты (6 моль/л) и 3–4 капли раствора серной кислоты (1 моль/л). ИЗБЫТКА КИСЛОТ СЛЕДУЕТ ИЗБЕГАТЬ ИЗ-ЗА ЧАСТИЧНОГО РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРИДОВ КАТИОНОВ III ГРУППЫ И СУЛЬФАТА СВИНЦА. Раствор с осадком слегка нагревают на водяной бане при перемешивании, охлаждают. Проводят пробу на полноту осаждения, осадок отделяют центрифугированием и промывают его 2–3 раза водой, содержащей несколько капель раствора соляной кислоты (2 моль/л).

ОСАДОК 1 может содержать: хлориды и сульфаты II–III групп катионов и частично сульфат кальция, оксихлориды сурьмы и висмута.

РАСТВОР 1 может содержать: катионы I, IV, V и VI групп, а также ионы кальция.

АНАЛИЗ РАСТВОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПО п. 1

Предварительные пробы из отдельных порций раствора 1.

2. Обнаружение ионов кальция

- *Осаждение сульфата кальция.* К 3–4 каплям прозрачного раствора добавляют при тщательном перемешивании равный объем этанола. В присутствии ионов кальция раствор мутнеет в результате выпадения малорастворимого осадка сульфата кальция.

- *Микрористаллоскопическая реакция.* Каплю кислого анализируемого раствора помещают на предметное стекло и слегка упаривают на водяной бане до начала образования каемки кристаллизующейся соли. Через некоторое время в присутствии ионов кальция образуются характерные кристаллы гипса, которые рассматривают под микроскопом.

3. Обнаружение ионов железа(III). Ионы железа(II) и ионы железа(III) обнаруживают предварительно только в водной или солянокислой вытяжках, поскольку степень окисления их в ходе анализа изменяется.

- *Реакция с тиоцианатом аммония.* К 1–2 каплям кислого исследуемого раствора добавляют 2–3 капли раствора тиоцианата аммония. В присутствии ионов железа(III) наблюдают кроваво-красное окрашивание раствора.

- *Реакция с гексацианоферратом(II) калия.* К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют 1–2 капли раствора гексацианоферрата(II) калия, в присутствии ионов железа(III) выпадает темно-синий осадок.

4. Обнаружение ионов железа(II). К 2–3 каплям анализируемого кислого раствора добавляют 1–2 капли раствора гексацианоферрата(III) калия, в присутствии ионов железа (II) выпадает темно-синий осадок.

5. Обнаружение ионов кобальта. К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют лопаточку твердого тиоцианата аммония и 5–6 капель изоамилового или амилового спирта. Смесь энергично встряхивают в течение нескольких секунд. В присутствии ионов кобальта органический слой окрашивается в синий цвет. Если в анализируемой пробе присутствуют ионы железа(III), то к раствору добавляют 2–3 капли раствора фторида натрия (аммония) или винной кислоты до обесцвечивания кроваво-красной окраски комплексного соединения железа(III).

6. Обнаружение ионов никеля. К 1–2 каплям анализируемого раствора добавляют 2–3 капли раствора винной кислоты или тартрата натрия для предотвращения образования осадков гидроксидов металлов, 3–4 капли раствора диметилглиоксима и раствор аммиака (2 моль/л) до щелочной реакции среды ($\text{pH} \approx 9$). В присутствии ионов никеля образуется ало-красный осадок диметилглиоксимата никеля(II). Если в анализируемом растворе обнаружены ионы железа(II), то их следует предварительно окислить до ионов железа(III), добавляя к раствору 1–2 капли концентрированной азотной кислоты при нагревании.

7. Обнаружение ионов марганца. К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют равный объем дистиллированной воды, 3–4 капли концентрированной азотной кислоты и несколько миллиграммов твердого висмутата натрия. Смесь тщательно перемешивают, осадок отделяют центрифугированием. В присутствии ионов марганца раствор окрашивается в фиолетово-малиновый цвет перманганат-ионов.

8. Обнаружение ионов меди. К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют 4–5 капель концентрированного раствора аммиака (среда должна быть щелочная), раствор тщательно перемешивают. Если выпадает осадок, его отделяют центрифугированием и отбрасывают. В присутствии ионов меди раствор окрашивается в синий цвет. Обнаружению ионов меди мешают ионы никеля, хотя интенсивность окраски аммиачного комплекса никеля значительно

слабее. В присутствии ионов никеля аммиачный раствор подкисляют несколькими каплями раствора соляной кислоты (6 моль/л) до $\text{pH} = 3-4$ и добавляют 1–2 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. В присутствии ионов меди выпадает красно-коричневый осадок гексацианоферрата(II) меди.

АНАЛИЗ ОСАДКА, ПОЛУЧЕННОГО ПО п. 1

9. Отделение и обнаружение ионов свинца. К анализируемому осадку добавляют при перемешивании 10–15 капель раствора гидроксида натрия (2 моль/л) и нагревают на водяной бане. Осадок отделяют центрифугированием и 2–3 раза промывают разбавленным раствором гидроксида натрия (2 моль/л). Центрифугат подкисляют раствором уксусной кислоты (2 моль/л) до $\text{pH} = 4-5$ и обнаруживают ионы свинца следующими реакциями:

- *Реакция с хроматом калия.* К 2–3 каплям слабокислого анализируемого раствора добавляют 1–2 капли раствора хромата калия. В присутствии ионов свинца выпадает желтый кристаллический осадок.

- *Реакция с иодидом калия.* К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют 1–2 капли раствора иодида калия. В присутствии ионов свинца выпадает золотисто-желтый кристаллический осадок иодида свинца.

Если ионы свинца обнаружены, они должны быть полностью удалены из осадка обработкой последнего раствором гидроксида натрия до отрицательной реакции на свинец, в противном случае оставшиеся в осадке соединения свинца будут мешать в дальнейшем обнаружению ионов бария.

10. Отделение и обнаружение ионов серебра. Осадок, полученный по п. 9, обрабатывают при перемешивании несколькими каплями концентрированного раствора аммиака. В раствор переходит аммиачный комплекс серебра(I). Если осадок при этом чернеет, то это служит признаком присутствия ионов ртути(I). Обнаружение ионов серебра проводят следующими реакциями:

- *Осаждение хлорида серебра.* К 2–3 каплям аммиачного раствора, отделенного от осадка центрифугированием, добавляют раствор азотной кислоты (2 моль/л) до кислой реакции среды (контроль по индикатору). В присутствии ионов серебра образуется легкий бесцветный осадок AgCl .

- *Реакция с иодидом калия.* К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют 1–2 капли раствора иодида калия. В присутствии ионов серебра выпадает светло-желтый кристаллический осадок AgI .

11. Обнаружение ионов ртути(I). Осадок, полученный по п. 10, если он черного цвета, переносят в фарфоровый тигель. Обработывают при нагревании

(ПОД ТЯГОЙ!) 3–4 каплями раствора соляной кислоты (2 моль/л) и 5–6 каплями бромной воды до растворения черного осадка и исчезновения оранжевого цвета свободного брома. Отделяют осадок центрифугированием и промывают разбавленным раствором соляной кислоты (0.2 моль/л)*. К 2–3 каплям центрифугата добавляют 2–3 капли свежеприготовленного раствора хлорида олова(II). В присутствии ионов ртути(I) наблюдают образование бесцветного сереющего осадка.

12. Отделение и обнаружение ионов сурьмы и висмута. Проводится в том случае, если анализируют пробу на все группы катионов. Осадок, полученный по п. 11, обрабатывают раствором винной кислоты (0.5 моль/л). Основные соли сурьмы при этом растворяются, производные висмута (BiOCl) остаются в осадке. Осадок отделяют центрифугированием. В растворе обнаруживают ионы сурьмы.

Обнаружение ионов сурьмы. К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют 3–5 капель концентрированной соляной кислоты и добавляют по каплям раствор хлорида олова(II) до просветления и еще избыток 1–2 капли. Затем прибавляют по каплям 10%-ный раствор нитрита натрия до исчезновения образующейся в начале буровой окраски и еще дополнительно 1–2 капли. Через минуту добавляют по каплям насыщенный раствор мочевины до прекращения вспенивания для разрушения избытка нитрит-ионов. Разбавляют вдвое водой, прибавляют 2 капли раствора метилового фиолетового, 1–2 мл толуола и энергично встряхивают. Окраска водного слоя должна быть зеленой или сине-зеленой. Органический слой в присутствии ионов сурьмы окрашивается в синий цвет.

Обнаружение ионов висмута. Осадок, содержащий основные соли висмута, промывают дистиллированной водой и растворяют в нескольких каплях концентрированной соляной кислоты. Этот раствор приливают к свежеприготовленному раствору станнита натрия. В присутствии ионов висмута образуется черный осадок металлического висмута.

Если ионы сурьмы и висмута не обнаружены на этой стадии анализа, то их следует обнаруживать при анализе соответствующих групп.

13. Переведение сульфатов в карбонаты. К осадку, полученному по п. 11 или 12 (если задача на все группы катионов), добавляют 10–15 капель раствора карбоната натрия (3 моль/л). Смесь нагревают при перемешивании на водяной бане в течение 10–15 мин. Отделяют осадок от раствора центрифугированием, центрифугат отбрасывают. Повторяют обработку осадка два-три раза для полного перевода сульфатов в карбонаты. Осадок

* Приготовление разбавленного раствора (0.2 моль/л) HCl : к 9 каплям дистиллированной воды добавить 1 каплю раствора соляной кислоты (2 моль/л).

промывают теплой водой до полного удаления сульфат-ионов. Затем растворяют в 8–10 каплях раствора уксусной кислоты (2 моль/л). Если осадок растворяется не полностью, обрабатывают его раствором карбоната натрия еще раз, центрифугируют, растворяют в 3–4 каплях раствора уксусной кислоты, объединяют оба уксуснокислых раствора.

14. Обнаружение и отделение ионов бария. К 2–3 каплям раствора, полученного по п. 13, добавляют 2–3 капли раствора ацетата натрия и 1–2 капли раствора дихромата калия. В присутствии ионов бария образуется желтый кристаллический осадок. Если ионы бария обнаружены в анализируемой пробе, то ко всему объему анализируемого раствора добавляют ацетат натрия до $\text{pH} = 4\text{--}5$ и избыток раствора дихромата калия. Осадок хромата бария отделяют центрифугированием и отбрасывают. Раствор проверяют на полноту осаждения Ba^{2+} .

15. Отделение ионов стронция и кальция. К раствору, полученному по п. 14, добавляют избыток раствора карбоната натрия (3 моль/л). Если при этом выпадает осадок карбонатов кальция и стронция, раствор нагревают на водяной бане и отделяют осадок центрифугированием. Центрифугат отбрасывают, а осадок растворяют при нагревании в нескольких каплях уксусной кислоты (2 моль/л).

16. Обнаружение и отделение ионов стронция. К 2–3 каплям раствора, полученного по п. 15, добавляют 3–4 капли насыщенного раствора сульфата кальция (гипсовой воды). Раствор тщательно перемешивают, протирают стеклянной палочкой по стенкам пробирки, слегка нагревают. В присутствии ионов стронция через несколько минут появляется легкая бесцветная взвесь сульфата стронция. Если ионы стронция были обнаружены, то весь раствор, полученный по п. 15, обрабатывают раствором сульфата аммония. Осадок сульфата стронция отделяют центрифугированием и отбрасывают, а в растворе обнаруживают ионы кальция.

17. Обнаружение ионов кальция. К 2–3 каплям раствора, полученного по п. 16, добавляют 2–3 капли раствора оксалата аммония. В присутствии ионов кальция выпадает бесцветный кристаллический осадок оксалата кальция.

АНАЛИЗ РАСТВОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПО п. 1

18. Отделение катионов IV группы (ионы алюминия, хрома, цинка, олова) от катионов V и VI групп. К 20–25 каплям раствора, полученного по

п. 1, постепенно, при постоянном перемешивании добавляют раствор гидроксида натрия (6 моль/л) до щелочной реакции среды (контроль по универсальному индикатору) и еще 2–3 капли избытка и 3–4 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. После прекращения бурной реакции раствор с осадком, если осадок есть, нагревают на водяной бане до полной коагуляции осадка. Осадок отделяют от раствора центрифугированием, промывают его 2–3 раза небольшими порциями разбавленного раствора гидроксида натрия (0.2 моль/л).

19. Обнаружение ионов магния. Осадок, полученный по п. 18, обрабатывают несколькими каплями насыщенного раствора хлорида аммония и отделяют центрифугированием. Центрифугат используют для обнаружения ионов магния. К 3–4 каплям прозрачного раствора добавляют 3–4 капли раствора гидрофосфата натрия. В присутствии ионов магния выпадает бесцветный осадок двойного фосфата магния-аммония. рН раствора должен быть равен ≈ 9 .

20. Отделение ионов сурьмы. К осадку, полученному по п. 19, добавляют 4–5 капель раствора азотной кислоты (6 моль/л) и 2–3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода, нагревают на водяной бане при постоянном перемешивании до тех пор, пока осадок не перестанет растворяться. Если после такой обработки остался бесцветный осадок, то его следует проверить на присутствие ионов сурьмы.

21. Обнаружение ионов сурьмы. Осадок, полученный по п. 20, промывают 2–3 раза разбавленным раствором азотной кислоты (0.2 моль/л) и растворяют при нагревании в 5–6 каплях концентрированной соляной кислоты. К 3–4 каплям солянокислого раствора добавляют крупинки металлического железа или цинка. В присутствии ионов сурьмы выпадает бархатисто-черный осадок металлической сурьмы. В этом же растворе можно обнаружить присутствие ионов сурьмы реакцией с метиловым фиолетовым (см. п. 12, исключить стадию окисления сурьмы(III)).

АНАЛИЗ РАСТВОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПО п. 20

Ряд ионов из раствора, содержащего V и VI аналитические группы катионов, был обнаружен при помощи дробных реакций из отдельных порций раствора 1 (см. пп. 2–8). На этой стадии анализа можно снова провести дробные реакции на ионы кобальта, никеля, марганца, меди.

22. Обнаружение ионов ртути(II). 1–2 капли раствора, полученного по п. 20, помещают на поверхность медной пластинки (можно монеты), предварительно очищенной наждачной бумагой. Через 3–4 мин раствор удаляют и слегка протирают поверхность фильтровальной бумагой. В присутствии ионов ртути(II) образуется серебристо-серое пятно металлической ртути.

23. Отделение катионов (V) группы от катионов (VI) группы. К 2–3 мл раствора, полученного по п. 20, добавляют при постоянном перемешивании концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции среды ($\text{pH} \approx 9$) и еще 2–3 капли избытка и 3–4 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Раствор с осадком, если он есть, нагревают на водяной бане до полной коагуляции осадка, осадок отделяют центрифугированием.

24. Переведение в раствор осадка гидроксидов и основных солей катионов V группы. Осадок, полученный по п. 23, промывают 2–3 раза разбавленным раствором аммиака (0.2 моль/л) и растворяют при нагревании в нескольких каплях раствора азотной кислоты (6 моль/л) в присутствии 3%-ного раствора пероксида водорода.

25. Обнаружение ионов висмута. К 2–3 каплям раствора, полученного по п. 24, добавляют равный объем раствора винной кислоты и концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции среды. В присутствии ионов висмута выпадает бесцветный осадок гидроксида висмута. Осадок отделяют от раствора центрифугированием, добавляют к нему несколько капель свежеприготовленного раствора станнита натрия. В присутствии ионов висмута осадок чернеет в результате образования металлического висмута.

АНАЛИЗ РАСТВОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПО п. 23

При отделении катионов V группы от катионов VI группы катионы магния могут оказаться как в осадке, так и в растворе вместе с катионами VI группы.

26. Обнаружение ионов магния. К 2–3 каплям аммиачного раствора, полученного по п. 23, добавляют крупинки металлического цинка. Образовавшийся осадок отбрасывают. К прозрачному раствору добавляют насыщенный раствор хлорида аммония или раствор соляной кислоты (2 моль/л) до $\text{pH} \approx 9$ и 1–2 капли раствора гидрофосфата натрия. В присутствии ионов магния выпадает бесцветный осадок двойного фосфата магния-аммония.

27. Отделение ионов меди и ртути(II). 1–2 мл раствора, полученного по п. 23, переводят в фарфоровый тигель, добавляют несколько капель раствора серной кислоты (1 моль/л) до кислой реакции среды и выпаривают досуха (ВНИМАНИЕ: ПОД ТЯГОЙ!!!) для удаления нитрат-ионов. К сухому остатку добавляют несколько капель воды. Полученный раствор переводят в пробирку и добавляют 10–15 капель раствора тиосульфата натрия (можно добавить несколько кристаллов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). РЕАКЦИЯ СРЕДЫ ДОЛЖНА БЫТЬ КИСЛОЙ. Осадок сульфидов меди(I) и ртути(II), а также серы нагревают на водяной бане и отделяют от раствора центрифугированием. Осадок сульфидов промывают 3–4 каплями разбавленного раствора серной кислоты (0.1 моль/л).

28. Обнаружение ионов меди. Осадок, полученный по п. 27, обрабатывают при нагревании 5–6 каплями раствора азотной кислоты (6 моль/л). Если есть нерастворившийся осадок, его отделяют от раствора центрифугированием. Ионы меди обнаруживают в центрифугате при помощи следующих реакций:

- *Реакция с аммиаком.* К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции среды. В присутствии ионов меди раствор окрашивается в сине-голубой цвет.
- *Реакция с гексацианоферратом(II) калия.* К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют раствор аммиака (2 моль/л) до слабокислой реакции среды ($\text{pH} \approx 2$). Затем добавляют 1–2 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. Образование красно-бурого осадка указывает на присутствие ионов меди.

29. Обнаружение ионов ртути(II)

- Часть осадка, полученного по п. 28, обрабатывают при нагревании несколькими каплями смеси соляной кислоты (6 моль/л) и 3%-ного пероксида водорода. Полученный раствор нагревают на водяной бане для разрушения пероксида водорода и добавляют 2–3 капли свежеприготовленного раствора хлорида олова(II). В присутствии ионов ртути(II) образуется бесцветный, сереющий осадок.
- Часть осадка, полученного по п. 28, обрабатывают при нагревании несколькими каплями смеси соляной кислоты (6 моль/л) и иодида калия. К 2–3 каплям полученного раствора добавляют 2–3 капли раствора хлорида аммония и раствор гидроксида калия (2 моль/л) до щелочной реакции среды. В присутствии ионов ртути образуется коричнево-бурый осадок.

30. Обнаружение ионов кобальта. К 2–3 каплям раствора, полученного по п. 27, добавляют 20–30 мг сухого тиоцианата аммония и ≈ 1 мл изоамилового

или амилового спирта. Смесь энергично встряхивают, в присутствии ионов кобальта(II) органический слой окрашивается в синий цвет.

31. Обнаружение ионов никеля. К 2–3 каплям раствора, полученного по п. 27, добавляют 3–4 капли диметилглиоксима и раствор аммиака (2 моль/л) до щелочной реакции среды. В присутствии ионов никеля(II) образуется ало-красный осадок диметилглиоксимата никеля.

АНАЛИЗ РАСТВОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПО п. 18

32. Отделение гидроксидов алюминия и олова(IV). К 1–3 мл раствора, полученного по п. 18, осторожно, при постоянном перемешивании добавляют раствор соляной кислоты (2 моль/л) до нейтральной реакции среды ($\text{pH} = 7\text{--}8$) или несколько капель насыщенного раствора хлорида аммония (можно взять несколько кристалликов сухой соли). В присутствии ионов алюминия и олова(IV) выпадает бесцветный осадок гидроксидов обоих металлов. Раствор с осадком нагревают на водяной бане до полной коагуляции осадка, который отделяют от раствора центрифугированием и промывают разбавленным раствором хлорида аммония.

33. Обнаружение ионов олова. Осадок, полученный по п. 32, растворяют при нагревании в нескольких каплях раствора соляной кислоты (2 моль/л). Полученный раствор используют для обнаружения ионов олова и алюминия. К 2–3 каплям полученного раствора добавляют крупинки металлического цинка. Через некоторое время непрореагировавший цинк удаляют из пробирки, а к прозрачному раствору добавляют 1–2 капли раствора хлорида ртути(II). В присутствии ионов олова(IV), образуется бесцветный, сереющий осадок.

34. Обнаружение ионов алюминия. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора гексацианоферрата(II) калия, затем в центр влажного пятна помещают каплю раствора, полученного по п. 33. Наносят каплю ализарина S и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. При этом образуется фиолетовое пятно, которое обрабатывают одной каплей уксусной кислоты (2 моль/л) или фильтровальную бумагу подсушивают, высоко держа над пламенем газовой горелки. В том и другом случае исчезает фиолетовая окраска свободного ализарина S, а в присутствии ионов алюминия наблюдается розовая окраска алюминиевого лака.

35. Обнаружение ионов хрома. Если в анализируемой пробе присутствуют ионы хрома(III и VI), то щелочной раствор, полученный по п. 18, окрашивается в желтый цвет. Проверочная реакция на ионы хрома: к 2–3 каплям раствора, полученного по п. 18, добавляют раствор серной кислоты (1 моль/л) до кислой реакции среды, 2–3 капли 3%-ного пероксида водорода, 8–10 капель диэтилового эфира или амилового спирта и сильно встряхивают. В присутствии ионов хрома(VI) органический слой окрашивается в синий цвет.

36. Обнаружение ионов цинка. 2–3 капли анализируемого раствора, полученного по п. 32, подкисляют раствором соляной кислоты (2 моль/л) до слабокислой реакции среды $\text{pH} = 2\text{--}3$. Каплю подготовленного раствора помещают на предметное стекло и слегка упаривают на водяной бане до начала появления каемки кристаллизующейся соли, добавляют каплю раствора ацетата натрия и каплю раствора тетрароданомеркуриата аммония. Через 1–2 мин в присутствии ионов цинка образуются характерные кристаллы, которые рассматривают под микроскопом.