

**ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Михайла Коцюбинського**

Кафедра хімії та методики навчання хімії

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

ВІННИЦЯ - 2026

X 98

Рекомендовано
Вченою радою природничо-географічного факультету Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського
(протокол № 6 від 14 січня 2026 року)

Худоярова О.С.

X 98 Аналітична хімія. Якісний аналіз : лабораторний практикум для здобувачів вищої освіти, які навчаються за предметними спеціальностями 014.06 Середня освіта (Хімія) та А4.06 Середня освіта (Хімія), 014.05 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини) та А4.05 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини), 014.15 Середня освіта (Природничі науки) та А4.15 Середня освіта (Природничі науки), за спеціальністю 102 Хімія та ЕЗ Хімія. Вінниця : ВДПУ, 2026. 90 с.

Рецензенти:

Шунков Василь Сергійович - кандидат хімічних наук, доцент кафедри медичної та біологічної хімії Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова;

Василінич Тамара Миколаївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

У лабораторному практикумі розглянуті основні питання проведення лабораторних досліджень по ідентифікації неорганічних речовин, необхідні для формування професійних якостей майбутніх бакалаврів хімії, вчителів хімії, хіміків, фахівців з хімічного контролю об'єктів довкілля, харчових продуктів та лікарських препаратів. Лабораторний практикум має розділ з техніки безпеки, включає чіткий опис аналітичних груп катіонів відповідно до кислотно-основної класифікації та аніонів, аналіз сухої речовини невідомого складу. В лабораторному практикумі чітко вказані умови проведення аналітичних реакцій (температура, середовище, концентрації), описано хід аналізу сумішей катіонів та аніонів, очікувані аналітичні ефекти (зміна забарвлення, характер осаду, розчинність осаду). Наявність контрольно-експериментальних задач та завдань для самостійної роботи на аналіз сумішей сприяє розвитку аналітичного мислення здобувачів освіти. Лабораторний практикум призначений для здобувачів вищої освіти, які навчаються за предметними спеціальностями 014.06 Середня освіта (Хімія) та А4.06 Середня освіта (Хімія), 014.05 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини) та А4.05 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини), 014.15 Середня освіта (Природничі науки) та А4.15 Середня освіта (Природничі науки), за спеціальністю 102 Хімія та ЕЗ Хімія.

ВСТУП

Аналітична хімія - це наука, яка розвиває теоретичні основи аналізу і розробляє методи відкриття, ідентифікації, визначення і розділення хімічних елементів та їх сполук, визначення складу, будови і реакційної здатності макроформ організації речовин як хімічних систем. Тому категоріями аналітичної хімії є склад, будова та реакційна здатність (властивості) речовини як системи, на основі яких ґрунтується одержування та використання речовини.

Відповідно до поділу хімії на неорганічну і органічну аналітична хімія теж поділяється на аналітичну хімію неорганічних сполук і аналітичну хімію органічних сполук.

Основним методом аналітичної хімії є аналіз. Аналіз - це розклад досліджуваних об'єктів на складові частини з метою встановлення їх складу, структури. Метод аналізу - це сукупність принципів, покладених у основу аналізу безвідносно до конкретного об'єкту і визначуваної речовини.

Методика аналізу – це повний опис всіх умов і операцій проведення аналізу конкретного об'єкту.

В хімічних методах аналізу речовина, що визначається перетворюється у іншу речовину, яка має ті чи інші властивості, за якими встановлюють, що утворилася дійсно очікувана сплука. Перетворення, що здійснюється, називають аналітичною реакцією, а речовини, що їх викликають – реактивами, чи реагентами, і ознаки, які спостерігаються - аналітичним сигналом (зовнішні ознаки реакції, наприклад: забарвлення, осад, запах, газ тощо, або кількісні – маса осаду, об'єм реактиву).

Фізичні методи засновані на існуванні залежності між вмістом речовини, що аналізують і фізичними властивостями проби (вимірювання інтенсивності випромінювання, електричної провідності та інше). В фізико-хімічних методах проводять хімічну реакцію, за ходом якої спостерігають за допомогою фізичних методів.

Склад речовини як системи має якісну і кількісну характеристики. Аналітична хімія об'єднує теорію хімічного аналізу, якісний аналіз і кількісний аналіз. Нині особливістю теорії аналітичної хімії є те, що вона об'єднує теорію хімічного аналізу, квантової механіки та математичних методів.

Методологічні особливості аналітичної хімії у тому, що береться до уваги окрема, індивідуальна, неповторна властивість і характеристика аналізованого об'єкта. Застосування цього підходу забезпечує досягнення важливої характеристики аналітичних методів - селективності.

Об'єктом вивчення аналітичної хімії є реакційна хімічна система, яка виражає особливу форму існування хімічних динамічних систем.

Предметом аналітичної хімії є дослідження закономірностей перетворення речовин як хімічних систем, відкриття та встановлення нових закономірностей і співвідношень між хімічними елементами; вдосконалення існуючих та розробка нових, більш швидких і точних методів аналізу; розвиток теоретичних основ методів аналізу.

Предметом якісного аналізу є розвиток теоретичних основ, вдосконалення існуючих і розробка нових методів визначення якісного складу речовини. Якісний

склад речовин є: а) елементний; б) йонний; в) молекулярний; г) фазовий.

Якісний аналіз детально розглядає, які речовини чи реактиви необхідно взяти і які властивості їх треба використати, щоб відкрити той чи інший структурний елемент речовини як системи; детально вивчає умови проходження хімічних реакцій і вказує, в якій послідовності необхідно проводити розділення складної суміші, щоб виявити всі елементи цієї суміші і щоб одні елементи не заважали відкривати інші. Задача якісного аналізу – з'ясування хімічного складу речовини (елементного, іонного, молекулярного), виявлення атомів, іонів, молекул, які знаходяться у досліджуваній речовині. Виявляють речовини за допомогою хімічних реакцій, або по фізичним аналітичним властивостям. Тому розрізняють хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи якісного аналізу. Якісний аналіз неорганічних сполук зосереджений саме на катіонах (позитивно заряджених іонах) та аніонах (негативно заряджених іонах) через саму природу речовин, які ми досліджуємо. Більшість неорганічних сполук (солі, кислоти, основи) є електролітами. Коли ми розчиняємо їх у воді для аналізу, вони розпадаються (дисоціюють) на окремі іони. Для виявлення (відкриття) іонів використовують аналітичні реакції - реакції, що супроводжуються аналітичними ознаками, що легко спостерігаються - зміною кольору розчину, утворенням осаду, виділенням газу. Такі реакції називають ще характерними реакціями даного іона. Аналітичні реакції повинні відповідати таким вимогам: протікати досить швидко, кількісно, бути простими по виконанню, специфічними і мати як можна меншу границю відкриття. Специфічними вважають ті методи, реакції і реагенти за допомогою яких в даних умовах можливо визначення лише однієї сполуки. Реагенти, які дають подібний ефект з обмеженою кількістю сполук називають селективними.

Фізико-хімічні методи (їх також називають інструментальними) ґрунтуються на вимірюванні фізичних параметрів системи, які змінюються в ході хімічної реакції або залежать від природи речовини. Основні групи фізико-хімічних методів: оптичні, хроматографічні, електрохімічні, мас-спектрометрія.

Знання основ якісного аналізу є фундаментом для багатьох професій та критично важлива навичка для розуміння того, з чого складається світ навколо нас. Вони необхідні майбутнім спеціалістам для проведення різних наукових досліджень, для контролю якості та безпеки продуктів в харчовій промисловості та фармації, для медичної діагностики та екологічного моніторингу, в криміналістиці, для роботи на шкільній навчально-дослідній ділянці та вивчення спеціальних факультативів чи роботи гуртків у школі. Якісний аналіз завжди передуює кількісному. Спочатку ми з'ясовуємо, що перед нами (ідентифікація), а вже потім – скільки його там.

Проведення лабораторного практикуму з аналітичної хімії спрямоване на засвоєння здобувачами техніки безпеки роботи в лабораторії, навчання правильно заповнювати лабораторний журнал, запам'ятовування назв та призначення обладнання і приладів, вироблення вміння поводитися з ними, опанування української хімічної термінології та номенклатури, основних понять аналітичної хімії, набуття елементарних навичок експериментальної роботи в лабораторії якісного аналізу.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

1. Техніка безпеки роботи в лабораторії аналітичної хімії з якісного аналізу

Лабораторні роботи з якісного аналізу є однією з найважливіших складових частин курсу аналітичної хімії. Праця в лабораторії аналітичної хімії пов'язана з деякою небезпекою, оскільки більшість речовин, з якими працюють студенти, більш чи менш небезпечні. Тому кожний працюючий у лабораторії аналітичної хімії незалежно від характеру експеримента повинен до початку робіт познайомитися з лабораторним обладнанням та з основними правилами техніки безпеки роботи в аналітичній лабораторії.

1. Забороняється працювати одному в лабораторії, оскільки в разі нещастя нікому подати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки нещасного випадку.
2. Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися правил техніки безпеки.
3. Кожний працюючий повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту (ящик з просіяним піском та совком для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник) та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги ($KMnO_4$, H_3BO_3 , $NaHCO_3$, етанол (етиловий спирт), дийод, вата, бинти, пластир, мазь від опіків).
4. Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду, курити.
5. Не можна приступати до роботи, поки не засвоїш всієї техніки її виконання.
6. Всі досліді виконують лише в чистому посуді. Після кожного експерименту посуд зразу ж необхідно помити.
7. Під час роботи необхідно дотримуватись чистоти, охайності. Слідкувати, щоб речовини не потрапляли на руки та обличчя, тому що деякі з них (кислоти, луги та ін.) викликають руйнування шкіри і слизових оболонок.
8. Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна, лише обережно направляючи на себе газу чи пару легкими рухами рук. Не можна нахилитися над посудом і вдихати на повні груди.
9. Економно витрачати реактиви, дистильовану воду, електроенергію і газ. Після закінчення роботи необхідно виключити воду, електроенергію і газ.
10. Банки, склянки чи ін. посуд для зберігання реактивів повинні мати етикетки з назвою речовини.
11. Відпрацьовані кислотні розчини, залишки кислот, сульфідних сполук, сполук Меркурію, Аргентуму, розчину дийоду виливають тільки в банки з етикетками "дія відходів" або у спеціально призначений посуд.

Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогнебезпечними речовинами

1. Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (наприклад, дибром, хлороформ, ацетон, бензен, толуен, нітроген диоксид (NO_2) тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі в рукавичках.

2. Досліді з вогнебезпечними речовинами (наприклад, ефір, ацетон, бензен тощо) виконувати далі від вогню і включених електроплиток. Нагрівати

легкозаймисті рідини можна лише на попередньо нагрітій водяній бані.

Перша допомога при опіках та отруєннях

1. При теплових опіках необхідно зробити примочки етанолом (етиловим спиртом) або водним розчином калій тетраоксоманганату(VII) з масовою часткою речовини $KMnO_4$ 5%.

2. При "хімічних опіках" їдкими речовинами (кислотами чи лугами) необхідно промити уражене місце великим об'ємом водопровідної води, а тоді водним розчином $NaHCO_3$ з масовою часткою речовини 3% (розведеним розчином CH_3COOH), після чого знову промити великим об'ємом води. Аналогічним способом запобігають пошкодженню одягу та взуття, коли на них попадає кислота або луг. Коли при нещасному випадку пошкоджені очі, то їх треба промити великим об'ємом води, а потім розведеним розчином боратної(III) кислоти (водним розчином тригідроген триоксборату – H_3BO_3) і негайно звернутися до лікаря.

3. При вдиханні парів диброму треба глибоко подихати над етанолом (етиловим спиртом), а тоді випити молоко і вийти на свіже повітря. Небезпечно пробувати на смак і нюхати отруйні і взагалі невідомі речовини.

2. Робоче місце

1. Місце на лабораторному столі, за яким працює студент, закріплюється за ним на весь час його роботи у цій лабораторії. Це робоче місце студента, за збереження якого він відповідає.

2. На робочому місці не повинно бути сторонніх речей, які не мають відношення до виконання завдань.

3. Кожен студент повинен виконувати всі досліди тільки на своєму робочому місці. Реактив беруть піпеткою і переносять, не торкаючись кінчиком піпетки до стінок пробірки чи іншого посуду, в якому проводять реакцію. Оскільки не використану частину розчину реактиву не можна зливати назад у склянку з реактивом, то для роботи набирають у піпетку небагато розчину. Склянки з реактивами повинні знаходитися на постійних місцях, виймати їх з ящика чи переносити з столу на інший, брати будь-який посуд, прилади і т.п. з чужого робочого місця категорично забороняється.

4. Перш, ніж залишити лабораторію, кожен студент повинен прибрати своє місце роботи, закрити водопровідні крани та вимкнути електрику біля свого робочого місця.

3. Порядок виконання дослідів

1. До виконання дослідів приступають лише після того як переконалися в наявності на робочому місці всіх необхідних для роботи реактивів і обладнання.

2. При виконанні досліду строго дотримуються методичних рекомендацій щодо порядку і послідовності операцій.

3. Треба дотримуватися всіх застережних заходів (робота у витяжній шафі, обережне поводження з нагрівальними приладами, горючими і небезпечними речовинами).

4. Уважно спостерігають за проходженням досліду, відмічають всі його

зміни, привчаючись із спостережень робити висновки та узагальнення. Якщо наслідки досліду не достатньо показові, його проводять удруге. Якщо допущена яка-небудь помилка або втрата частини досліджуваної речовини, то роботу зразу ж зупиняють і починають спочатку.

4. Ведення лабораторного журналу

1. Результати спостережень під час виконання досліду і аналізу їх записують у зошит для лабораторних робіт з аналітичної хімії, який називається лабораторним журналом. Це – робочий журнал студента, документ, який відображає всю його роботу.

2. Всі записи в лабораторному журналі повинні робитися ручкою чітко і охайно. Ніяких записів у інших зошитах, на чернетках або на окремих аркушах паперу робити не дозволяється.

3. Не можна робити обчислення чи записи на окремих листках паперу і записувати в журнал готові результати, оскільки це призводить до помилок. Додаткові записи треба виконувати в журналі на спеціально відведених для цього сторінках.

Наводимо приклад оформлення лабораторної роботи з якісного аналізу:

Дата

Лабораторна робота № 1

Тема: Катіони першої аналітичної групи (лужних металів і амонію)

Характерні реакції натрій-, калій- і амоній-катіонів

Що аналізують	Яким реактивом діють або яку операцію виконують	Що спостерігають (властивості аналітичної форми - продукту реакції)	Рівняння хімічної реакції	Умови, ознаки, тип хімічної реакції	Заважаючі йони
Характерні реакції K^+ - катіона					
1. KCl , KNO_3 , K_2SO_4	$NaHC_4H_4O_6$	кристалічний осад білого кольору, розчиняється у 2М розчинах HNO_3 , HCl , $NaOH$, KOH	$K^+ + HC_4H_4O_6^- \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow$ $KHC_4H_4O_6 + H^+ \rightarrow H_2C_4H_4O_6 + K^+$ $KHC_4H_4O_6 + OH^- \rightarrow C_4H_4O_6^{2-} + K^+ + H_2O$	Достатня концентрація йона, водний розчин, слабкоокисне середовище, наявність центрів кристалізації, обміну - осадження	NH_4^+ Ca^{2+} Ba^{2+} Fe^{2+}

КАТІОНИ

Системи якісного аналізу катіонів

Найбільше практичне використання мають такі системи аналізу катіонів:

1) кислотно-лужна (ґрунтується на відношенні катіонів до розведених хлоридної (HCl) і сульфатної(VI) (H_2SO_4) кислот та сильних основ - лугів ($NaOH$, KOH), на амфотерності і комплексоутворенні (таблиця 1));

2) сульфідна (в основі поділу катіонів на групи лежить відношення катіонів до карбонат-, сульфід- і хлорид-іонів);

3) амоніачно-фосфатна (базується на відношенні катіонів до діамоній гідрофосфату - $(NH_4)_2HPO_4$ і розчинності фосфатів у ацетатній, або етановій, кислоті - CH_3COOH і амоніаку - NH_3 ; на відношенні катіонів до нітратної(V) – HNO_3 і хлоридної - HCl кислот).

Таблиця 1

Кислотно-лужна система якісного аналізу катіонів

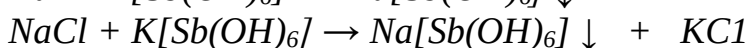
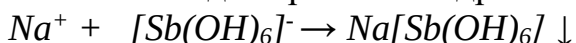
Номер групи	Катіони	Груповий реактив
1	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Відсутній
2	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl (розведена)
3	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	H_2SO_4 (розведена)
4	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{3+} , $As(V)$, Sn^{2+} , $Sn(IV)$	KOH або $NaOH$ (надлишок)
5	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , $Sb(V)$	KOH або $NaOH$
6	Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}	$NH_3 \cdot H_2O$ (надлишок)

Кислотно-лужна система аналізу катіонів є однією з найпопулярніших у навчальній та лабораторній практиці. Переваги: екологічність та безпечність, чіткість розділення на групи, швидкість та зручність, ефективне використання амфотерності.

Перша аналітична група катіонів (калій, натрій, амоній – катіони)

Характерні реакції Na^+ -катіона

1. $K[Sb(OH)_6]$ - калій гексагідроксистибат(V) з Na^+ -катіоном утворює білий кристалічний осад натрій гексагідроксистибату(V):

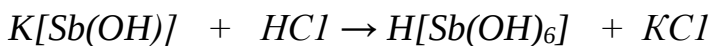


Ця реакція малочутлива.

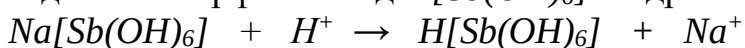
Умови реакції:

а) достатня концентрація Na^+ -катиона; б) нейтральна або слабколужна реакція середовища ($\text{pH} \approx 7$); в) понижена температура (реакцію проводити на холоді); г) наявність центрів кристалізації (потерти скляною паличкою внутрішні стінки пробірки); д) відсутність NH_4^+ - і Mg^{2+} -катионів.

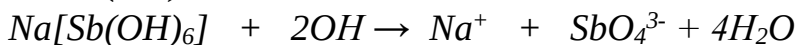
(Сам $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ - зернистий білий порошок, досить важко розчиняється в холодній воді і дещо краще розчиняється в гарячій. Оскільки розчинність натрій гексагідроксостибату (V) ще менша, то при дії розчину солі Калію на розчин солі Натрію утворюється осад. Калій гексагідроксостибат(V) реагує з кислотами і лугами:



Натрій гексагідроксостибат(V) розкладається під дією сильних кислот, переходячи в аморфний осад $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ - гідроген гексагідроксостибат(V):



розчиняється в лугах, а також за нагрівання:



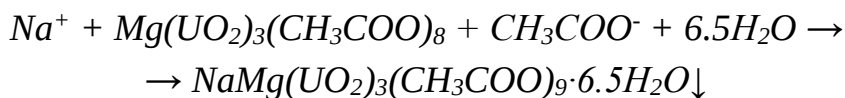
Дослід: У п'ять пробірок беруть по 2-3 краплі розчину натрій хлориду і по 2-3 краплі розчину калій гексагідроксостибату(V). Суміш перемішують і витримують кілька хвилин у струмені холодної водопровідної води. Для прискорення реакції у реакційну суміш можна внести центри кристалізації. Спостерігають на стінках пробірок утворення великих кристалів кубічної форми $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

До осаду в першій пробірці додають 3-5 крапель розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини HCl 2 моль/дм³, до другої - стільки ж ацетатної кислоти (етанової кислоти) - CH_3COOH такої ж концентрації, до третьої розчин калій гідроксиду з молярною концентрацією речовини KOH 2 моль/дм³, до четвертої - 2-3 см³ води і нагрівають до кипіння. П'яту пробірку залишають для контролю.

З проведених дослідів видно, що осад натрій гексагідрок-состибату (V) розчиняється за нагрівання і в лугах, а у хлоридній кислоті переходить у інший осад.

2. Мікрокристалоскопічна реакція

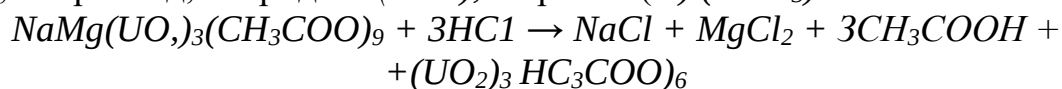
$\text{Mg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ - магній триураніл октаацетат з Na^+ -катионом утворює кристалічний осад потрійної солі блідо-жовтого кольору магній натрій триураніл наонаацетат-вода(1/6.5):



Умови реакції:

а) нейтральна або злегка ацетатнокисла реакція розчину; б) наявність центрів кристалізації; в) відсутність літій-, калій-, амоній-, кальцій-, барій-, стронцій-, плюмбум(II)-, ферум(III)-, манган(II)-, магній-, аргентум(I)-, кобальт(II), бісмут(III)-, меркурій(II)-катионів та тетраоксоарсенат(V)- і тетраоксофосфат(V)-аніонів у великих кількостях.

Магній натрій триураніл нонаацетат-вода(1/6.5) розчиняється в сильних кислотах, наприклад, хлоридній (HCl), нітратній(V) (HNO_3):



Дослід: На краплинну пластинку поміщають краплю розчину натрій хлориду і поруч краплю магній триураніл октаацетату. Обережно змішують краплі гострим кінцем скляної палички. Утворюється кристалічний блідо-жовтий осад магній натрій триураніл нонаацетат-вода(1/6.5). Форму утворених кристалів спостерігають під мікроскопом (рис. 16).

Крім $Mg(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ можна використати $Ni(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ або $UO_2(CH_3COO)_2$.

Якщо реакція розчину солі Натрію кисла, то додають цинк оксид - ZnO або розчин амоніаку - $NH_3 \cdot H_2O$ до нейтрального розчину.

3. Люмінесцентна реакція

$Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ - цинк триураніл октаацетат з Na^+ -катіоном утворює натрій цинк триураніл нонаацетат-вода (1/9), який володіє яскравою флуоресценцією зеленого кольору. Флуоресценція обумовлена наявністю диоксоуран(VI)-катіона, а інтенсивність свічення залежить від агрегатного стану його сполук. Так, цинк триураніл октаацетат у водному розчині дуже слабо флуоресціює, а у твердому стані має яскраво жовто-зелену флуоресценцію. Тому реакцію на Na^+ -катіон краще виконувати краплинним методом на краплинній пластинці, а не на фільтрувальному папері, оскільки цинк триураніл октаацетат адсорбується на папері і починає флуоресціювати, що заважає відкривати Na^+ -катіон.

Ця реакція досить селективна і заважає лише Li^+ -іон, NH_4^+ -, K^+ -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, Ba^{2+} -, Mg^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Mn^{2+} -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Hg^{2+} - і Al^{3+} -іони не заважають.

Дослід: На краплинну пластинку наносять краплю розчину солі Na^+ -іона і краплю розчину цинк триураніл октаацетату. Після опромінення ультрафіолетовим світлом спостерігають зелене світіння.

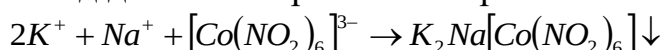
4. Реакція на забарвлення полум'я

У безбарвне полум'я пальника вносять кілька кристаликів натрій хлориду - $NaCl$ і спостерігають жовтий колір полум'я протягом 10 – 15 с.

Реакція на забарвлення полум'я дуже чутлива і жовтий колір полум'я часто обумовлений забрудненням розчину сполуками Натрію, які є в реактивах, що використовуються. Тому доцільніше використовувати кристалічні солі Натрію.)

Характерні реакції K^+ -катіона

1. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ – натрій гексанітрокобальтат(III) з K^+ -катіоном утворює жовтий кристалічний осад дикалій натрій гексанітрокобальтату(III):

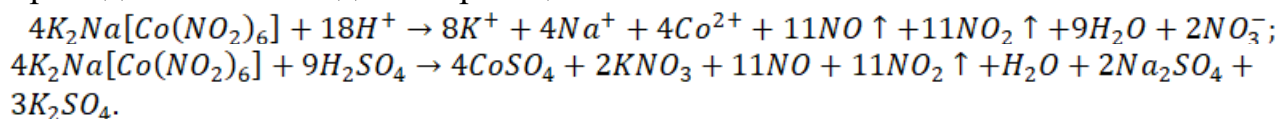


Умови реакції:

а) достатня концентрація K^+ -катіона у розчині; б) нейтральна або ацетатнокисла реакція розчину; в) відсутність NH_4^+ , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} – іонів;

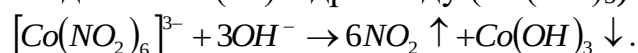
г) свіжо приготовлений розчин $Na_3[Co(NO_2)_6]$, оскільки з часом проходить внутрішньо молекулярне окиснення-відновлення і жовте забарвлення розчину змінюється на рожеве; д) внесення центрів кристалізації.

$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ розчиняється у 2M розчинах сильних кислот. При цьому проходить окисно-відновна реакція:

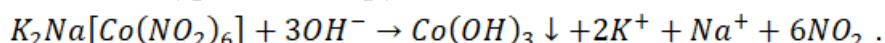


У розчинах сильних основ ($NaOH$, KOH) сам реактив $Na_3[Co(NO_2)_6]$ утворює

осад кобальт(III) гідроксиду ($Co(OH)_3$):

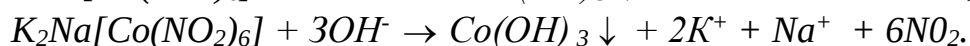
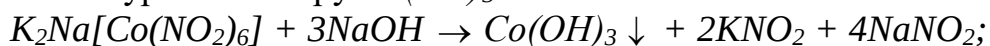


Тому в лужних розчинах $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ розчиняється з виділенням нового осаду $Co(OH)_3$ темно-бурого кольору:

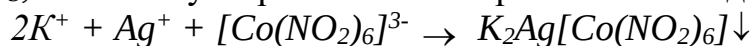


Дослід: На краплинну пластинку з кількома гніздами поміщають по краплі розчину калій хлориду і до кожної краплі додають по стільки ж крапель розчину $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Утворюється осад $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Якщо осад не випадає, то вносять центри кристалізації шляхом потирання скляною паличкою внутрішньої поверхні гнізда. Перевіряють розчинність осаду в сильних і слабких кислотах, лугах та за нагрівання. Для цього до осаду в кожному гнізді додають: у перше – 2 краплі 2M розчину хлоридної кислоти – HCl , у друге – 2 краплі 2M розчину ацетатної – CH_3COOH , у третє – 2 краплі 2M розчину KOH чи $NaOH$. Частину вмісту четвертого гнізда за допомогою скляної трубочки переносять у пробірку, додають 1-2 см³ дистильованої води і нагрівають до кипіння.

Із проведених дослідів видно, що $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ розчиняється у хлоридній кислоті, не розчиняється в ацетатній кислоті, а в лугах виділяється новий осад темно-бурого кольору $Co(OH)_3$:



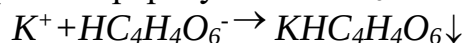
Якщо в розчині відсутні хлорид-іони, то чутливість реакції підвищується у присутності $AgNO_3$, оскільки утворюється менш розчинний осад:



Реакцію проводять також мікрокристалоскопічним способом і розглядають під мікроскопом форму і колір кристалів.

Заважаючи катіони усувають: NH_4^+ -катіон – прожарюванням, решту катіонів – осадженням у вигляді карбонатів.

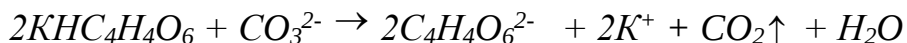
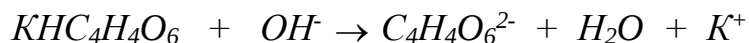
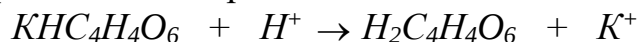
2. $NaHC_4H_4O_6$ – натрій гідрогентартрат з K^+ -катіоном утворює білий кристалічний осад калій гідрогентартрату $KHC_4H_4O_6$:



Умови реакції: а) достатня концентрація K^+ -іона у розчині; б) проведення реакції на холоді; в) нейтральна реакція досліджуваного розчину; г) наявність центрів кристалізації; д) відсутність NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} і Fe^{3+} - іонів тощо;

г) відсутність окисників (MnO_4^- , CrO_4^{2-} тощо), які окиснюють тартратну (винну) кислоту ($H_2C_4H_4O_6$) до CO_2 і H_2O .

$NaHC_4H_4O_6$ – натрій гідрогентартрат – це гідроген-сіль слабкої органічної тартратної двоосновної кислоти. Остання може утворювати гідроген і середні солі. Тому калій гідрогентартрат розчиняється в сильних кислотах і основах (лугах) та в натрій чи калій карбонаті:



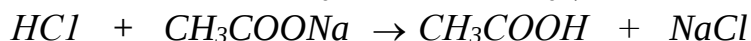
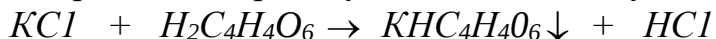
Для проведення реакції створюють необхідні умови:

а) збільшують концентрацію K^+ -катіона (випарюванням більшої частини води);

б) створюють нейтральну реакцію середовища (додаванням натрій ацетату – CH_3COONa , якщо досліджуваний розчин має кислу реакцію, чи ацетатної кислоти, коли досліджуваний розчин має лужну реакцію, оскільки надлишок ацетатної кислоти не заважає утворенню осаду);

в) вносять центри кристалізації, якщо утворюється пересичений розчин (шляхом потирання скляною паличкою внутрішніх стінок пробірки).

При осадженні K^+ -катіона можна користуватися тартратною кислотою і натрій ацетатом. Останній гідролізує і зв'язує утворену сильну неорганічну кислоту, внаслідок чого рівновага процесу осадження зміщується вправо:

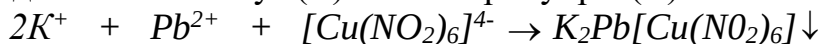


Дослід: У шість пробірок беруть по краплі розчинів калій хлориду і натрій гідрогентартрату. Досягають утворення кристалічного осаду в кожній пробірці. В одну пробірку додають 2-3 краплі 2М розчину хлоридної кислоти, у другу – стільки ж 2М розчину ацетатної кислоти, у третю – 2М розчину, натрій гідроксиду, в четверту – стільки ж 2М розчину калій гідроксиду, у п'яту – 1-2 см³ дистильованої води і нагрівають до кипіння. Шосту пробірку залишають для контролю.

Із проведених дослідів видно, що осад $KHC_4H_4O_6$ розчиняється в сильних кислотах і основах, за нагрівання і не розчиняється у слабких кислотах (наприклад, ацетатна кислота – CH_3COOH).

Реакцію K^+ -катіона з натрій гідрогентартратом проводять і мікрокристально-скопічним способом, розглядаючи кристали калій гідрогентартрату під мікроскопом, відмічаючи їх форму і колір.

3. $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ - динатрій плюмбум(ІІ) гексанітрокупрат(ІІ) з K^+ -катіоном утворює кристалічний осад чорного або коричневого кольору $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ - дикалій плюмбум(ІІ) гексанітрокупрат(ІІ):



Умови реакції:

а) достатня концентрація K^+ -катіона у розчині;

б) нейтральне середовище;

в) відсутність H^+ -катіона.

Реакцію K^+ -катіона з $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ виконують мікрокристалоскопічним

способом.

Дослід: Краплю розчину калій хлориду поміщають на краплинну пластинку, поруч краплю розчину $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ і з'єднують краплі скляною паличкою. Суміш витримують кілька хвилин і розглядають під мікроскопом форму і колір кристалів $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Для підвищення чутливості реакції K^+ - катіона з $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ на краплинній пластинці випарюють досуха краплю розчину калій хлориду - KCl і після охолодження сухий залишок солі обробляють розчином реактиву $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

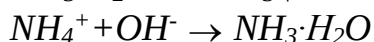
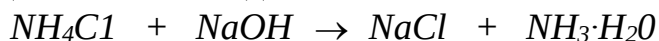
4. Реакція на забарвлення полум'я

У безбарвне полум'я пальника вносять кілька кристаликів калій хлориду KCl і спостерігають фіолетовий колір полум'я. Якщо полум'я має жовтий колір, його спостерігають через синє скло.

Реакції на забарвлення полум'я заважають солі хром(III)-, купрум(II)- і стронцій-катіонів.

Характерні реакції амоній(+)-катіона

1. Сильні основи – луги (натрій гідроксид, калій гідроксид) за нагрівання з амоній-катіоном розкладають його з виділенням вільного амоніаку – NH_3 :



Умови реакції:

а) лужна реакція розчину; б) нагрівання.

Реакція специфічна, тому можна виявляти NH_4^+ -катіон у присутності всіх катіонів.

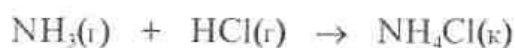
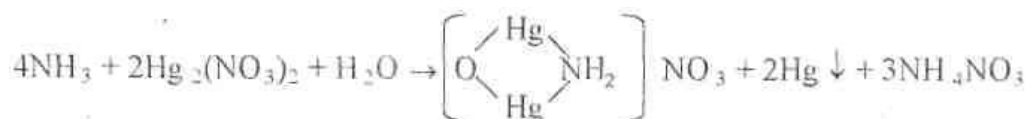
Виявлення амоніаку:

а) за запахом; б) за допомогою індикаторів (фенолфталеїн, лакмус); в) за допомогою концентрованої хлоридної кислоти; б) за допомогою димеркурій динітрату $[Hg_2(NO_3)_2]$.

Дослід: До 0.5 см³ водного розчину амоній хлориду додають рівний об'єм розчину натрій (або калій) гідроксиду, суміш перемішують і обережно нагрівають. Амоніак виявляють за запахом або іншим способом. Для цього до отвору пробірки підносять:

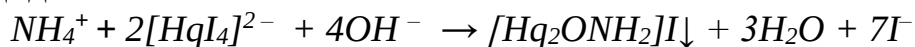
а) червоний лакмусовий папірець або безбарвний фенолфталеїновий папірець, змочений дистильованою водою (не торкатися стінок пробірки!). Забарвлення папірця в синій або малиновий колір вказує на виділення амоніаку;

б) скляну паличку, змочену концентрованою хлоридною кислотою. Утворення білого "димув" дрібних кристаликів амоній хлориду свідчить про виділення амоніаку:



в) папірець, змочений розчином димеркурій динітрату $[Hg_2(NO_3)_2]$. Забарвлення папірця в чорний колір вказує на присутність амоніаку:

2. Реактив Несслера ($K_2[HgI_4]$ – дикалій тетраіодомеркурат у суміші з калій гідроксидом) з NH_4^+ -катіоном утворює червоно-бурий осад $[Hg_2ONH_2]I$, так званий йодид основи Мілона.

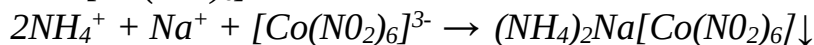


Йодид основи Мілона має таку велику барвникову силу, що найменші сліди NH_4^+ -катіона виявляються за жовтим забарвленням рідини. Реакція якісна навіть з дистильованою водою.

Умови реакції: а) лужна реакція розчину; б) надлишок реактиву Несслера, оскільки осад розчиняється в солях амонію; в) відсутність Cr^{3+} -, Fe^{3+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} - та ін. йонів, які утворюють з гідроксид-іонами малорозчинні забарвлені гідроксиди; г) розчин реактиву Несслера приготований на бідистильованій воді. Для усунення дії заважаючих катіонів реакцію проводять у присутності в розчині калій натрій тартрату, який з більшістю вказаних катіонів утворює комплексні сполуки.

Дослід: На краплинну пластинку наносять краплю розчину амоній хлориду і розчину реактиву Несслера. З'являється осад коричневого (червоно-бурого, жовтого) кольору. Осад руйнується в кислому середовищі. У присутності Hg^{2+} -, Sb^{3+} - і Sn^{2+} -іонів сам реактив Несслера руйнується, оскільки ці катіони реагують з йодид-іоном.

3. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ - натрій гексанітрокобальтат(III) з NH_4^+ - катіоном утворює жовтий кристалічний осад діамоній натрій гексанітрокобальтату(III), схожий на осад $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



Умови реакції такі ж, як і при відкритті K^+ -катіона натрій гексанітрокобальтатом(III).

Як і осад $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ осад $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ теж розчиняється в сильних кислотах, у водних розчинах лугів розчиняється з утворенням осаду кобальт(III) гідроксиду. Але $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ вступає в реакції окиснення-відновлення, що відрізняє його від осаду $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

(Дослід відкриття NH_4^+ -катіона за допомогою $Na_3[Co(NO_2)_6]$ виконується аналогічно виявленню цим реактивом K^+ - катіона).

Виявлення K^+ - і NH_4^+ - катіонів з їх суміші дією реактивом $Na_3[Co(NO_2)_6]$

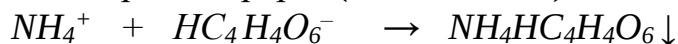
Дослід: До 0.5 см³ суміші, яку аналізують, додають $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Утворюється жовтий кристалічний осад. Одержаний осад з розчином кип'ятять 2-3 хв. Якщо осад містить лише NH_4^+ -катіон, то він розчиняється внаслідок окисно-відновного процесу за участю діоксигену повітря з виділенням пухирців газу нітроген діоксиду (NO_2). Розчин при цьому забарвлюється в рожевий колір Co^{2+} -іона:



Осад не змінюється при довготривалому кип'ятінні, якщо він містить

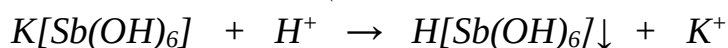
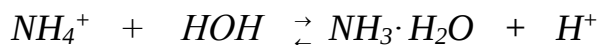
лише $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

4. $NaHC_4H_4O_6$ - натрій гідрогентартрат з NH_4^+ -іоном утворює білий кристалічний осад амоній гідрогентартрат ($NH_4HC_4H_4O_6$):

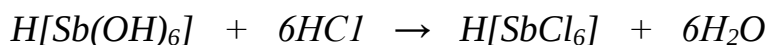


Осад $NH_4HC_4H_4O_6$ розчиняється в сильних кислотах і основах, у гарячій воді і не розчиняється у слабких кислотах, наприклад, ацетатній кислоті (етановій кислоті) – CH_3COOH .

5. Калій гексагідроксостибат(V) з амонійними солями сильних кислот, які гідролізують з утворенням сильної вільної кислоти, утворює білий аморфний осад гексагідроксостибатної (V) кислоти, який помилково можна прийняти за осад амоній гексагідроксостибату (V):



Осад $H[Sb(OH)_6]$ розчиняється в лугах і концентрованій хлоридній кислоті - HCl :



(Досліди виконуються так, як і при відкритті Na^+ -катиона).

6. Реакції сухим способом

Розклад солей амонію за нагрівання

Солі NH_4^+ -катиона не дають характерного забарвлення полум'я і лише краї полум'я злегка забарвлюються в зеленуватий колір.

Оскільки NH_4^+ - катіон заважає відкривати Na^+ - і K^+ -катиони, то його треба видалити.

Всі солі амонію - відносно нестійкі сполуки. Ступінь їх стійкості залежить від природи кислоти, від сили кислоти, яка утворює сіль. Так, амоній карбонат розкладається за звичайних умов:



або за слабого нагрівання (40-60 °C):



У таблиці 2 приведено відношення Na^+ -, K^+ - і NH_4^+ -іонів до вищевказаних реактивів, яка наочно показує, які аналітичні реакції можна використовувати для відкриття кожного з катіонів у присутності двох інших, тобто без видалення їх з аналізованої суміші.

Таблиця 2

Характерні реакції катіонів першої аналітичної групи

Реактиви	Катіони		
	Na^+	K^+	NH_4^+
Сильні основи ($KOH, NaOH$), $t, ^\circ C$	-	-	виділяється $NH_3(g)$
$Na_3[Co(NO_2)_6]$ або $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (нейтральне або слабко- кокисле середовище)	-	жовті кристалічні осад $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ або $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$] $(NH_4)_2Pb[Cu(NO_2)_6]$
$NaHC_4H_4O_6$ (нейтральне або слабко- кокисле середовище)	-	білі кристалічні осад $KHC_4H_4O_6$	$NH_4HC_4H_4O_6$
$Zn(UO_2)_3(CH_3COO)$	$NaZn(UO_3(CH_3COO)_9$	-	-
Реактив Несслера			червоно-бурий осад $[OHg_2NH_2]I$
Забарвлення полум'я	Жовте	блід-фіолетове	безбарвне

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів першої аналітичної групи №1**Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи**

Систематичний хід аналізу починають з виявлення NH_4^+ -катіона.

1. Виявлення NH_4^+ -катіона. У пробірку беруть близько 5 крапель досліджуваного розчину і додають 5-7 крапель розчину луку ($NaOH$ чи KOH). Суміш обережно нагрівають на водяній бані і виявляють амоніак однією з характерних реакцій на нього:

а) запах; б) почорніння паперу, змоченого $Hg_2(NO_3)_2$; в) утворення білого "дим" навколо стінок скляної палички, змоченої концентрованою HCl ; г) зміна кольору червоного лакмусового папірця.

2. Видалення NH_4^+ -іона. Якщо NH_4^+ -катіон виявлено, то його видаляють, оскільки він заважає виявленню K^+ -, а також Na^+ -катіона дією $K[Sb(OH)_6]$. Для цього у фарфорову чашку наливають 1 см³ досліджуваного розчину, випарюють воду і сухий залишок прожарюють до припинення виділення білого "дим".

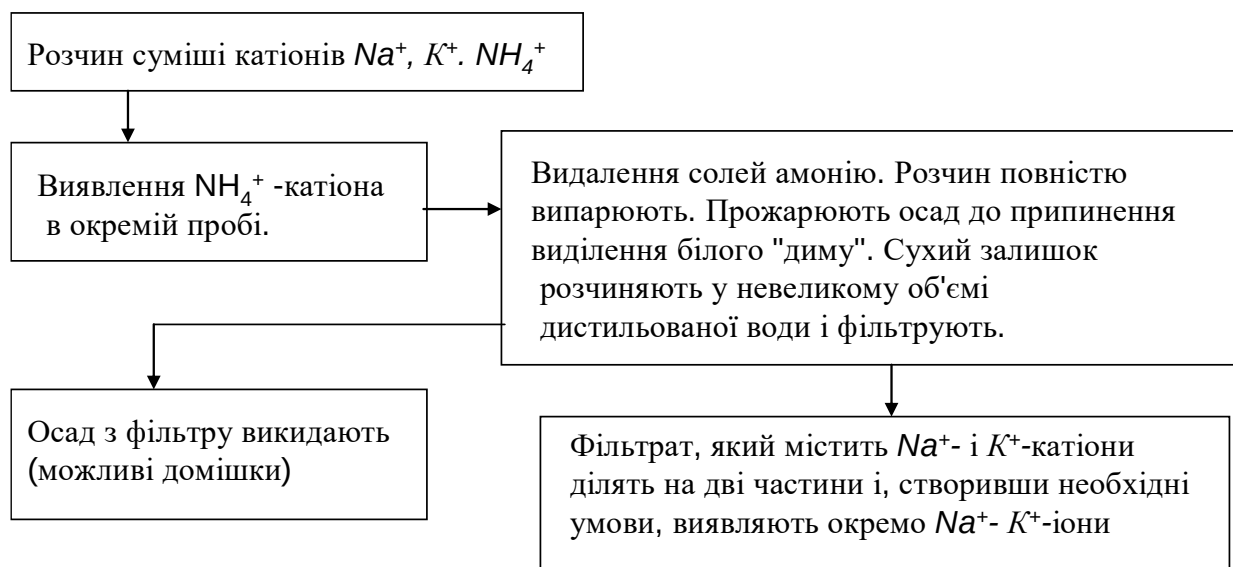
Перед прожарюванням рекомендується сухий залишок змочити кількома краплями HCl чи HNO_3 , оскільки NH_4Cl або NH_4NO_3 швидше розкладаються і

летять.

3. Перевірка на повноту видалення амоній-катиона. Якщо NH_4^+ -іон повністю видалений, чашку охолоджують і сухий залишок розчиняють у 1-2 см³ дистильованої води. Якщо розчин каламутний (від звуглених органічних речовин з реактивів, від домішок силіцій(IV) оксиду з реактивів і посуду), то його фільтрують. Одержаний розчин ділять на три частини. В одній частині виявляють Na^+ -катион характерними реакціями з $K[Sb(OH)_6]$ або цинк триураніл октаацетатом, створивши для цього необхідні умови. У другій частині виявляють K^+ -іон за допомогою $Na_3[Co(NO_2)_6]$ або $NaHC_4H_4O_6$. Третю частину залишають для контролю.

4. Виявлення K^+ - і Na^+ - іонів при відсутності NH_4^+ -катиона. Якщо NH_4^+ -катион відсутній у досліджуваному розчині, то виявляють K^+ - і Na^+ -катиони. Для цього досліджуваний розчин ділять на дві частини. Створивши необхідні умови, в одній з них відкривають Na^+ -іон, а в іншій K^+ -іон характерними для них реакціями.

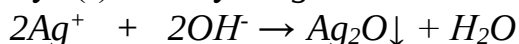
Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої групи



Друга аналітична група катіонів – катіони групи хлоридної кислоти (аргентум (I)-, димеркурій (I)- і плюмбум (II)-катіони)

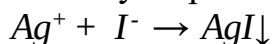
Характерні реакції аргентум(I)-катиона

1. $NaOH$ – натрій гідроксид або KOH – калій гідроксид з $Ag(I)$ -катионом утворює чорний осад аргентум(I) оксиду – Ag_2O :

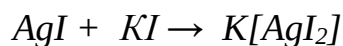


Ag_2O розчиняється в амоніаку, нітратній(v) і ацетатній (етановій) кислотах і не розчиняється в лугах.

2. KI - калій йодид з Ag^+ -іоном утворює жовтий осад аргентум йодиду:

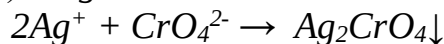


Осад AgI розчиняється лише у присутності великого надлишку KI :



і не розчиняється в амоніаку. Реакції заважають Pb^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Bi^{3+} -, Cu^{2+} - і Fe^{3+} -іони.

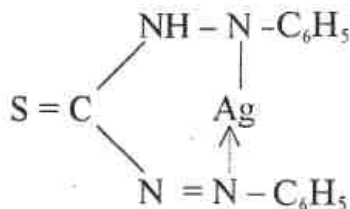
3. K_2CrO_4 – дикалій хромат(VI) з $Ag(I)$ -катіоном утворює цегляно-червоний осад диаргентум хромату(VI) – Ag_2CrO_4 :



Осад Ag_2CrO_4 розчиняється в нітратній(V) кислоті, в амоніаку і не розчиняється в ацетатній кислоті (етановій кислоті) – CH_3COOH .

реакції заважають Pb^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Hg^{2+} -, Co^{2+} -іони тощо.

4. H_2Dz – дитизон з $Ag(I)$ -катіоном утворює осад фіолетового кольору $AgHDz$:



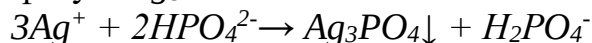
Дослід. До краплі розчину $AgNO_3$ у пробірці додають краплю розчину H_2Dz і добре перемішують. При цьому в шарі органічного розчинника з'являється дрібний осад фіолетового кольору.

Умови реакції:

а). нейтральна або помірно лужна реакція розчину;

б). відсутність катіонів благородних металів і меркурій(II)-катіона.

5. Na_2HPO_4 динатрій гідрогенфосфат з $Ag(I)$ -катіоном утворює жовтий осад триаргентум фосфату Ag_3PO_4 :

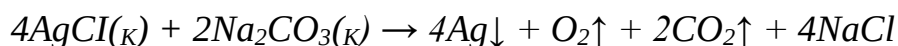


Ag_3PO_4 розчиняється в розведеній нітратній(V) кислоті, амоній гідроксиді та в лугах у присутності амонійних солей з утворенням комплексних сполук, добре розчинних у воді.

Реакції заважають Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} - і Cu^{2+} -іони тощо.

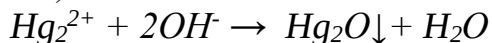
Реакції сухим методом

Всі сполуки аргентуму(I) при прожарюванні з содою на вугіллі легко утворюють білий ковкий металічний корольок без нальоту, який легко розчиняється в нітратній(V) кислоті. Розчин не утворює осад з дуже розведеною сульфатною(VI) кислотою, але швидко утворює осад з хлоридною кислотою. Наприклад:

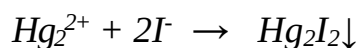


Характерні реакції димеркурій(I)-катіона

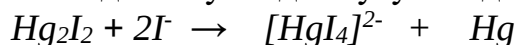
1. $NaOH$ або KOH з Hg_2^{2+} -іоном утворює чорний осад димеркурій(I) оксиду, який розчиняється в нітратній(V) і ацетатній етановій) кислотах і не розчиняється в лугах ($NaOH$, KOH):



2. KI – калій йодид з Hg_2^{2+} -іоном утворює зелений осад димеркурій дийодиду – Hg_2I_2 :

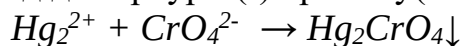


Hg_2I_2 у присутності надлишку KI дисмутує і від вільної ртуті чорніє:



(Характерні реакції можна виконувати краплинним методом на краплинній пластинці).

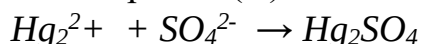
3. K_2CrO_4 дикалій хромат(VI) з Hg_2^{2+} -іоном утворює на холоді бурий аморфний осад Hg_2CrO_4 , який при кип'ятінні переходить у червоний кристалічний осад димеркурій(I) хромату(VI):



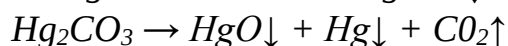
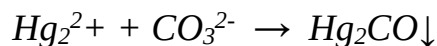
Осад не розчиняється в лугах і нітратній(V) кислоті. (Реакція виконується пробірковим методом за нагрівання на водяній бані).

нейтральному і ацетатнокислому розчинах.

4. H_2SO_4 – сульфатна кислота з Hg_2^{2+} -іоном утворює білий осад, який розчиняється в концентрованій нітратній(V) кислоті:

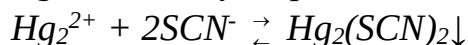


5. Na_2CO_3 – натрій карбонат або K_2CO_3 – калій карбонат з Hg_2^{2+} -іоном утворює жовтуватий осад, нестійкий, тому поступово сіріє внаслідок дисмутації:



Hg_2CO_3 розчиняється в HNO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

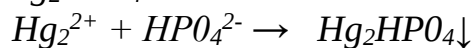
6. Калій тіоціанат KSCN з Hg_2^{2+} -іоном утворює білий кристалічний осад:



Умови реакції:

а) відсутність Cu(II) -, Fe(III) - і Co(II) -катионів; б) відсутність окисників SCN^- -іона; в) відсутність аніонів, які зв'язують Hg_2^{2+} -іон.

7. Na_2HPO_4 – динатрій гідрофосфат з Hg_2^{2+} -іоном утворює білий осад димеркурій гідрофосфату – Hg_2HPO_4 :

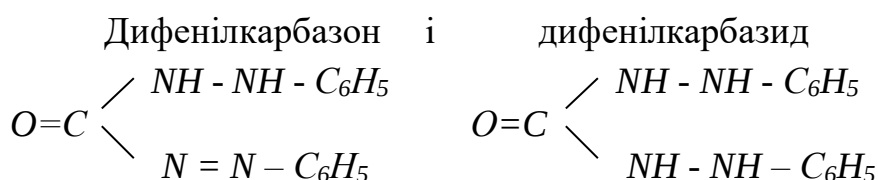


Осад Hg_2HPO_4 розчиняється в розведеній нітратній(V) кислоті.

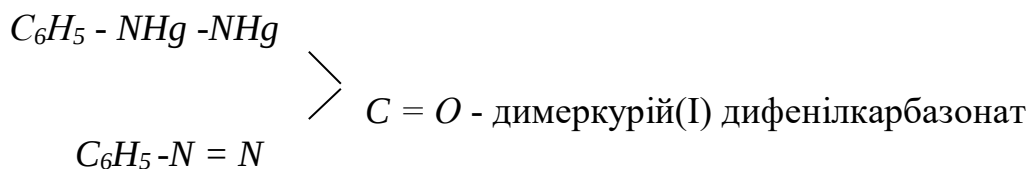
Реакції заважають Ag^+ -, Pb^{2+} - і Cu^{2+} -іони.

8. Дифенілкарбазон і дифенілкарбазид з Hg_2^{2+} -іоном дають сполуку блакитного або синьо-фіолетового кольору.

Дослід. На краплинну пластинку наносять краплю розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, додають краплю розчину нітратної кислоти ($w(\%)$ (HNO_3) = 2) і краплю дифенілкарбазону або дифенілкарбазиду. Через деякий час з'являється яскраво-блакитне або синьо-фіолетове забарвлення.



утворюють з Hg_2^{2+} -іоном сполуку

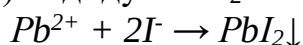


Умови реакції:

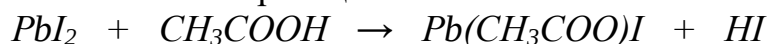
- а) відсутність $Hg(II)$ -катиона і CrO_4^{2-} -аніона в кислому розчині;
- б) відсутність $Cr(III)$ -, $Fe(II)$ -, $Fe(III)$ -, $Co(II)$ - і $Cu(II)$ -катионів у нейтральному і ацетатнокислому розчинах.

Характерні реакції плюмбум(ІІ)-катиона

1. KI з $Pb(II)$ -катионом утворює жовтий кристалічний осад – плюмбум(ІІ) йодиду – PbI_2 :



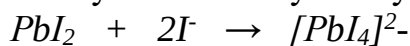
Дослід. До краплі розчину плюмбум(ІІ) нітрату в пробірці додають краплю розчину калій йодиду. Утворюється осад PbI_2 . Одержаний осад ділять на дві частини. До однієї частини доливають близько 3 см³ води, 2М розчину ацетатної кислоти (етанової кислоти) і нагрівають до повного розчинення осаду. Безбарвний гарячий розчин PbI_2 різко охолоджують, зануливши пробірку в холодну воду або в струмені водопровідної води. При цьому виділяється осад PbI_2 у вигляді блискучих золотисто-жовтих кристалів. Це одна з найкрасивіших аналітичних реакцій:



Умови досліді:

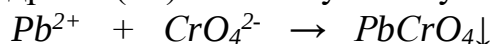
- а) стехіометрична кількість речовини реактиву KI ; б) pH 5; в) відсутність Fe^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Bi^{3+} -катионів тощо і CrO_4^{2-} -, $Cr_2O_7^{2-}$ -, MnO_4^- -аніонів тощо.

До другої частини осаду PbI_2 додають надлишок KI . PbI_2 розчиняється, утворюючи розчинну комплексну сполуку:

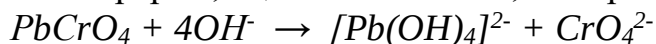


$[PbI_4]^{2-}$ при розбавлянні розчину водою розкладається..

2. K_2CrO_4 і $K_2Cr_2O_7$ – дикалій хромат(VІ) і дикалій дихромат(VІ) з Pb^{2+} -іоном утворюють жовтий дрібнокристалічний осад плюмбум(ІІ) хромату(VІ) – $PbCrO_4$. При використанні дикалій дихромату(VІ) до аналізованого розчину додають кілька крапель розчину натрій ацетату (етаноату), який гідролізує і зв'язує гідроген(1+)-катиони у слабку кислоту:



$PbCrO_4$ розчиняється в лугах і практично не розчиняється в амоніаку, амоній ацетаті чи тартраті, ацетатній кислоті, малорозчинний у нітратній(V) кислоті:



Ця реакція дозволяє відрізнити $PbCrO_4$ від $BaCrO_4$. Виявленню Pb^{2+} -іона заважають ті йони, які з CrO_4^{2-} - чи $Cr_2O_7^{2-}$ -іонами утворюють осад. Наприклад, Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -іони тощо.

3. H_2Dz – дитизон з Pb^{2+} -іоном утворює забарвлену в червоний колір сполуку $PbDz$ – плюмбум(II) дитизонат. Реакції заважають йони, які з дитизоном утворюють забарвлені комплекси (Ag^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} тощо).

Таблиця 3

Характерні реакції катіонів другої аналітичної групи

Реактиви	К а т і о н и		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
Хлоридна кислота та її розчинні солі	$AgCl$ $NH_3 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3$, конц., KCN , HCl	Б і л і осади Hg_2Cl_2 р о з ч и н я ю т ь с я в HNO_3 , воді, Cl_2 , Br_2 , „царській водці”	$PbCl_2$ гарячий HCl KCl конц.
Натрій гідроксид або Калій гідроксид. $NaOH$, KOH	чорно-бурий $Ag_2O \downarrow$ амоніаку, HNO_3 , CH_3COOH ,	чорний $Hg_2O \downarrow$ р о з ч и н я ю т ь с я в HNO_3 , CH_3COOH , не розчиняється в $NaOH$, KOH	білий $Pb(OH)_2 \downarrow$, $NaOH$, KOH , HNO_3 , CH_3COOH ,
Амоній гідроксид, $NH_3 \cdot H_2O$	чорно-бурий $Ag_2O \downarrow$ надлишку $NH_3 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3$, KCN , в HNO_3	чорний $Hg \downarrow$ і білий $[Hg_2ONH_2]NO_3 \downarrow$ р о з ч и н я ю т ь с я в HNO_3 , „царській водці”	білий $Pb(OH)_2 \downarrow$ $NaOH$, KOH , CH_3COOH , не розчиняються $NH_3 \cdot H_2O$
Калій йодид, KI	жовтий $AgI \downarrow$ KI , KCN , $Na_2S_2O_3$, CH_3COOH ,	зелений $Hg_2I_2 \downarrow$ р о з ч и н я ю т ь с я в надлишку KI , дисмутує з виділенням вільного живого срібла (ртуті)	жовтий $PbI_2 \downarrow$ гаряч. воді, надлишку KI ,

	не розчиняються в $NH_3 \cdot H_2O$, HNO_3		
Дикалій хромат(VI) K_2CrO_4	Цегляно-червоний $Ag_2CrO_4 \downarrow$	червоний $Hg_2CrO_4 \downarrow$	жовтий $PbCrO_4 \downarrow$
	розчиняються в		
	HNO_3 , $NH_3 \cdot H_2O$, важко в CH_3COOH ,		$NaOH$, KOH , мало в HNO_3
	не розчиняються в лугах HNO_3 ,		$NH_3 \cdot H_2O$, CH_3COOH , CH_3COONH_4 , $(NH_4)_2C_4H_4O_6$

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів другої аналітичної групи №2

Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи

1. Повне осадження $Ag(I)$ -, $Hg(I)$ - і $Pb(II)$ -катіонів

До аналізованого розчину додають краплями 2 М розчин HCl до повного осадження Ag^+ -, Hg_2^{2+} - і Pb^{2+} -іонів у вигляді білого осаду 1, який містить $AgCl$, Hg_2Cl_2 і $PbCl_2$. Для швидшого і повнішого осадження можна додати етанолу або метанолу, або їх суміші. Якщо розчин має лужну реакцію, то додають HCl до чітко кислої реакції.

2. Перевірка на повноту осадження катіонів другої аналітичної групи

Для цього, не перемішуючи вміст пробірки, обережно по стінках пробірки додають 1-2 краплі 2 М розчину HCl і спостерігають утворення білого осаду. Відсутність утворення нового осаду підтверджує повне осадження катіонів другої аналітичної групи. Якщо осад хлоридів утворюється, то до досліджуваного розчину ще доливають 2 М розчин HCl до повного осадження катіонів другої аналітичної групи.

3. Відокремлення осаду.

Осад 1 суміші хлоридів відфільтровують і злегка промивають на фільтрі невеликими об'ємами (1-2 cm^3) холодної дистильованої води, трохи підкисленої хлоридною кислотою. Фільтр наповнюють холодною водою 1-2 рази. Промивну воду (фільтрат) виливають. Промивання холодною водою переслідує мету відмити від осаду залишки фільтрату. Сильно промивати осад 1 не можна, щоб не втратити $Pb(II)$ -катіон. Якщо є припущення, що присутні лише сліди Pb^{2+} -іона, то осад 1 на фільтрі не промивають холодною водою. Воду підкислюють HCl для зменшення розчинності $PbCl_2$.

4. Відокремлення $PbCl_2$ та виявлення Pb^{2+} -іона

Промитий осад 1 на фільтрі поступово обробляють окропом дистильованої води, об'єм однієї аліквоти для промивання близько 0.5-1 cm^3 .

Промивання окропом ведуть до повного видалення $PbCl_2$ з осаду. Гарячий фільтрат, що містить $PbCl_2$, збирають окремо в чисту пробірку і дробним методом відкривають у ньому $Pb(II)$ -катіон дією KI , K_2CrO_4 . Можна залишити гарячий фільтрат до повного охолодження його, $PbCl_2$ виділиться у вигляді білих голок.

5. Відокремлення $AgCl$ та виявлення Ag^+ -іона

Осад 2 $AgCl$ і Hg_2Cl_2 , що залишився на фільтрі, обробляють невеликими порціями концентрованого розчину амоній гідроксиду – $NH_3 \cdot H_2O$. $AgCl$, розчиняючись у $NH_3 \cdot H_2O$, переходить у фільтрат у вигляді розчинної комплексної сполуки $[Ag(NH_3)_2]^+$, а Hg_2Cl_2 залишається на фільтрі і чорніє. До амоніачного фільтрату додають розчин HNO_3 , до кислої реакції і спостерігають утворення білого осаду $AgCl$, що підтверджує присутність $Ag(I)$ -катіона.

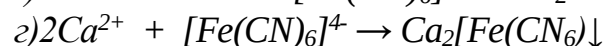
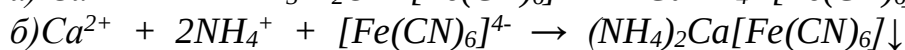
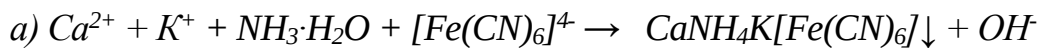
Виявлення Hg_2^{2+} -іона

Чорний осад 3 на фільтрі розчиняють у міцному розчині HNO_3 , ($w(\%)(HNO_3) = 30$) і дробним методом виявляють Hg_2^{2+} -іон дією KI і K_2CrO_4 .

Третя аналітична група катіонів – катіони групи сульфатної(VI) кислоти (кальцій-, стронцій- і барій-катіони)

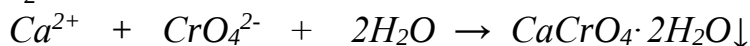
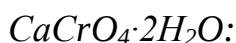
Характерні реакції кальцій(2+)-катіона

1. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексацианоферат(II) у присутності амонійних солей з Ca^{2+} -іоном утворює кристалічний осад білого кольору, склад якого залежить від умов:



Дослід. У пробірку беруть 3 краплі розчину $CaCl_2$, додають 3 краплі водного розчину амоніаку, 4 краплі розчину NH_4Cl , суміш перемішують і нагрівають до кипіння, а потім додають 4-6 крапель насиченого на холоді розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. При цьому випадає білий осад. Перевіряють розчинність осаду в HCl , HNO_3 і CH_3COOH . Осад не розчиняється в CH_3COOH .

2. K_2CrO_4 – дикалій хромат(VI) з Ca^{2+} -іоном утворює жовтий осад



Умови реакції:

а) концентрований розчин солі Кальцію; б) додавання надлишку етанолу; в) відсутність Sr^{2+} - і Ba^{2+} -іонів.

3. Мікрокристалоскопічна реакція. Утворення осаду кальцій сульфат-вода(1/2) – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ при взаємодії Ca^{2+} -катіона з сульфатною(VI) кислотою можна виявити, якщо реакцію проводити на предметному скельці, спостерігаючи утворені кристали під мікроскопом.

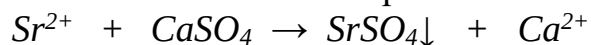
Дослід. На предметне скельце наносять краплю розчину $CaCl_2$, додають краплю 1М розчину H_2SO_4 і обережно нагрівають на спиртівці до появи білої кайми. По краям краплі утворюються голчасті кристали у вигляді пучків або

зірочок.

4. Реакція на забарвлення полум'я. Леткі солі Кальцію забарвлюють безбарвне полум'я в цегляно-червоний колір.

Характерні реакції стронцій(2+)-катиона

1. Реакція з гіпсовою водою. Гіпсова вода (насичений водний розчин $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) утворює з Sr^{2+} -катионом білий кристалічний осад:

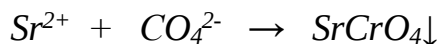


Умови реакції:

а) нагрівання розчину; б) відсутність Pb^{2+} -, Ba^{2+} -катионів.

Дослід. До 2-4 крапель розчину SrCl_2 у пробірці додають 3-4 краплі гіпсової води. Пробірку нагрівають на водяній бані і через 2-3 хв спостерігають помутніння розчину.

2. K_2CrO_4 – дикалій хромат(VI) з Sr^{2+} -катионом утворює жовтий кристалічний осад SrCrO_4 :



Умови реакції:

а) сильно концентрований розчин солі Sr^{2+} -іона;

б) нейтральна реакція розчину.

Перевіряють розчинність SrCrO_4 у HCl , HNO_3 , CH_3COOH . Осад розчиняється в усіх названих кислотах.

3. Реакція на забарвлення полум'я.

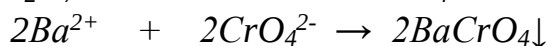
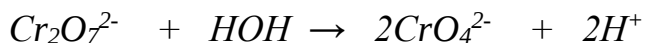
Леткі солі Sr^{2+} -іона забарвлюють безбарвне полум'я в карміново-червоний колір. Ця реакція дуже чутлива на Sr^{2+} -катион.

Характерні реакції барій (2+)-катиона

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дикалій дихромат(VI) з Ba^{2+} -катионом утворює жовтий осад барій хромату(VI):

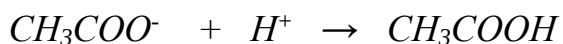


або



У водному розчині дихромат(VI)(2-)-іон гідролізує з утворенням хромат (VI) (2-)-іона, який зв'язується Ba^{2+} -катионом у осад. Величина ДРBaCrO_4 швидше досягається, ніж $\text{ДРBaCr}_2\text{O}_7$.

Продуктом гідролізу $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -іона є гідроген(1+)-іон, який створює кислу реакцію розчину. Для усунення заважаючої дії H^+ -іона додають натрій ацетат – CH_3COONa :



У присутності ацетатної кислоти барій хромат(VI) не розчиняється.

Дослід. У пробірку вносять 2 краплі водного розчину BaCl_2 чи $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2 краплі розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3-4 краплі розчину CH_3COONa і нагрівають на водяній бані. При цьому утворюється жовтий осад BaCrO_4 .

Умови реакції:

а) присутність натрій ацетату в розчині; б) нагрівання реакційної суміші.

У присутності ацетатного буферного розчину, який при цьому утворюється, Ca^{2+} - і Sr^{2+} -катіони не заважають відкривати Ba^{2+} -катіон.

2. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(II) у присутності амоній хлориду (NH_4Cl) з Ba^{2+} -катіоном утворює білий осад:



Перевіряють розчинність осаду в HCl , HNO_3 і CH_3COOH .

3. Реакція на забарвлення полум'я

Леткі солі барій-катіона забарвлюють безбарвне полум'я в жовто-зелений колір.

Таблиця 4

Характерні реакції катіонів третьої аналітичної групи

Реактиви	Катіони		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Сульфатна (VI) кислота, H_2SO_4	Б $CaSO_4$ Не розчиняються	і л $SrSO_4$ в HCl , HNO_3	і осади $BaSO_4$ і лугах
Натрій карбонат, Na_2CO_3 або калій карбонат, K_2CO_3 , або амоній карбонат, $(NH_4)_2CO_3$	Б $CaCO_3$ Розчиняються	і л $SrCO_3$ в HCl , HNO_3 , CH_3COOH	і осади $BaCO_3$ і амонійних солях сильних кислот, особливо за нагрівання
Диамоній оксалат, $(NH_4)_2C_2O_4$	Б CaC_2O_4 Не розчиняється в гарячій CH_3COOH	і л SrC_2O_4 Розчиняються в HCl , HNO_3	і осади BaC_2O_4 Розчиняються в гарячій CH_3COOH
Динатрій гідро-генфосфат, Na_2HPO_4	Б $CaHPO_4$ Розчиняються	і л $SrHPO_4$ в HCl , HNO_3 , CH_3COOH	і осади $BaHPO_4$
Дикалій хромат(VI), K_2CrO_4	Ж о $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ (3 концентрованих розчинів)	в т $SrCrO_4$ Розчиняються в HCl , HNO_3 , CH_3COOH	і осади $BaCrO_4$ Не розчиняється в CH_3COOH

Натрій гідроксид, $NaOH$ або калій гідроксид, KOH	Б і л і осади Розчиняються у воді, HCl , HNO_3 , CH_3COOH		
Амоній. гідроксид, $NH_3 \cdot H_2O$	Осадів не утворюють		
Калій гексаціаноферат(II) і амоній хлорид, $K_4[Fe(CN)_6]$ і NH_4Cl	Білий осад $CaNH_4K[Fe(CN)_6]$ $BaNH_4K[Fe(CN)_6]$	Осад не утворюється	Білий осад
Динатрій родизонат, $Na_2C_6O_6$	Фіолетове забарвлення у присутності $NaOH$	У нейтральному черв.-буре забарвлення зникає від дії HCl	розчині черв.-бурий осад від дії HCl розч. і утв яскраво-червоний колір розчину
Абсолютний спирт	Розчиняє $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$	Не розчиняє $Sr(NO_3)_2$, Розчиняє $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	Нерозчиняє $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$
Концентровані HCl , HNO_3	—	—	Осади $BaCl_2$ і $Ba(NO_3)_2$ концентрованих розчинів солей
Дикалій дихромат(VI), $K_2Cr_2O_7$ з CH_3COONa	—	—	Жовтий осад $BaCrO_4$
Забарвлення полум'я	цегляно-червоне	карміново-червоне	жовто-зелене

**Контрольна експериментальна задача на виявлення
катіонів третьої аналітичної групи №3**
**Систематичний хід аналізу суміші катіонів третьої аналітичної
групи**

Попередні дослідження

1. Відокремлення Ba^{2+} -катіона

Оскільки лише Ba^{2+} -катіон утворює осад з $K_2Cr_2O_7$ у середовищі ацетатної кислоти за нагрівання, то Ba^{2+} -катіон відокремлюють, додаючи $K_2Cr_2O_7$ до невеликого об'єму досліджуваного розчину за нагрівання у присутності CH_3COONa . При ньому Ba^{2+} -катіон переходить у осад 1, а Ca^{2+} - і Sr^{2+} -катіони залишаються у розчині разом з надлишком $Cr_2O_7^{2-}$ і CrO_4^{2-} -іонів. Після деякого стояння осад 1 відокремлюють фільтруванням (центрифугуванням). Фільтрат 1 нагрівають до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ і в окремій порції перевіряють на повноту осадження Ba^{2+} -катіона.

2. Виявлення Sr^{2+} -катіона

Фільтрат 1 ділять на дві частини. До однієї частини додають гіпсову воду (насичений водний розчин $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) і нагрівають на водяній бані 7-10 хв. Якщо осад при стоянні (20-30 хв) випадає, то присутній Sr^{2+} -катіон.

3. Виявлення Ca^{2+} -катіона

Якщо досліджуваний розчин містить Sr^{2+} -катіон, то до другої частини фільтрату додають розчин натрій карбонату, відокремлюють осад карбонатів $CaCO_3$ і $SrCO_3$, промивають його два рази дистильованою водою і розчиняють у ацетатній кислоті. До ацетатного розчину додають надлишок концентрованого розчину амоній сульфату $(NH_4)_2SO_4$. При цьому Sr^{2+} -катіон випадає в осад, а Ca^{2+} -катіон залишається в розчині у вигляді комплексної солі $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$.

Якщо всі катіони третьої аналітичної групи присутні, то суміш аналізують за такою схемою.

1. Виявлення Ba^{2+} -катіона

До краплі досліджуваного розчину додають краплю розчину CH_3COONa , 1-2 краплі розчину $K_2Cr_2O_7$ і нагрівають. Утворення осаду засвідчує присутність Ba^{2+} -катіона.

2. Відокремлення Ba^{2+} -катіона

Для відокремлення Ba^{2+} -катіона в конічну пробірку поміщають 5-6 крапель досліджуваного розчину, додають 4-5 крапель розчину CH_3COONa , 6 крапель розчину $K_2Cr_2O_7$, перемішують, нагрівають, залишають стояти 2-3 хв і відокремлюють осад (центрифугуванням або фільтруванням). Фільтрат 1 з етикеткою залишають для аналізу. Ідентифікація барій хромату(VI):

а) не розчиняється в CH_3COOH ;

б) частину осаду розчиняють у HCl , до розчину додають сіронцієвої води (насичений розчин $SrSO_4$) і спостерігають утворення каламуті $BaSO_4$;

в) частину осаду поміщають на платинову дротинку, капають розчином HCl і вносять у безбарвне полум'я, яке солями Барію забарвлюється в жовто-зелений колір.

3. Виявлення Sr^{2+} -катиона

Фільтрат 1 нагрівають до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, перевіряють на повноту осадження Ba^{2+} -катиона. Якщо Ba^{2+} -катион відсутній, то до 5 крапель фільтрату у пробірці додають 3-5 краплі гіпсової води, нагрівають на водяній бані до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, дають постояти 20-30 хв. Утворення осаду $SrSO_4$ свідчить про наявність Sr^{2+} -катиона у розчині. Досліджуваний осад перевіряють на забарвлення полум'я.

Для цього осад $SrSO_4$ промивають розведеним розчином HCl , беруть трошки осаду $SrSO_4$ у вушко платинової або хромонікелевої чи алюмінієвої дротинки і прожарюють у безбарвному полум'ї пальника. Потім капають на осад краплю HCl і знову вносять у безбарвне полум'я. Поява карміново-червоного забарвлення полум'я вказує на присутність Sr^{2+} -катиона.

4. Виявлення Ca^{2+} -катиона

4-6 крапель фільтрату 1 переносять у пробірку, додають стільки ж розчину Na_2CO_3 і перемішують. Утворення осаду підтверджує присутність у розчині Ca^{2+} - і Sr^{2+} -іонів. Осад карбонатів $CaCO_3$ і $SrCO_3$ відокремлюють фільтруванням, промивають холодною дистильованою водою (для видалення хромат(VI)(2-)-іонів), розчиняють у ацетатній кислоті, додають насиченого розчину амоній сульфату і нагрівають. При цьому Sr^{2+} -катион осаджується у вигляді $SrSO_4$, а Ca^{2+} -катион залишається у розчині. Осад $SrSO_4$ з розчином залишають стояти близько години, а потім відокремлюють фільтруванням і одержаний фільтрат 2 ділять на дві частини. До однієї частини доливають розчин $NH_3 \cdot H_2O$ до лужної реакції, нагрівають до кипіння і додають розчин діамоній оксалату, а до другої половини – етанол або ацетон. Поява осаду CaC_2O_4 і $CaSO_4$ свідчить про наявність Ca^{2+} -катиона.

Реакції перевірки:

Кальцій оксалат – CaC_2O_4 не розчиняється в CH_3COOH , забарвлює полум'я в цегляно-червоний колір.

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів другої і третьої аналітичних груп №4

Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої і третьої аналітичних груп

Попередні дослідження

1. Виявлення присутності катіонів другої аналітичної групи

До краплі досліджуваної суміші катіонів другої і третьої аналітичних груп додають краплю 2М розчину хлоридної кислоти. Поява осаду підтверджує присутність катіонів другої групи.

2. Відокремлення та виявлення катіонів другої аналітичної групи

До половини досліджуваного розчину додають 2М розчин хлоридної кислоти (Для швидшого і повнішого осадження можна додати стільки ж етанолу чи метанолу або їх суміші). Перевіряють на повноту осадження катіонів другої групи. Осад 1 катіонів другої групи відокремлюють

фільтруванням (центрифугуванням). Фільтрат 1 (катіони третьої групи, етикетка!) залишають для аналізу. Осад 1 на фільтрі аналізують за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи.

3. Відокремлення та виявлення катіонів третьої аналітичної групи

До фільтрату 1 з катіонами третьої аналітичної групи додають насичений розчин натрій карбонату до слабколужної реакції розчину. При цьому випадає білий осад карбонатів третьої групи. Перевіряють на повноту осадження. Осад 2 карбонатів відфільтровують і 2-3 рази промивають холодною дистильованою водою. Промивну воду не досліджують. Осад 2 карбонатів на фільтрі розчиняють невеликим об'ємом 2М розчину ацетатної кислоти. Одержаний розчин кальцій, стронцій і барій диацетатів аналізують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи.

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів першої, другої і третьої аналітичних груп №5

Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої, другої і третьої аналітичних груп

Варіант 1. Досліджуваний розчин без осаду

Досліджуваний розчин добре перемішують скляною паличкою (або шляхом переливання досліджуваного розчину в іншу порожню пробірку).

1. Виявлення NH_4^+ -катіона

В окремій пробі виявляють амоній-катіон. Для цього до 3-4 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж 2М розчину $NaOH$ або KOH , суміш перемішують, нагрівають на водяній бані і за допомогою характерних реакцій виявляють амоніак (а) за запахом, б) за допомогою індикаторів тощо).

2. Відокремлення та відкриття катіонів групи хлоридної кислоти

В окремій пробі виявляють присутність катіонів другої аналітичної групи. Для цього до 1-2 крапель досліджуваного розчину додають 1-2 краплі 2М розчину HCl (Для повнішого осадження катіонів досліджуваний розчин охолоджують у стакані з льодяною водою). Утворення осаду засвідчує про присутність катіонів групи хлоридної кислоти. Якщо присутні катіони другої аналітичної групи, то в цю ж пробірку беруть 1/3 частину досліджуваного розчину і додають 2М розчин HCl до повного осадження катіонів другої групи за таких же умов. Перевіряють на повноту осадження катіонів. Одержаний осад 1 хлоридів відфільтровують. Фільтрат 1 (етикетка!), що містить катіони першої і третьої аналітичних груп, залишають для подальшого аналізу.

Осад 1 хлоридів на фільтрі промивають 2-3 рази холодною дистильованою водою, підкисленою хлоридною кислотою, і аналізують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи.

3. Відокремлення та виявлення катіонів третьої аналітичної групи

Фільтрат 1 має кислу реакцію і містить катіони першої і третьої аналітичних груп, а також плюмбум(II)-катіон (оскільки PbC_2 , має значну

розчинність). Присутність $Pb(II)$ -катиона ускладнює відкриття катіонів третьої аналітичної групи. Тому плюмбум(II)-катіон видаляють.

Перевірка присутності $Pb(II)$ -катиона

В окремій пробі фільтрату 1 виявляють присутність $Pb(II)$ -катиона додаванням розчину калій йодиду. Утворення жовтого осаду підтверджує присутність плюмбум(II)-катиона.

Перевірка присутності катіонів третьої аналітичної групи

В окремій порції фільтрату 1 виявляють присутність катіонів сульфатної кислоти додаванням насиченого розчину амоній сульфату(VI). Якщо осад утворився в окремій порції фільтрату 1, то до всього фільтрату 1 доливають насиченого розчину амоній сульфату до повного осадження стронцій-, барій- і плюмбум(II)-катіонів. Осад відокремлюють фільтруванням. Фільтрат 2 (етикетка!) (містить Na^+ -, K^+ -, NH_4^+ - і Ca^{2+} -іони) залишають для аналізу. Осад 2 стронцій, барій і плюмбум(II) сульфатів промивають 2-3 рази холодною водою і переносять у фарфорову чашку для переведення сульфатів у карбонати. До промитого осаду 2 додають насиченого розчину натрій карбонату і кип'ятять протягом 5-6 хвилин. Дають осад відстоятися і прозору рідину над осадом декантують у окрему пробірку, а до осаду, що залишився, знову додають порцію розчину натрій карбонату і знову кип'ятять. Розчин від осаду знову зливають. Такі операції повторюють 3-4 рази.

Утворені карбонати відфільтровують, промивають на фільтрі 2-3 рази теплою дистильованою водою до повного вимивання SO_4^{2-} -іона (проба промивної води з $BaCl_2$).

До промитого осаду карбонатів на фільтрі приливають невелику порцію розведеної ацетатної кислоти і одержані при цьому стронцій, барій і плюмбум диацетати збирають у окрему пробірку. (Якщо осад карбонатів не розчиняється, його на фільтрі знову обробляють зібраним фільтратом. Наступне обливання осаду однією і тією ж порцією продовжити до тих пір, поки осад повністю перейде у розчин $Sr(CH_3COO)_2$ і $Ba(CH_3COO)_2$).

До розчину диацетатів доливають розчин калій йодиду до повного осадження плюмбум(II)-катиона. Осад PbI_2 відокремлюють фільтруванням та ідентифікують, а фільтрат – ацетатний розчин аналізують. Для цього в окремій пробі дикалій хроматом (VI) виявляють Ba^{2+} -катіон. Якщо останній присутній, то повністю осаджують його з усього фільтрату (ацетатного розчину). Осад барій хромату(VI) відфільтровують і в одержаному фільтраті відкривають Sr^{2+} -катіон гіпсовою водою та перевіркою на забарвлення полум'я.

4. Аналіз фільтрату 2, який містить Na^+ -, K^+ -, NH_4^+ - і Ca^{2+} -катіони

Відкриття Ca^{2+} -катиона

В окремій порції фільтрату виявляють Ca^{2+} -іон, доливши етанолу або ацетону. Утворення осаду свідчить про присутність у розчині $CaSO_4$. До іншої порції фільтрату 2 додають натрій ацетат до нейтральної реакції і діамоній оксалат. Якщо випадає осад, то присутній Ca^{2+} -катіон.

Відкриття Na^+ -катиона

До порції фільтрату 2 доливають розчин калій карбонату до повного осадження Ca^{2+} -іона. Утворений осад кальцій карбонату відфільтровують і в

фільтраті виявляють Na^+ -катіон (Якщо фільтрат розбавлений, то його концентрують випарюванням).

Відкриття K^+ -катіона

Окрему порцію фільтрату 2 випарюють у фарфоровій чашці і сухий залишок злегка прожарюють до повного видалення амоніаку (проба на реактив Несслера).

Одержаний сухий залишок розчиняють у 3-5 см³ гарячої дистильованої води (фільтрують від випадкових домішок), доливають розчин натрій карбонату до повного осадження Ca^{2+} -катіона і відокремлюють осад фільтруванням. До фільтрату додають ацетатної кислоти до слабо-кислої реакції і відкривають K^+ -катіон дією $NaHC_4H_4O_6$ та $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Варіант 2. Досліджуваний розчин з осадом

Досліджуваний розчин суміші катіонів першої – третьої аналітичних груп досить часто містить осади аргентум хлориду, меркурій дихлориду, плюмбум(II) хлориду або кальцій сульфату, стронцій сульфату, барій сульфату і плюмбум (II) сульфату або всі осади разом. 1. Відокремлення осаду

Перед аналізом розчину відокремлюють осад фільтруванням. Фільтрат 1 і осад 1 аналізують окремо (Фільтрувати доцільно на двох фільтрах (на лійках) і на одному з них проводити обробку осаду для відкриття хлоридів, а на другому – сульфатів).

Аналіз осаду

В осаді на першому фільтрі відкривають Ag^+ -, Hg_2^{2+} - і Pb^{2+} -іони з їх хлоридів, а на другому – Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, Ba^{2+} - і Pb^{2+} – іони з їх сульфатів.

2. Аналіз осаду на першому фільтрі

Осад на фільтрі першої лійки промивають гарячою водою і в гарячому фільтраті відкривають плюмбум(II)-катіон дією KI і K_2CrO_4 . Потім цей же осад на фільтрі обробляють розчином амоніаку і в амоніачному фільтраті відкривають аргентум(I)-катіон шляхом руйнування комплексу $[Ag(NH_3)_2]^+$ будь-яким реактивом (HNO_3 , KI , H_2S тощо). Якщо при обробці розчином амоніаку осад на фільтрі почорнів, то в ньому є меркурій(I)-катіон.

3. Аналіз осаду на другому фільтрі

Осад з другого фільтра (з другої лійки) переносять у фарфорову чашку, наливають насичений розчин Na_2CO_3 або K_2CO_3 і досягають повного переведення сульфатів у карбонати. Утворені карбонати відокремлюють фільтруванням, промивають осад теплою водою до повного видалення SO_4^{2-} -іона. Промитий осад на фільтрі розчиняють у ацетатній кислоті і одержаний при цьому розчин кальцій, стронцій, барій і плюмбум диацетатів збирають у окрему пробірку. Для до осадження плюмбум(II)-катіона до розчину доливають калій йодиду. Осад PbI_2 відфільтровують і в фільтраті відкривають Ba^{2+} -катіон дикалій хроматом(VI); Sr^{2+} -катіон – гіпсовою водою (після видалення з фільтрату Ba^{2+} -іона за допомогою K_2CrO_4); Ca^{2+} -іон-диамоній оксалатом (після видалення Ba^{2+} - і Sr^{2+} -іонів диамоній сульфатом).

4. Аналіз фільтрату 1

Фільтрат 1 аналізують за схемою аналізу варіанту 1: досліджуваний розчин без осаду.

Завдання для самостійної роботи на виявлення катіонів I, II, III аналітичних груп в суміші

Варіант № 1

У розчині присутні йони Na^+ , Ag^+ , Ba^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 2

У розчині присутні йони K^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 3

У розчині присутні йони NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 4

У розчині присутні йони Na^+ , Hg_2^{2+} , Sr^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 5

У розчині присутні йони K^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 6

У розчині присутні йони NH_4^+ , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 7

У розчині присутні йони K^+ , Hg_2^{2+} , Ca^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 8

У розчині присутні йони Na^+ , Hg_2^{2+} , Ca^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 9

У розчині присутні йони NH_4^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 10

У розчині присутні йони Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 11

У розчині присутні йони Na^+ , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 12

У розчині присутні йони NH_4^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 13

У розчині присутні йони Na^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 14

У розчині присутні йони K^+ , Ag^+ , Sr^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 15

У розчині присутні йони K^+ , Ag^+ , Ba^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 16

У розчині присутні йони Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 17

У розчині присутні йони NH_4^+ , Ag^+ , Ba^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 18

У розчині присутні йони NH_4^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 19

У розчині присутні йони Na^+ , Ag^+ , Sr^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 20

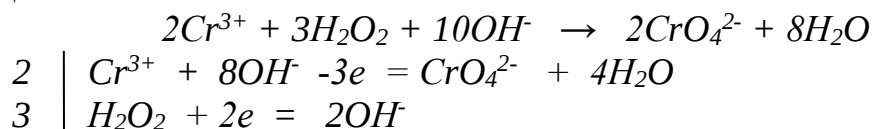
У розчині присутні йони Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Четверта аналітична група катіонів – група катіонів амфотерних гідроксидів (хром(III)-, алюміній(III)-, цинк(II)-, станум(II)-, станум(IV)-, арсен(III)- і арсен(V)-катіони)

Характерні реакції хром (III)-катіона

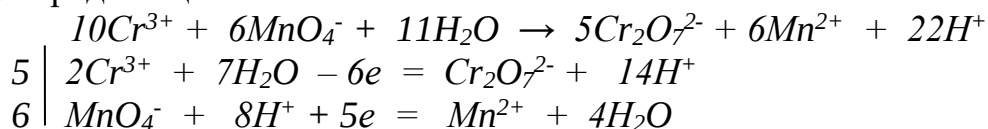
1. Окиснення хром(III)-катіона до $Cr(VI)$ різними окисниками
Хром(III)-катіон у лужному розчині окиснюється до хромат(VI)-іона, у кислому розчині – до дихромат(VI)-іона.

а) Окиснення хром(III)-катіона гідроген пероксидом $-H_2O_2$, у лужному середовищі:



Дослід. У фарфорову чашку беруть 2 краплі розчину солі хрому(III), додають краплями 2М розчин $NaOH$ або KOH до повного розчинення хром(III) гідроксиду, 2-3 краплі розчину H_2O_2 ($w(\%)(H_2O_2)=3$) і нагрівають на водяній бані. При ньому розчин забарвлюється в жовтий колір.

б) Окиснення хром(III)-катіона $KMnO_4$ (калій тетраоксоманганатом(VII)) у кислому середовищі:

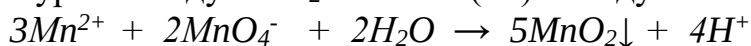


Дослід. У пробірку беруть 2 краплі розчину солі хрому(III), додають 6-8 крапель розчину H_2SO_4 , краплю розчину $KMnO_4$ і кип'яють суміш до зміни кольору на жовто-оранжевий.

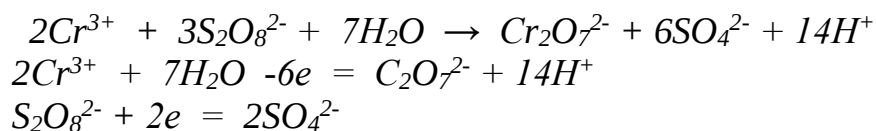
Умови реакції:

а) середовище сульфатної(VI) кислоти;

б) відсутність надлишку $KMnO_4$, оскільки можлива побічна реакція з утворенням бурого осаду MnO_2 – манган(IV) оксиду:



в) Окиснення хром(III)-катіона $(NH_4)_2S_2O_8$ або $K_2S_2O_8$ диамоній або дикалій гексаоксопероксодисульфатом(VI) у присутності каталізатора ($AgNO_3$) і нітратної(V) кислоти:

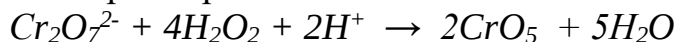


Дослід. У пробірку беруть краплю 2М розчину HNO_3 , 2 краплі розчину $AgNO_3$, 5 крапель розчину $(NH_4)_2S_2O_8$ ($w(\%)((NH_4)_2S_2O_8$ або $K_2S_2O_8) = 50$), додають 2 краплі розчину солі хрому(III) і нагрівають. Спостерігають забарвлення розчину в жовто-оранжевий колір.

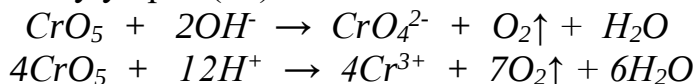
2. H_2O_2 – гідроген пероксид у кислому середовищі переводить хромат(VI)- або дихромат(VI)-іони у CrO_5 , хром(VI) монооксид дипероксид $Cr(O_2)_2O$ синього кольору.

Дослід. У пробірці змішують 5 крапель H_2O_2 , 5 крапель 1М розчину H_2SO_4 і 5 крапель ефіру. Цю суміш добре перемішують і додають 1-2 краплі

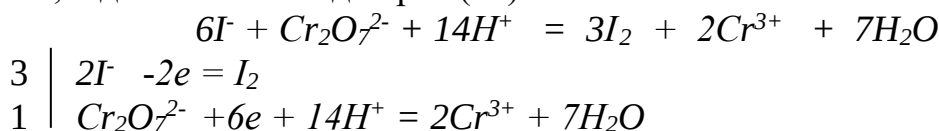
розчину калій хромату або дихромату. Вміст пробірки добре перемішують. Ефірний шар забарвлюється в інтенсивно-синій колір:



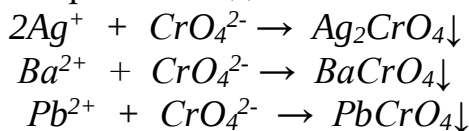
Хром (VI) монооксид дипероксид у лужному розчині переходить у хромат(VI), а в кислому у хром(III)-катіон:



3. Хромат(VI)- або дихромат(VI)-іони у кислому розчині окиснюють йодид-іон, відновлюючись до хром(III)-катіона:

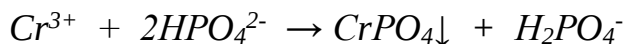


4. Аргентум (I)-, барій- і плумбум(II)-катіони осаджують хромат (VI)-іон з розчинів, утворюючи забарвлені осади:



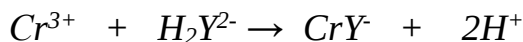
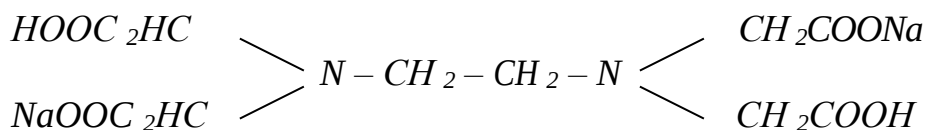
Реакції виконують краплинним методом.

5. Na_2HPO_4 – динатрій гідрогенфосфат з $\text{Cr}(\text{III})$ -катіоном утворює зеленуватий аморфний осад хром(III) фосфату, який легко розчиняється в мінеральних кислотах і холодній CH_3COOH :



При кип'ятінні хром(III) ацетату знову випадає осад хром(III) фосфату.

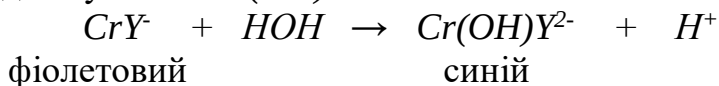
6. ЕДТА – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ динатрій етилендіамінтетраацетат-вода(1/2) з хром(III)-катіоном у слабкокислому середовищі утворює координаційну сполуку фіолетового кольору CrY^- , де Y^{4-} – аніон ЕДТА:



Умови реакції:

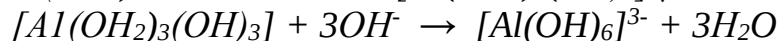
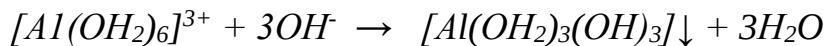
а) рН 4-5; б) надлишок ЕДТА; в) відсутність Fe^{3+} -, Cu^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -іонів тощо, які мають хромофорні властивості; г) відсутність оксалат- і цитрат-аніонів; д) нагрівання.

Дослід. До 3-4 крапель розчину солі хром(III)-катіона додають 3-5 крапель розчину CH_3COOH ($w(\%)(\text{CH}_3\text{COOH}) = 30$), 10-15 крапель розчину ЕДТА ($w(\%)(\text{ЕДТА}) = 5$), перемішують, перевіряють рН розчину і нагрівають на водяній бані до появи фіолетового забарвлення. Якщо рН 7-9, то утворюється комплекс складу $\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$ і фіолетовий колір складу CrY^- переходить у синій $\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$:



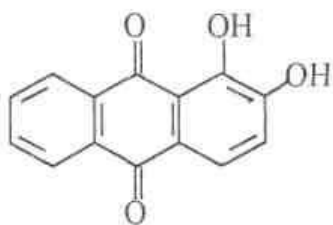
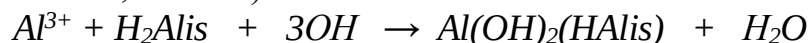
Характерні реакції алюміній(III)-катиона

1. Гідроліз гексагідроксоалюмінатів(III) у присутності амоній хлориду NH_4Cl за нагрівання:

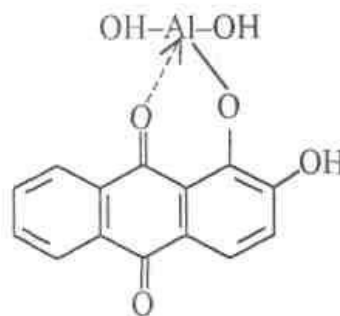


Дослід: У пробірку беруть 6 крапель розчину солі Алюмінію, обережно додають краплями розчину $NaOH$ до розчинення утвореного білого пластівчастого осаду алюміній тригідроксиду. Осад ділять на дві частини. До однієї частини додають кілька кристаликів NH_4Cl і води до 2-3 см³, до другої частини додають лише стільки ж води. Обидві пробірки нагрівають і кип'ять. У першій пробірці утворюється осад. Пробірку нагрівають до тих пір, поки не перестане виділятися амоніак.

2. Алізарин (H_2Alis , 1,2-диоксіантрахінон, $C_{12}H_6(CO)_2(OH)_2$) з алюміній-катионом утворює червоний "алюмінієвий лак", який не розчиняється в ацетатній, або в етановій, кислоті):



Алізарин



Дослід: До 2-3 крапель розчину солі алюмінію(III), додають стільки ж розчину амоній гідроксиду до лужної реакції. За цих умов випадає білий осад алюміній тригідроксиду. До осаду додають кілька крапель спиртового розчину алізарину ($w(\%)(\text{алізарину}) = 0.1$) і вміст пробірки нагрівають на водяній бані до кипіння. При цьому утворюється червоний "алюмінієвий лак", який не розчиняється у 2M розчині ацетатної кислоти. Тому після охолодження суміші додають ацетатної кислоти до слабкокислої реакції (рН 4-5). Червоний осад не зникає. (У присутності Al^{3+} -іона спостерігають зміну кольору від фіолетового до рожево-червоного або збереження червоного осаду). Якщо концентрація Al^{3+} -іона дуже мала, то розчин стає лише червоним від дії алізарину.

Аналогічні результати дає Al^{3+} - іон з розчином алізарину в середовищі $NaOH$ або KOH .

Дослід: До 5 крапель розчину солі Алюмінію додають розчину $NaOH$ до лужної реакції і 2-3 краплі спиртового розчину алізарину ($w(\%)(\text{алізарину}) = 0.1$). Розчин забарвлюється у фіолетовий колір. До цього розчину додають краплями 2M розчину ацетатної кислоти до зникнення фіолетового забарвлення. Випадає осад червоного кольору або розчин забарвлюється в червоний колір.

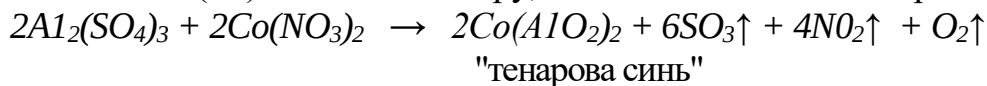
Червоний колір лаку маскує фіолетовий колір алізарин-іона.

Умови реакції:

а) свіжоприготовлений розчин алізарину; б) свіжоосаджений алюміній тригідроксид; в) слабкокисла, ацетатнокисла реакція розчину; г) відсутність Cr^{2+} -, Zn^{2+} -, Sn^{2+} -, Sn^{4+} -, Fe^{3+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, Ba^{2+} -, Sb^{3+} -, Bi^{3+} -, Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Ni^{2+} -, Mn^{2+} -, Mg^{2+} -, As^{3+} - і Hg^{2+} -іонів.

3. Реакція на Al^{3+} - іон сухим способом

Розбавлений розчин кобальт(II) нітрату(V) з Al^{3+} - іоном утворює кобальт(II) диксоалюмінат (IH) синього кольору, який називається "тенарова синь".

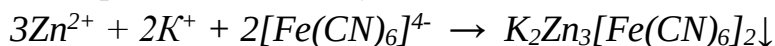


Дослід. На смужку фільтрувального паперу послідовно наносять по краплі розчинів солі алюміній-катиона і нітратної(V) кислоти. Смужку витримують у теплом повітрі (над пісковою банею), після чого змочують пляму краплею розбавленого розчину кобальт(II) нітрату(V) і спалюють. Якщо присутній Al^{3+} - катіон, то зола, яка утворюється при спалюванні смужки фільтрувального паперу, має темно-синє забарвлення.

Реакції заважають купрум(II)-, нікол(II)-, хром(III)- і цинк-катиони.

Характерні реакції цинк(II)-катиона

1. $K_4[Fe(CN)_6]$ з Zn^{2+} -іоном утворює білий осад, який не розчиняється в розведених кислотах, але розчиняється в лугах:

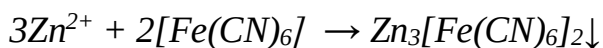


Дослід: До 3-4 крапель розчину солі цинк-катиона додають стільки ж крапель розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Утворюється осад $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

Перевіряють відношення осаду до розведених кислот, лугів і амоній гідроксиду.

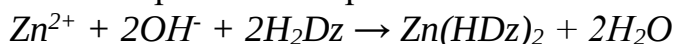
Реакції заважають Ag^+ -, Ca^{2+} -, Cu^{2+} -, Fe^{3+} -іони та ін.

2. $K_3[Fe(CN)_6]$ з Zn^{2+} -катионом утворює осад коричнево-жовтого кольору, який розчиняється в лугах:

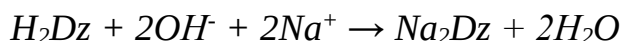


3. Дитизон (дифенілтіокарбазон, $C_6H_5-NH-NH-CS-N=N-C_6H_5$, H_2Dz), розчинений у $CHCl_3$ або в CCl_4 , з Zn^{2+} – катионом утворює внутрішньокмлексну сполуку червоного кольору. У лужному середовищі ця сіль забарвлює в червоний колір шар органічного розчинника і верхній водний шар, що дозволяє відкривати Zn^{2+} – іоном у присутності інших катіонів важких металів, оскільки останні дають червоне забарвлення тільки в шарі органічного розчинника.

Дослід: У пробірку беруть 2 краплі водного розчину солі цинк-катиона, додають краплями 2M водного розчину $NaOH$ до повного розчинення утвореного осаду і 1-2 краплі розчину дитизону. Вміст пробірки перемішують струшуванням пробірки. Краплі розчину дитизону і водного лужного розчину забарвлюються в однаковий червоний колір:



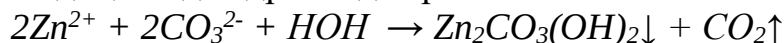
При відсутності Zn^{2+} -катиона розчин набуває жовтого кольору, обумовлений утворенням динатрій дитизонату:



Умови реакції:

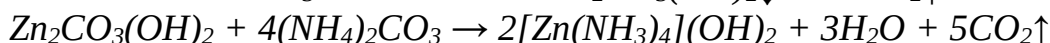
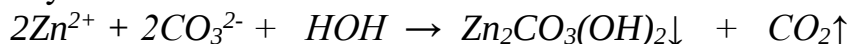
- а) відсутність катіонів, які з дитизоном вступають у реакції комплексоутворення;
- б) лужна реакція розчину.

4. Na_2CO_3 або K_2CO_3 з Zn^{2+} -іоном утворюють білі осаді основних (гідроксидо-) солей – дицинк дигідроксид карбонат:



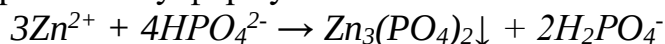
Склад осаду залежить від температури і концентрації розчину.

5. $(NH_4)_2CO_3$ – амоній карбонат з Zn^{2+} -катіоном теж дає основну (гідроксидо-) сіль, але вона розчиняється в надлишку реактиву з утворенням координаційної сполуки:

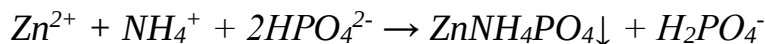


Амонійні солі перешкоджають утворенню осаду.

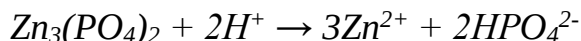
6. Na_2HPO_4 з Zn^{2+} -катіоном осаджує драглистий трицинкдифосфат(V), який переходить у кристалічну форму:



У присутності амонійної солі осаджується менш розчинна подвійна сіль $ZnNH_4PO_4$:

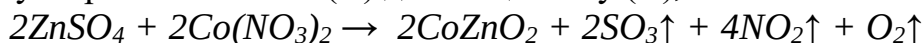


$ZnNH_4PO_4$ і $Zn_3(PO_4)_2$ розчиняються в розведених кислотах внаслідок утворення слабкодисоційованого HPO_4^{2-} , а в розбавленому амоніаку — завдяки комплексоутворенню:



7. Реакція на Zn^{2+} -іон сухим способом

Дослід. На смужку фільтрувального паперу наносять 1-2 краплі водного розчину цинк сульфату і стільки ж крапель кобальт(II) нітрату(V), підсушують і спалюють папір. Зола має темно-зелене забарвлення ("рінманова зелень"), обумовлене утворенням кобальт(II) діоксоцинкату (II), який має зелений колір.



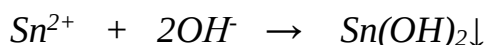
"рінманова зелень"

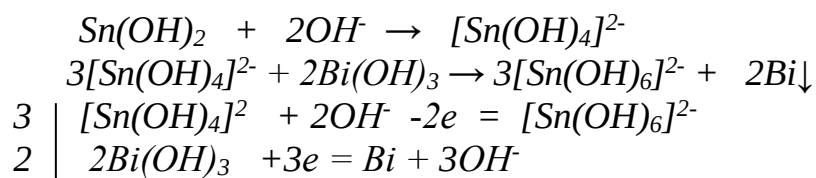
Умови реакції:

- а) відсутність Al^{3+} -іона, який утворює золу блакитного кольору – "тенарову синь";
- б) відсутність Cr^{3+} -, Cu^{2+} - і Ni^{2+} -іонів, які маскують своїм забарвленням колір золи.

Характерні реакції станум(II)-катіона

1. Бісмут(III)-катіон у лужному середовищі окиснює станум(II)-катіон до станум(IV)-катіона, відновлюючись до оксамитово-чорного металічного бісмуту:





Умови реакції:

- а) свіжоприготовлений розчин солі станум(II)-катиона;
- б) сильнолужна реакція розчину;
- в) нагрівання;
- г) відсутність інших відновників.

Дослід. У пробірку беруть 2 краплі розчину SnCl_2 , додають міцний розчин NaOH до повного розчинення утвореного осаду Sn(OH)_2 і краплю розчину солі бісмут(III)-катиона, перемішують і нагрівають на водяній бані. Спостерігають за почорнінням вмісту у пробірці.

Якщо присутній стибій(3+)-іон (Sb^{3+} -іон), то дослід виконують з додаванням аніліну.

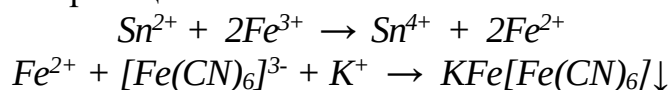
Дослід: На смужку фільтрувального паперу наносять краплю розчину $\text{Bi(NO}_3)_3$, висушують, додають краплю досліджуваного розчину, а потім краплю аніліну – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Через деякий час спостерігають появу темної плями.

Відкриттю Sn^{2+} -іона у присутності аніліну не заважають катіони всіх аналітичних груп.

2. Краплинні реакції станум(II)-катиона.

Окиснення станум(II)-катиона ферум(III)-катионом

а) Дослід. На краплинну пластинку поміщають краплю сильноокислого розчину SnCl_2 , додають по стільки ж крапель розчинів FeCl_3 та $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, перемішують. При цьому утворюється темно-синій осад, який підтверджують такі рівняння хімічних реакцій:

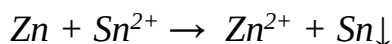


б). Дослід. На краплинну пластинку беруть 2 краплі сильноокислого розчину SnCl_2 , доливають по 1 краплі розчинів FeCl_3 , а через хвилину $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ або $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, диметилглюксиму і амоніаку до лужної реакції середовища. Перемішують і спостерігають забарвлення розчину в яскраво-червоний колір, зумовлений тим, що станум(II)-катион і відновлений ферум(II)-катион в амоніачному середовищі з диметилглюксимом утворюють змішану координаційну сполуку $\text{Sn(II)-Fe(II)-H}_2\text{Dm}$ червоного кольору.

Реакції заважають Cr^{3+} -, Mn^{2+} -, Sb^{3+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} - і Cu^{2+} - іони.

Умовою реакції є надлишок Sn(II) -катиона.

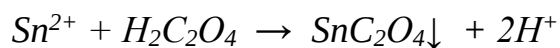
3. Металічний цинк відновлює станум(II)-катион до вільного олова у вигляді губчастої маси:



Умови реакції:

а) несильноокисла реакція розчину, оскільки в концентрованій хлоридній кислоті губчасте олово може знову розчинитися.

4. Оксалатна (щавлева) кислота – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з нейтрального або слабкоокислого розчину станум(II)-катиона осаджує станум(II) оксалат:



Реакції перешкоджає присутність амоній хлориду і великий надлишок реактиву.

Таблиця 5

Характерні реакції катіонів четвертої аналітичної групи - групи амфотерних гідроксидів

Реактиви	К а т і о н и				
	Cr^{3+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}
NaOH , KOH , екв. к-ть речовини реактиву	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ сіро- зелен. Розчиняються	$\text{Al}(\text{OH})_3$ б і л і в кислотах,	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ а м о р ф н і у надлишку	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ $\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ лугів	$\text{Sn}(\text{OH})_4$ $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
NaOH , KOH надлишок	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	
NaOH , KOH , надл. при кип'ят.	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ сіро-зел. Осад	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ сіро-зел.	$\text{Al}(\text{OH})_3$ б і л і	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ і о с а д и розч. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$ білий драгл.
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і NH_4Cl за нагрівання	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$ білий драгл.
Na_2CO_3 , K_2CO_3 , екв. кількість	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ сіро- зел.	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ ZnCO_3 б і л і о с а д и	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$ білий драгл.
Na_2HPO_4	CrPO_4 сіро-зел.	AlPO_4 б і л і	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і о с а д и розч. в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$
H_2O_2 і NaOH	CrO_4^{2-} жовт.	-	-	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	
KMnO_4 і H_2SO_4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ оранж.	-	-	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$	
AgNO_3	-	-	-	-	$\text{Sn}(\text{OH})_4$
H_2S , HCl	-	-	-	$\text{SnS}\downarrow$ бур.	$\text{SnS}_2\downarrow$ жовт.
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, NaOH надл.	-	-	-	Bi оксамитово-чорне	-
KI , HCl крохмаль	-	-	-	$\text{Sn}^{2+} \leftarrow \text{Sn}^{4+}$	Виділення вільного діюду, розчин забарв. в синій

I_2	-	-	-	знебарвл. розч.	
$Mg^{2+} + NH_4Cl + NH_3 \cdot H_2O$	$Cr(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$[Zn(NH_3)s]^{2+}$	$Sn(OH)_2 \downarrow$	$Sn(OH)_4 \downarrow$
H^+ в момент виділення.	-	-	-	$SnH_4 \uparrow$	$SnH_4 \uparrow$
Розб. водою і нагр.(гідроліз)	-	-	-	$Sn(OH)_2 \downarrow$	$Sn(OH)_4 \downarrow$
Спалювання паперу, змоченого розчином $Co(NO_3)_2$ і солі відп. катіонів	-	зола син. кол. „тенар. синь” $Co(AlO_2)_2$	зола зел. кол. "рінманова зелень" $CoZnO_2$	-	-
$K_4[Fe(CN)_6]$	-	біл.	О с а д и біл.	біл.	біл.
8- <i>HOxin</i>	-	<i>Al(Oxin)</i> сол.-жовт.	-	-	-
$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ і $CuSO_4$	-	-	$ZnCu[Hg(SCN)_4]_2$	-	-
$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ і $CoSO_4$	-	-	$ZnCo[Hg(SCN)_4]_2$	-	-
H_2Alis і $NH_3 \cdot H_2O$	бур. лак	оранж.-черв.лак	черв. лак	цегл. лак	блідо-жовт.
Дитизон H_2Dz	-	-	$ZnDz$ черв.	-	-
$(NH_4)_2CO_3$	$Cr(OH)_3 \downarrow$	$Al(OH)_3 \downarrow$	$(Zn(OH)_2 \downarrow$	$Sn(OH)_2 \downarrow$	$Sn(OH)_4 \downarrow$
Молибденова рідина $(NH_4)_2MoO_4$, HNO_3, NH_4NO_3	-	-	-	-	-
$(NH_4)_2MoO_4$ і $SnCl_2$	-	-	-	-	-
Забарв. полум'я	-	-	-	-	-

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів четвертої аналітичної групи №6

Систематичний хід аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи

Попередні дослідження

1. Візуальне виявлення $Cr(III)$ - катіона за забарвленням розчину досліджуваної суміші катіонів. Якщо розчин забарвлений, то присутній $Cr(III)$ -

катіон. Безбарвний розчин свідчить про відсутність $Cr(III)$ - катіона.

2. Виявлення присутності станум(II)- катіона. Якщо аналізований розчин з осадом, то до нього додають краплями 2М розчину хлоридної кислоти до кислої реакції (за індикатором) і кип'ятять 3-5 хв. Якщо осад розчинився неповністю, його відокремлюють фільтруванням, розчиняють у невеликому об'ємі концентрованої хлоридної кислоти і в цьому розчині відкривають Sn^{2+} -іон характерною для нього реакцією.

В окремі пробі аналізованого розчину виявляють присутність Sn^{2+} -іона дією бісмут(III)-катіона в лужному середовищі.

3. Виявлення присутності Zn^{2+} -іона (при відсутності станум(II)- і (IV)- катіонів) дією $K_3[Fe(CN)_6]$. У присутності Zn^{2+} -іона випадає коричнево-жовтий осад.

4. Виявлення присутності сполук арсену (III) і (V) моногідрогеном у момент його утворення.

Наявність загальноаналітичних і специфічних реакцій на катіони четвертої аналітичної групи дозволяє виявляти окремі катіони цієї групи не тільки систематичним, а й дробним шляхом. Останній значно швидший за виконанням.

Виконавши попередні дослідження, проводять аналіз суміші катіонів амфотерних гідроксидів за такими варіантами.

Варіант 1

До половини досліджуваного розчину суміші катіонів четвертої аналітичної групи додають краплями концентрованого розчину $NaOH$ або KOH до лужної реакції (за індикатором), 8-10 крапель розчину гідроген пероксиду, перемішують і нагрівають до повного видалення надлишку H_2O_2 (Якщо після припинення нагрівання пухирці диоксигену не виділяються, то надлишок H_2O_2 весь видалений). При цьому досліджуваний розчин забарвлюється в жовтий колір, якщо присутній Cr^{3+} -іон, оскільки останній окиснюється до CrO_4^{2-} -іона. $[As(OH)_4]^-$ -аніон теж окиснюється до $[As(OH)_6]^-$ -аніона, а $[Sn(OH)_4]^{2-}$ -до $[Sn(OH)_6]^{2-}$.

Одержаний лужний розчин суміші катіонів четвертої групи ділять на шість частин. В одній з них виявляють CrO_4^{2-} -аніон характерними реакціями (наприклад, додаванням $H_2SO_4 + H_2O_2 +$ ефір тощо). У другій частині Al^{3+} -іон алізарином, 8-оксихіноліном тощо. У третій частині цинк(2+)-іон за допомогою дитизону тощо. У четвертій частині лужного розчину суміші катіонів $[Sn(OH)_6]^{2-}$ -аніон відновлюють ошурками алюмінію у присутності HCl до $[SnCl_4]^{2-}$. Останні виявляють у лужному середовищі дією бісмут(III)-катіона. У п'ятій частині виявляють $[As(OH)_6]^-$ (наприклад, молібденовою рідиною, $AgNO_3$ тощо). Шосту частину лужного розчину суміші катіонів четвертої аналітичної групи залишають для контролю.

Варіант 2

До 2-4 см³ досліджуваного розчину суміші катіонів четвертої аналітичної групи додають рівний об'єм концентрованого розчину амоній гідроксиду ($NH_3 \cdot H_2O$) і 4-6 крапель розчину H_2O_2 . Суміш перемішують і нагрівають 3-5 хв. При цьому в осаді 1 будуть $Al(OH)_3$ і $Sn(OH)_4$, а в розчин перейдуть CrO_4^{2-} , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ і AsO_4^{3-} . Осад 1 відфільтровують (фільтрат 1 етикетка!) і

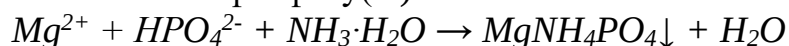
розчиняють у невеликому об'ємі розчину HCl . У одержаному хлоридному розчині виявляють алюміній- і станум(IV)-катіони характерними реакціями.

До фільтрату 1, який містить CrO_4^{2-} , $[Zn(NH_3)]^{2+}$ і AsO_4^{3-} -іони, додають розчину CH_3COOH до кислої реакції (за індикатором), кип'ятять кілька хвилин (для видалення надлишку NH_3 і CH_3COOH) і ділять на три частини. В одній частині відкривають CrO_4^{2-} у другій – Zn^{2+} , у третій – AsO_4^{3-} -характерними реакціями, створивши відповідні умови.

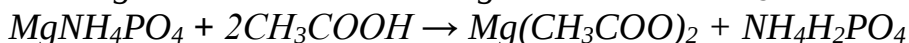
П'ята аналітична група катіонів – група катіонів гідроксидів, нерозчинних у лугах (магній(II)-, стибій(III)-, стибій(V)-, бісмут(III)-, манган(II)-, ферум(II)- і ферум(III)-катіони)

Характерні реакції магній(2+)-катіона

1. Утворення амоній магній фосфату(V):



Дослід. До 2 крапель розчину солі Магнію додають 2 краплі 2М розчину хлоридної кислоти, краплю розчину Na_2HPO_4 і при перемішуванні додають краплями 2М розчин $NH_3 \cdot H_2O$ до появи чіткого запаху амоніаку (рН 9 за фенолфталеїном). Випадає білий кристалічний осад, який розчиняється в кислотах:

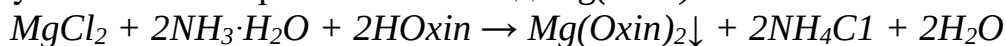


Умови досліді:

а) відсутність надлишку хлоридної кислоти; б) внесення центрів кристалізації; в) надлишок NH_4^+ -іона заважає утворенню $MgNH_4PO_4$; г) реакції утворення $MgNH_4PO_4$ заважають катіони всіх аналітичних груп, крім першої.

2. Утворення магній оксихіноляту

8-Оксихінолін ($HOxin$) у амоніачному розчині солі Магнію утворює зеленувато-жовтий кристалічний осад $Mg(Oxin)_2$:



Дослід. До 0.5 см³ розчину солі магній -катіона додають рівний об'єм розчину $NH_3 \cdot H_2O$, а потім розчин NH_4Cl до повного розчинення осаду $Mg(OH)_2$ і 3-5 крапель спиртового розчину $HOxin$ з масовою часткою речовини 5%.

При цьому випадає зелено-жовтий кристалічний осад. Умови досліді:

а) амоніачно-лужне середовище (за фенолфталеїном);

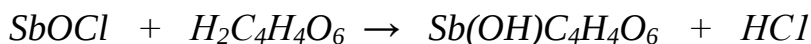
б) відсутність решти катіонів п'ятої аналітичної групи; з ps-елементів заважають Ca^{2+} -, Sr^{2+} - і Ba^{2+} -іони, які усувають осадженням у вигляді сульфатів.

Характерні реакції стибій(III)-катіона

1. Реакція гідролізу стибій(III) хлориду

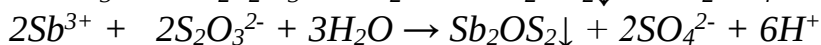
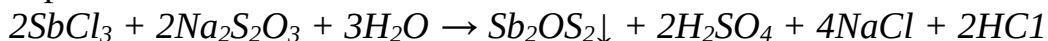
Дослід. У пробірку беруть кілька крапель досліджуваного розчину стибій(III) хлориду і доливають дистильованої води. При цьому утворюється білий осад оксостибій(1+) хлориду – $SbOCl$. Умови реакції: а) відсутність бісмут(III)-катіона; б) для гідролізу беруть стибій(III) хлорид.

Осад розчиняється в сильних неорганічних та в тартратній кислотах:



2. Реакція стибій(III)-катиона з динатрій триоксотіосульфатом – $Na_2S_2O_3$.

Дослід. У пробірку беруть 3-4 краплі розчину солі стибію(III), додають краплю сульфатної(VI) кислоти, кристалик або 2-3 краплі $Na_2S_2O_3$, перемішують і нагрівають. Утворюється оранжево-червоний осад Sb_2OS_2 - дистибій монооксид дисульфід:



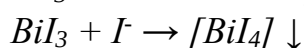
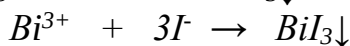
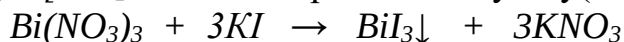
Умови реакції:

- а) відсутність бісмут(III)-, купрум(II), меркурій(II)-катионів;
- б) відсутність надлишку сульфатної(VI) кислоти; в) нагрівання.

Сполуки Сتيبію забарвлюють полум'я в блідий зеленувато-білий колір.

Характерні і специфічні реакції бісмут(III)-катиона

1. Калій йодид з бісмут(III)-катионом утворює чорний осад BiI_3 , який розчиняється в надлишку калій йодиду з утворенням координаційної сполуки оранжево-жовтого кольору $K[BiI_4]$ – калій тетраїodobісмутату(III):



Дослід. На краплинну пластинку наносять краплю розчину солі бісмут(III) нітрату(V), на кінці скляної палички додають калій йодиду. Утворюється чорний осад бісмут(III) йодиду. Якщо до одержаного осаду додати 1-2 краплі розчину калій йодиду, то осад розчиняється з утворенням оранжево-жовтого кольору.

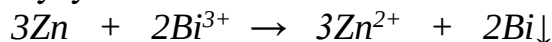
Умови реакції:

- а) еквівалентна кількість речовини калій йодиду;
- б) відсутність ферум(III)- і стибій(V)-катионів п'ятої групи та меркурій(II)-, димеркурій(I)-, плумбум(II)-, аргентум(I)-катионів.

2. Краплинні реакції на бісмут(III)-катион

а) Відновлення Bi^{3+} -іона активними металами

На очищену металічну пластинку (цинкова, залізна) наносять краплю підкисленого хлоридною кислотою досліджуваного розчину. При наявності у розчині бісмут(III)- катиона через кілька хвилин під краплею з'являється чорна пляма відновленого бісмуту:



Умови реакції:

- 1) підкислений розчин бісмут(III)-катиона;
- 2) відсутність стибій(III)- і (V)-катионів п'ятої групи та меркурій (II)- чи димеркурій(I)-катионів.

б) тіоціанат-іон утворює комплексну сполуку з бісмут (III)-катионом $[Bi(SCN)_4]^-$ – тетра(тіоціанато-8)бісмутат(III):



Дослід. На краплинну пластинку наносять краплю досліджуваного

розчину, підкисленого хлоридною кислотою, і сюди ж вносять кристалик калій тіоціанату чи амоній тіоціанату. У присутності бісмут(III)-катиона пляма набуває червоно-бурого забарвлення.

Цій реакції заважають Fe^{3+} -, Cu^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} - і Co^{2+} -іони, які з тіоціанат-іоном утворюють забарвлені сполуки. Останні маскують своїм забарвленням колір комплексного йона $[Bi(SCN)_4]^-$.

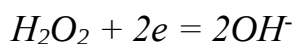
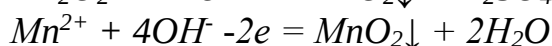
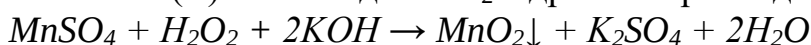
Реакції сухим способом

Солі Бісмуту забарвлюють безбарвне полум'я пальника в брудний зелено-білий колір.

Характерні реакції манган(II)-катиона

1. Окиснення манган(II)-катиона до MnO_4^- – тетраоксо-манганат(VII)-іона

а) Окиснення манган(II)-катиона до MnO_2 гідроген пероксидом:



Умови реакції:

1) лужне середовище;

2) відсутність Cu^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} - і Ag^+ -іонів, які з лугом утворюють чорні або забарвлені осади.

Дослід. До краплі розчину солі манган(II)-катиона додають по 2 краплі розчину гідроген пероксиду, KOH і нагрівають до кипіння. При наявності $Mn(II)$ -катиона випадає темно-бурий осад MnO_2 .

Окисником можна використати бромну – Br_2 або хлорну – Cl_2 воду, калій триоксохлорат(V) – $KClO_3$ тощо.

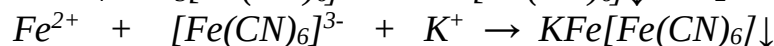
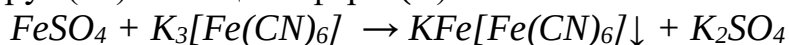
2. Краплинна реакція

Манган(II)- катіон з бензидином у лужному середовищі утворює синє забарвлення.

Дослід. На смужку фільтрувального паперу наносять краплю розчину солі манган(II)-катиона, краплю розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією 6 моль/дм³, чекають 1-2 хв і додають краплю ацетатного розчину бензидину. Утворюється синя пляма.

Характерні і специфічні реакції ферум(II)-катиона

1. $K_3[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(III) з ферум(2+)- іоном утворює координаційну сполуку темно-синього кольору, нерозчинну у воді ("турнбулева синь") – калій ферум(III) гексаціаноферат(II):

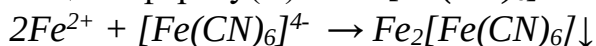


Реакцію виконують краплинним методом. (Реакцію краще проводити у слабкокислих розчинах).

Осад нерозчинний у кислотах, але розкладається лугами:

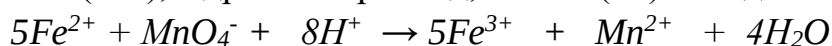


2. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(II) з ферум(II)- катионом утворює білий осад ферум(II) гексаціаноферату(II) – $Fe_2[Fe(CN)_6]$:



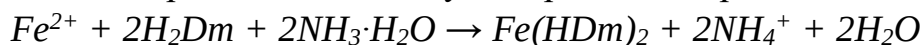
(Реакцію виконують краплинним методом). При довготривалому зберіганні осаду ферум(2+)-іон окиснюється до ферум(3+)-іона, тому білий осад поступово змінюється на темно-синій. Реакції заважають присутні у розчині Mn^{2+} , Bi^{3+} -, Hg^{2+} -, Cu^{2+} -, Co^{2+} - і Ni^{2+} -іони, оскільки продукти взаємодії їх з $K_4[Fe(CN)_6]$ маскують забарвлення осаду $Fe_2[Fe(CN)_6]$.

3. Окиснення ферум(II)-катиона до ферум(III)-катиона будь-яким окисником (диокисген повітря, хлорна або бромна вода, нітратна(V) кислота, калій тетраоксоманганат(VII), гідроген пероксид, манган(IV) оксид тощо):



Реакцію можна виконувати краплинним методом. Для цього на краплинну пластинку беруть краплю ферум(II) сульфату(VI), додають краплю сульфатної(VI) кислоти і краплю калій тетраоксоманганату(VII). Калій тетраоксоманганат(VII) знебарвлюється.

4. Специфічною реакцією ферум(II)-катиона є взаємодія його з диметил-гліоксимом (H_2Dm , реактив Чугаєва) у присутності амоній гідроксиду з утворенням координаційної сполуки карміново-червоного кольору $Fe(HDm)_2$:

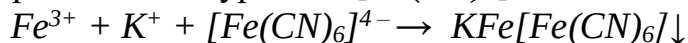


Дослід. На краплинну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину ферум(II)-катиона, краплю H_2Dm і краплю $NH_3 \cdot H_2O$. У присутності Fe^{2+} -іона розчин забарвлюється в карміново-червоний колір. Умови реакції:

а) амоніачно-лужне середовище; б) відсутність нікол(II)-, манган(II)-, купрум (II)-, кобальт(II)- і хром(III)-катионів, які маскують забарвлення утвореної координаційної сполуки $Fe(HDm)_2$ або вступають у реакцію з H_2Dm , утворюючи карміново-червоний осад (Ni^{2+} -іон) або буре забарвлення (Co^{2+} -іон).

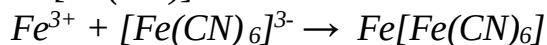
Характерні і специфічні реакції ферум(III)-катиона

1. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(II) з ферум(III)-катионом утворює темно-синій осад "берлінської лазури" $KFe[Fe(CN)_6]$:



(Реакцію виконують краплинним методом і в кислих розчинах). Осад не розчиняється в кислотах, але розкладається лугами. Цій реакції заважають окисники.

2. $K_3[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(III) з ферум(III)- катионом утворює недисоційовану координаційну сполуку темно-коричневого кольору ферум(III) гексаціаноферат(III) $Fe[Fe(CN)_6]$:

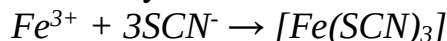


Реакцію виконують краплинним методом.

3. Специфічні реакції ферум(III)-катиона:

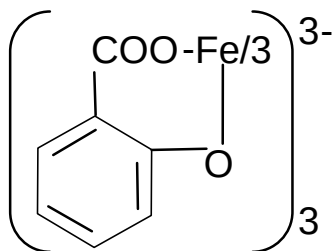
а) $KSCN$ – калій тіоціанат або NH_4SCN – амоній тіоціанат утворює з ферум(III)-катионом комплексну сполуку криваво-червоного кольору $Fe(SCN)_3$ –

ферум тритіоціанат або іншого складу:

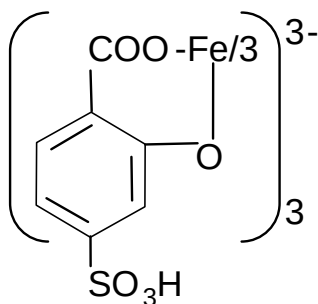


Цю реакцію виконують краплинним методом і ферум(III)-катион можна виявити у присутності будь-яких катіонів.

б) Сульфосаліцилова (в кислому середовищі) і саліцилова (у присутності NH_3) кислоти з ферум(III)-катионом утворюють комплекси відповідно червоно-фіолетового і жовтого кольору:

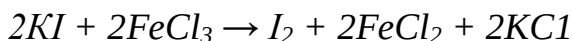
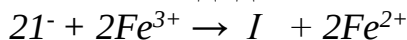


Ферум (III)
саліцилат



Ферум (III)
сульфосаліцилат

4. Окисна дія ферум(III)-катиона на йодид-іон:



Дослід. На краплинну пластинку наносять краплю розчину калій йодиду і додають краплю розчину ферум(III) хлориду або сульфату. Розчин набуває бурого кольору, який синіє від доданої краплі розчину крохмалю.

Цій реакції не заважають бромід- і хлорид-аніони, оскільки вони не окиснюються ферум(III)-катионом.

Умови реакції: а) кисле середовище; б) відсутність інших окисників групи катіонів гідроксидів, нерозчинних у лугах.

Таблиця 6

Характерні реакції катіонів п'ятої аналітичної групи - групи катіонів гідроксидів, нерозчинних у лугах

Реактиви	К	а	т	і	о	н	и
	Mg^{2+}	Sb^{3+}	Sb^{5+}	Bi^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Розбав-ня роз-ну водою, нагрів. (реакція гідролізу)	-	$SbOCl \downarrow$ $H[Sb(OH)_4] \downarrow$	$SbO_2Cl \downarrow$ $H[Sb(OH)_6] \downarrow$	$BiOCl \downarrow$	-	-	-
$NaOH$, KOH (груп.реакт.)	Білі осад					Зеленув.	Бурий
	$Mg(OH)_2$	$Sb(OH)_3$	$H[Sb(OH)_6]$	$Bi(OH)_3$	$Mn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
					на повітрі буріють		

Амоній гідроксид, $NH_3 \cdot H_2O$	Б і л і о с а д и $Mg(OH)_2$ $Sb(OH)_3$ $H[Sb(OH)_6]$ $Bi(OH)_3$ $Mn(OH)_2$ $Fe(OH)_2$ $Fe(OH)_3$ на повітрі буріють, Розч. в NH_4Cl розчиняються в NH_4Cl , NH_4NO_3
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Б і л і о с а д и на повітрі буріють ($MgOH$) $_2CO_3$ $Sb(OH)_3$ $H[Sb(OH)_6]$ $BiOHCO_3$ $MnCO_3$ $FeCO_3$ $Fe(OH)_3$
Na_2HPO_4	Б і л і о с а д и Жовтув. $MgHPO_4$ $Sb(OH)_3$ $H[Sb(OH)_6]$ $BiPO_4$ $Mn_3(PO_4)_2$ $Fe_3(PO_4)_2$ $FePO_4$ у прис. продукти $NH_3 \cdot H_2O$ і гідролізу NH_4Cl $MgNH_4PO_4$
$K_4[Fe(CN)_6]$	- $Sb(OH)_3$ SbO_2Cl $BiOCl$ $Mn_2[Fe(CN)_6]$ $Fe_2[Fe(CN)_6]$ $KFe[Fe(CN)_6]$
$K_3[Fe(CN)_6]$	- $Sb(OH)_3$ SbO_2Cl $BiOCl$ $Mn_3[Fe(CN)_6]$ $KFe[Fe(CN)_6]$ $Fe[Fe(CN)_6]$
$SnCl_2$ і надл. Лугу	Б і л і о с а д и Чорн., Білий Білий Бурий $Mg(OH)_2$ $Sb(OH)_3$ $H[Sb(OH)_6]$ Bi $Mn(OH)_2 \downarrow$ $Fe(OH)_2 \downarrow$ $Fe(OH)_3 \downarrow$ на повітрі буріють
$NH_4 \cdot H_2O$, NH_4Cl , $HOxlin$	Зел.- жовт. Осад Осад Осад Осад Осад Осад <i>осад</i>

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів п'ятої аналітичної групи №7

Систематичний хід аналізу суміші катіонів п'ятої аналітичної групи

Попередні дослідження

1. Відкриття ферум(II)-катіона в окремій порції досліджуваної суміші за допомогою диметилглюксиму.

2. Якщо досліджуваний розчин з осадом (продукти можливого гідролізу солей бісмуту(III), стибію(III) і (V) та феруму(II) і (III)), то до частини його доливають небагато розчину нітратної(V) кислоти, протягом 2-3 хв нагрівають до кипіння і фільтрують. При цьому продукти гідролізу солей бісмуту(III) і феруму(II) і (III) повністю переходять у розчин, а значна частина стибій(III) і (V) гідроксидів залишається в осаді, який відфільтровують, промивають і досліджують окремо на присутність стибій (III)- і (V)-катіонів.

В окремій пробі фільтрату від стибій гідроксиду виявляють:

1. Бісмут(III)- катіон, додаючи до 2-3 крапель фільтрату досліджуваного розчину стільки ж лужного розчину натрій тетрагідроксостанату(II)- $Na_2[Sn(OH)_4]$. Утворення чорного осаду вільного бісмуту підтверджує присутність у розчині бісмут(III)-катіона.

2. Стилбій(III)- і (V)-катіони виявляють реакцією гідролізу. Для цього до 1 см³ фільтрату досліджуваного розчину додають рівний об'єм нітратної(V) кислоти, 2-3-кратний об'єм води і утворений у результаті гідролізу осад стилбій(III) чи (V) гідроксидів відокремлюють фільтруванням. Одержаний осад розчиняють у невеликому об'ємі хлоридної кислоти і розчин перевіряють на наявність Sb(III)- і (V)-катіонів, будь-якою характерною для них реакцією: а) відновленням Sb(III) чи (V) до металічного стилбію; б) відновленням стилбій-катіонів до стилбіну SbH₃; в) родаміном Б або метилфіолетовим барвником для стилбій(+5)-іона.

3. Ферум(III)-катіон виявляють дією NH₄SCN – амоній тїоціанату.

4. Манган(II)-катіон виявляють, додавши 1-2 краплі фільтрату досліджуваного розчину до киплячої суміші 1 см³ розчину нітратної(V) кислоти з молярною концентрацією HNO₃ 2 моль/дм³ з кількома кристаликами плюмбум(IV) оксиду. Поява малинового забарвлення розчину над осадом засвідчує про присутність у досліджуваному розчині манган(II)-катіона.

Якщо у розчині виявлені стилбій(III)- і (V)- та бісмут(III)-катіони, то аналіз суміші ведуть за такою схемою.

1. Аналіз суміші

До решти фільтрату досліджуваного розчину додають залізних ошурків і хлоридну кислоту з молярною концентрацією речовини HCl 6 моль/дм³ до сильноокислої реакції. Суміш нагрівають до кипіння. При цьому стилбій(III)- і (V)- та бісмут(III)-катіони відновлюються до металічного стану (Перевіряють на повноту виділення (відновлення) характерними реакціями для стилбій(III)- і (V) – та бісмут(III)-катіонів). Чорний осад відфільтровують і не досліджують. Фільтрат 1, що містить Mg²⁺-, Mn²⁺-, Fe²⁺- і Fe³⁺-іони, аналізують.

2. Відокремлення Mg²⁺-катіона

До фільтрату 1 додають NH₃·H₂O до лужної реакції, 1-2 см³ розчину NH₄Cl з молярною концентрацією речовини NH₄Cl 2 моль/дм³ і 8-10 крапель розчину H₂O₂ з масовою часткою 3%. Суміш кип'ятять до видалення надлишку H₂O₂. Осади Fe(OH)₃ і MnO₂ відфільтровують. У фільтраті 2 виявляють магній(2+)-катіон характерними реакціями.

3. Аналіз осаду Fe(OH)₃ і MnO₂

Осад Fe(OH)₃ і MnO₂ на фільтрі промивають кілька разів дистильованою водою і промивні води не досліджують. Промитий осад Fe(OH)₃ і MnO₂ розчиняють у 2М розчині нітратної(V) кислоти за нагрівання. При цьому ферум(III) гідроксид переходить у розчин, а манган(IV) оксид залишається в осаді.

У фільтраті виявляють ферум(III)-катіон за допомогою NH₄SCN, а осад MnO₂ розчиняють у невеликому об'ємі концентрованого розчину гідроген хлориду – HCl і в розчині виявляють Mn²⁺-іон:

а) окисненням його до MnO₄⁻ -іона;

б) осад MnO₂ кип'ятять з PbO₂ у середовищі нітратної(V) кислоти.

Отже, при систематичному ході аналізу катіонів п'ятої аналітичної групи виділення окремих катіонів з їх суміші ґрунтується на таких властивостях відповідних їм сполук: а) солі Стилбію повністю гідролізують у присутності у

розчині нітратному) кислоти, тоді як солі Вісмуту за цих умов не гідролізують; б) нерозчинність MnO_2 у розведений нітратній(V) кислоті; в) розчинність $Mg(OH)_2$ у розчині амонійних солей (NH_4Cl , NH_4NO_3); г) високий ступінь гідролізу бісмут(III) хлориду – $BiCl_3$.

Аналіз суміші катіонів п'ятої групи при відсутності Sb(III)-і Sb(V)-катіонів

Виконавши попередні дослідження, до решти досліджуваного розчину додають $NH_3 \cdot H_2O$ до лужної реакції, близько 2 см³ 2М розчину NH_4Cl і 0.5 см³ розчину H_2O_2 з масовою часткою 3%, суміш кип'ятять до видалення надлишку H_2O_2 (1-2 хв). При цьому в осаді будуть $Bi(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ і MnO_2 , а в розчині - магній(2+)-іон, який відокремлюють фільтруванням.

Виявлення магній(2+)-катіона. До 2-3 крапель фільтрату додають стільки ж Na_2HPO_4 і суміш нагрівають до кипіння. Утворення білого кристалічного осаду $MgNH_4PO_4$ свідчить про присутність у розчині Mg^{2+} -іона. Mg^{2+} -іон виявляють також дією розчином 8-оксихіноліну.

Аналіз осаду. Осад $Bi(OH)_3$, MnO_2 і $Fe(OH)_3$ розчиняють у 2М розчині HNO_3 . При цьому $Bi(OH)_3$ і $Fe(OH)_3$ розчиняються, а MnO_2 залишається в осаді. (Перевіряють на повноту розчинення $Bi(OH)_3$ і $Fe(OH)_3$, тобто операцію розчинення осаду проробляють кілька разів).

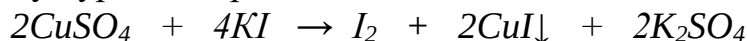
Осад MnO_2 промивають кілька разів водою і аналізують як описано вище.

Аналіз фільтрату. Фільтрат, що містить Bi^{3+} - і Fe^{3+} -іони, ділять на дві частини і в першій половині виявляють ферум(III)-катіон краплинним методом, діючи NH_4SCN або $K_4[Fe(CN)_6]$. У другій частині розчину виявляють Bi^{3+} -іон.

Шоста аналітична група катіонів – катіони групи гідроксидів, які розчиняються в надлишку амоніаку (купрум(II)-, кадмій(II)-, меркурій(II)-, кобальт(II)- і нікол(II) – катіони)

Характерні і специфічні реакції купрум(II)-катіона

1. Калій йодид – KI відновлює купрум(II)-катіон до купрум(I)-катіона, всі солі якого не розчиняються у воді, білого кольору. Виділений вільний дийод забарвлює білий осад у бурий колір:



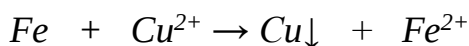
Дослід. До краплі водного розчину, купрум(II) сульфату(VI) додають краплю водного розчину калій йодиду. Спостерігають утворення жовто-бурого кольору суміші.

Умови реакції:

а) відсутність Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Ag^+ -, Bi^{3+} - і Pb^{2+} -катіонів – осаджувачів йодид іона;

б) відсутність катіонів – окисників йодид-іона: $Fe(III)$, $Sb(V)$, $Cr(VI)$, $Mn(VII)$ тощо.

2. Активні метали (залізо, цинк, алюміній) відновлюють купрум(II)-катіон до вільного металу, який має вигляд червоної губчастої маси:



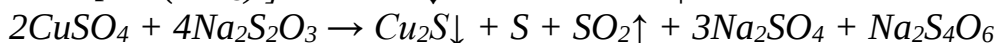
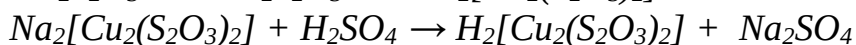
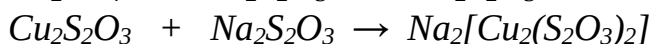
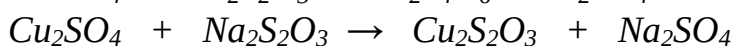
Дослід. У пробірку поміщають 0.2 см³ водного розчину $CuSO_4$, додають такий же об'єм розчину сульфатної(VI) кислоти з молярною концентрацією речовини H_2SO_4 1 моль/дм³ і вносять шматочок відновленого заліза. Через деякий час спостерігають зовнішні ознаки реакції.

Умови реакції:

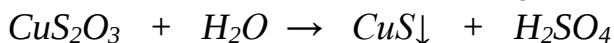
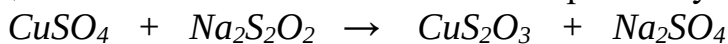
Відсутність Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Sb^{3+} - і Bi^{3+} -іонів. (Цю реакцію можна виконувати краплинним методом на очищеній залізній чи іншій пластинці).

3. Динатрій триоксотіосульфат знебарвлює водний розчин солі купрум(II)-катиона внаслідок утворення комплексної сполуки, яка при кип'ятінні дає червонувато-бурий осад купрум(I) сульфід і вільної сірки. Характер продуктів реакції залежить від кількості реактиву.

При надлишку реактиву:



При недостатці або еквівалентній кількості реактиву:



Дослід. У пробірку беруть 2-3 краплі розчину купрум(II) сульфату(VI), 2-3 краплі розчину сульфатної(VI) кислоти, 2-3 кристалики $Na_2S_2O_3$, перемішують, нагрівають і спостерігають зовнішній ефект реакції – утворення темно-бурого осаду купрум(I) сульфід і вільної сірки. Перевіряють розчинність осаду в HCl , HNO_3 (розведених і концентрованих) та в амоній гідроксиді. Осад розчиняється тільки в концентрованій нітратній(V) кислоті.

Умови реакції:

а) кисле середовище;

б) відсутність нітратної(V) кислоти та інших окисників.

Ця реакція дозволяє відокремлювати меркурій(II)-катион від купрум(II)-катиона, оскільки меркурій(II) сульфід не розчиняється в розведеній нітратній(V) кислоті.

4. Калій бромід – KBr у присутності концентрованої сульфатної(VI) кислоти з купрум(II)-катионом утворює координаційну сполуку карміново-червоного кольору $H[CuBr_3] \cdot H_2O$ -гідроген трибромocupрат(II)-вода(1/1) або $CuBr_2 \cdot HBr \cdot H_2O$.

Дослід. До 0.5 см³ реактиву обережно, по стінках пробірки додають 2 краплі розчину купрум(II) сульфату. На межі доторкання двох розчинів спостерігають зовнішні ознаки реакції. При перемішуванні весь вміст пробірки забарвлюється в червоний колір. Реакція досить чутлива на купрум(2+)-іон.

Умови реакції:

а) кисле середовище (присутність сульфатної(VI) кислоти);

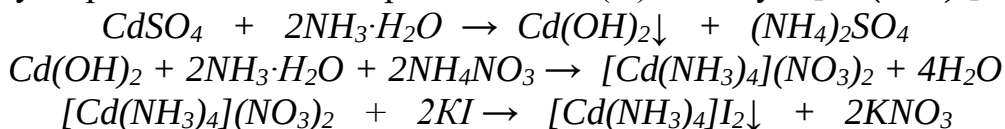
б) інші катіони не заважають.

Реакція сухим способом

Сполуки купрум(II)-катиона забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника в синій (за малої концентрації) або зелений (за великої концентрації солі) колір.

Характерні і специфічні реакції кадмій(II)-катиона

1. Калій йодид – KI у присутності надлишку амоніаку з кадмій(II)-катионом утворює білий осад тетраамінкадмій(II) йодиду – $[Cd(NH_3)_4]I_2$:



Дослід. До 1-2 крапель розчину кадмій сульфату додають 1-2 краплі розчину амоній нітрату, розчин амоніаку (краплями) до повного розчинення утвореного осаду, 3-5 крапель свіжоприготовленого розчину калій йодиду ($w(\%)(KI) = 30$) і перемішують. Спостерігають через деякий час виділення білого осаду.

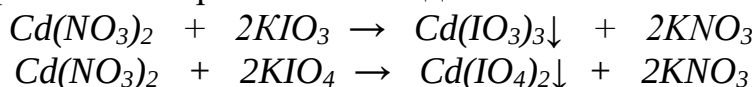
Умови реакції:

- а) достатня концентрація Cd^{2+} -іона;
- б) надлишок KI і $NH_3 \cdot H_2O$;
- в) наявність NH_4NO_3 ;
- г) фактор часу.

Цій реакції не заважає решта катіонів шостої аналітичної групи.

Присутність катіонів інших аналітичних груп теж не заважає, оскільки їх усувають осадженням у вигляді гідроксидів, основних (гідроксидо-) солей чи оксидів і осадки відокремлюють фільтруванням.

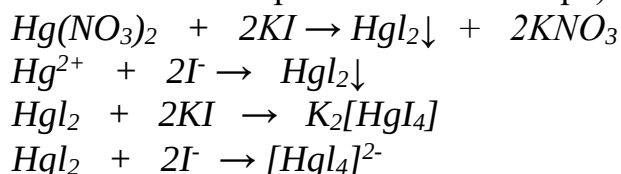
2. Калій триоксоіодат(V) – KIO_3 або калій тетраоксоіодат(VII) – KIO_4 з Cd^{2+} -іоном утворюють білі кристалічні осадки:



(Реакцію виконують на краплинній пластинці). Цій реакції заважають меркурій(II)- і купрум(II)-катиони.

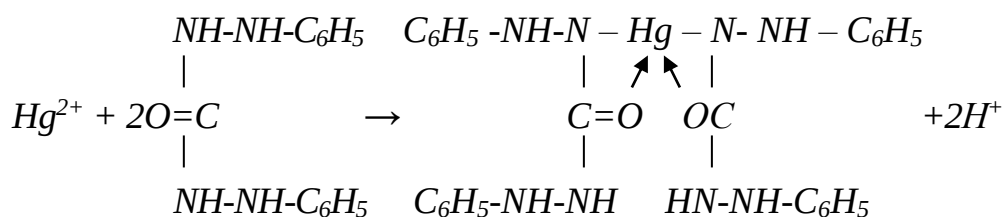
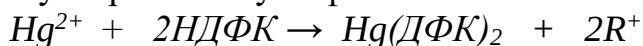
Характерні і специфічні реакції меркурій(II)-катиона

1. Калій йодид – KI з водним розчином Hg^{2+} -іона утворює яскраво-оранжевий осад меркурій(II) йодиду, який легко розчиняється в надлишку реактиву з утворенням безбарвного водного розчину калій тетрайодомеркурату(II) (лужний розчин цієї солі називається реактивом Несслера):



(Реакцію виконують на краплинній пластинці.) Основною умовою реакції осадження HgI_2 є стехіометрична або еквівалентна кількість речовини калій йодиду).

2. Дифенілкарбазид – НДФК у середовищі нітратної(V) кислоти з меркурій(II) -катіоном утворює сполуки фіолетового або синього кольору:



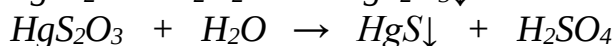
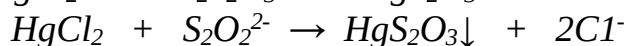
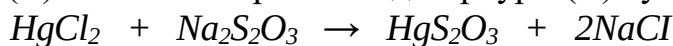
Дослід. На краплинну пластинку поміщають краплю розчину меркурій(II)-катіона, додають краплю нітратної(V) кислоти, краплю розчину НДФК і спостерігають за зовнішніми ознаками реакції.

Умови:

а) середовище нітратної (V) кислоти:

б) відсутність Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Cu^{2+} - і As^{5+} -іонів.

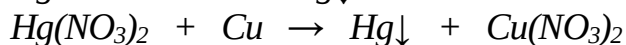
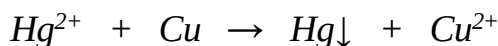
3. Динатрій триоксотіосульфат – $Na_2S_2O_3$ за нагрівання в кислому середовищі утворює з меркурій(II)-катіоном чорний осад меркурій(II) сульфід – HgS .



Якщо $Na_2S_2O_3$ додають у киплячий розчин $HgCl_2$, то поступово проходить окисно-відновна реакція з утворенням чорного осаду меркурій(II) сульфід і вільної сірки:



4. Метали, активніші, ніж ртуть (залізо, мідь, цинк, алюміній) чи інші сильні неорганічні або органічні відновники відновлюють меркурій(2+)-іон до металічної ртуті:



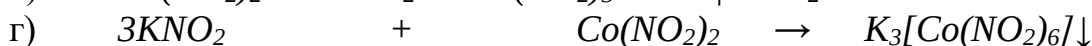
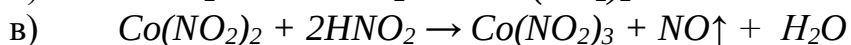
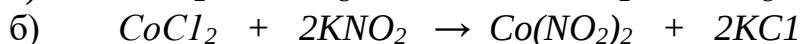
(Реакцію виконують краплинним способом на очищеній мідній пластинці).

Характерні і специфічні реакції кобальт(II)-катіона

1. Калій диоксонітрат(III) – KNO_2 у середовищі ацетатної кислоти за нагрівання виділяє з концентрованих розчинів солей кобальту(II) жовтий кристалічний осад калій гексанітрокобальтату(III) – $K_3[Co(NO_2)_6]$ – сіль Фішера:



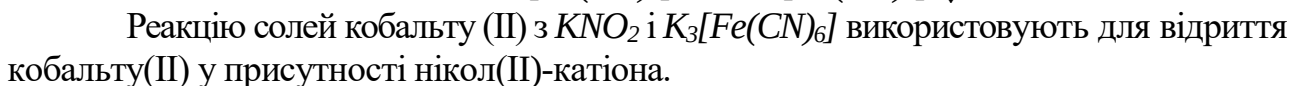
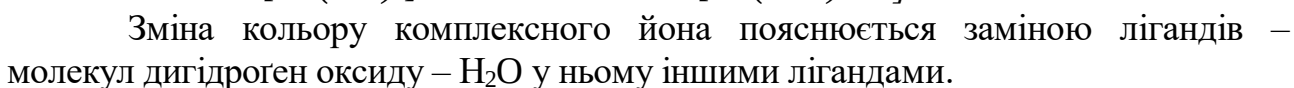
Хімізм реакції, очевидно, можна представити такими рівняннями:



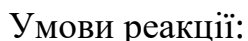
Умови реакції:

а) нагрівання до кипіння; б) достатня концентрація ацетатної кислоти і солі кобальту(II), оскільки з розбавлених розчинів солей кобальту(II) осад випадає

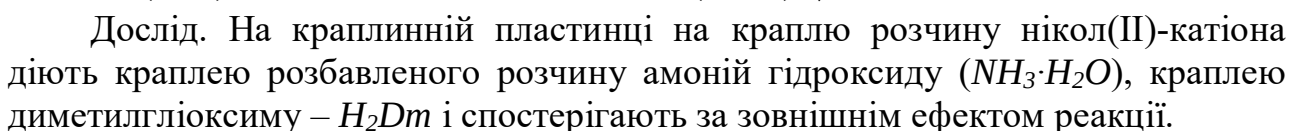
2. Калій гексаціаноферат(III) з кобальт(II)-катіоном утворює бурувато-червоний осад кобальт(II) гексаціаноферату(III):


$$\text{CoCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{CoCl}_4]$$


Виявляють Ni^{2+} -іон специфічними реакціями, серед яких найпоширенішою є реакція нікол(II)- катіона з диметилгліоксимом (реактивом Чугаєва), в результаті якої утворюється яскраво-червоний осад внутрішньокмплесної сполуки – нікол(II) диметилгліоксимату.



а) амоніачне середовище, оскільки нікол(II) диметилглюксимат розчиняється в мінеральних кислотах. Повне осадження нікол(II) катіона відбувається при рН 5-10;

$$\text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$


Реакцію нікол(II)-катиона з диметилглюоксином можна виконувати також краплинним методом на смужці фільтрувального паперу, яку попередньо змочують насиченим розчином реактиву в ацетоні і висушують. На таку смужку наносять краплю розчину солі ніколу(II) і виявляють утворення червоної плями. Таким краплинним методом відкривають нікол(II)-катион у присутності інших катіонів.

З катіонів шостої аналітичної групи виявляти нікол(II)-катіон за допомогою диметилглюксиму заважає купрум(II)-катіон.

- 54 -

беруть у пробірку 0.5 см³ досліджуваної суміші розчинів, додають рівний об'єм розчину дикалій хромату(VI) - K_2CrO_4 . При цьому випадають у осад $CuCrO_4$, $CdCrO_4$, $HgCrO_4$ і $CoCrO_4$, а в розчині залишається нікол(II)-катіон і надлишок K_2CrO_4 . Для усунення надлишку дикалій хромату(VI) додають розчин барій дихлориду – $BaCl_2$ – і перевіряють на повноту осадження хромат(VI)(2-)-іона. Для виявлення Ni^{2+} -іона до суміші з осадом хроматів(VI) додають 1-2 см³ концентрованого розчину амоній гідроксиду – $NH_3 \cdot H_2O$. Суміш добре перемішують і фільтрують. До краплі фільтрату додають краплю розчину диметилгліоксиму. У присутності нікол(II)-катіона випадає яскраво-червоний осад нікол(II) диметилгліоксимату.

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів шостої аналітичної групи №8

Систематичний хід аналізу суміші катіонів шостої аналітичної групи

Попередні дослідження

1. Виявлення присутності купрум(II)- катіона у розчині:

а) Дією калій броміду – KBr у присутності концентрованої сульфатної(VI) кислоти – H_2SO_4 .

До краплі розчину калій броміду в концентрованій сульфатній(VI) кислоті додають 1-2 краплі досліджуваного розчину і спостерігають появу карміново-червоного кольору;

б) Дією концентрованого розчину $NH_3 \cdot H_2O$. До краплі досліджуваного розчину додають краплями концентрований розчин $NH_3 \cdot H_2O$ і виявляють інтенсивно-синій колір розчину.

Цій реакції заважає нікол(II)-катіон.

в) Дією заліза на невелику порцію досліджуваного розчину і спостерігають появу червоної вільної міді. (Цій реакції заважає меркурій(II)- катіон).

г) Дією калій йодиду (KI) у присутності невеликого об'єму бензену чи бензину. Цій реакції не заважає меркурій(II)-катіон.

2. Виявлення присутності нікол(II)- катіона

На смужку фільтрувального паперу наносять по краплі досліджуваного розчину, амоніаку, диметилгліоксиму і спостерігають утворення яскраво-червоної плями.

3. Виявлення присутності кобальт(II)- катіона

На краплинну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину, до якої додають кілька кристаликів амоній чи калій тіоціанату (NH_4SCN , $KSCN$) і спостерігають появу синього забарвлення.

4. Виявлення присутності меркурій(II)- катіона

На очищену мідну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину і спостерігають утворення "срібної плями" – утворення вільної ртуті.

Відокремлення купрум(II)- і меркурій(II)-катіонів. Якщо купрум(II)- чи меркурій(II)- катіон або обидва присутні у розчині, то останні відокремлюють від решти катіонів шостої групи.

Перший варіант

Половину досліджуваного розчину підкислюють сульфатною кислотою до

кислої реакції і додають рівний об'єм свіжо-приготовленого насиченого розчину динатрій триоксотіосульфат-вода(1/5) – $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ і кип'ятять 2-3 хв. до утворення чорного осаду сульфідів. Осад I відфільтровують і фільтрат I, який містить кобальт(II)-, кадмій(II)- і нікол(II)-катіони, залишають (етикетка!) для подальшого аналізу.

Аналіз осаду I. Осад I на фільтрі промивають 2-3 рази холодною дистильованою водою, переносять з фільтром у фарфорову чашку і за нагрівання розчиняють у розчині нітратної(V) кислоти з молярною концентрацією HNO_3 2моль/дм³. Залишок осаду I, що при цьому не розчинився, відокремлюють фільтруванням. На фільтрі чорний осад меркурій(II) сульфід, а у фільтраті купрум(II)-катіон. Фільтрат 2 залишають для аналізу (етикетка!). Осад меркурій(II) сульфід переносять з фільтром у фарфорову чашку і за нагрівання у присутності окисника гідроген пероксиду – H_2O_2 розчиняють у хлоридній – HCl або ацетатній – CH_3COOH кислоті.

Розчин охолоджують, відфільтровують від паперу чи можливих забруднень (сірки) і у фільтраті 3 виявляють присутність меркурій(II)- катіона однією з будь-яких характерних реакцій.

У фільтраті 2 виявляють купрум(II)- катіон за допомогою однієї з характерних реакцій.

Фільтрат I ділять на три частини. У першій частині відкривають кобальт(II)-катіон, додаючи кристалики амоній тіоціанату – NH_4SCN і доступний органічний неелектроліт (наприклад, аміловий спирт, суміш ефіру та амілового спирту тощо). У другій частині виявляють присутність нікол(II)-катіона в амоніачно – лужному середовищі за допомогою диметилглюксиму. У третій – виявляють кадмій – катіон краплинною реакцією з калій тетрайодобісмутатом(III) – $K[BiI_4]$.

Другий варіант

Провівши попередні дослідження на присутність окремих катіонів шостої групи, до половини решти досліджуваного розчину додають концентрованого $NH_3 \cdot H_2O$ і близько 2 см³ розчину амоній хлориду – NH_4Cl до повного розчинення осаду. До половини розчину амоніачних комплексів катіонів шостої аналітичної групи доливають близько 3-4 см³ лужного розчину натрій тетрагідроксостанату(II). У осад випадає ртуть. Перевіряють на повноту відновлення меркурій(II)-катіона. Осад ртуті відфільтровують. Фільтрат підкислюють сульфатною кислотою до кислої реакції. В окремій порції кислого розчину суміші катіонів шостої групи виявляють кадмій(2+)-іон краплинним методом. Решту катіонів не виявляють, оскільки про їх присутність відомо з попередніх досліджень.

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів четвертої – шостої аналітичних груп №9

Систематичний хід аналізу суміші катіонів четвертої-шостої аналітичних груп

1. Попередні (візуальні) дослідження

а) Розглядають забарвлення досліджуваного розчину, на основі чого

роблять орієнтовний висновок про присутність хром(III)-, ферум(III)-, купрум(II)-, кобальт(II)- і нікол(II)-катіонів.

б) Універсальним індикатором визначають рН досліджуваного розчину.

Якщо середовище кисле, то можлива присутність станум(II)-, стибій(III)- і (V)- та ферум(III)-катіонів. У розчині з близьким до нейтрального середовищем і при відсутності осаду в ньому ці катіони відсутні.

в) В окремих пробах досліджуваного розчину орієнтовно виявляють присутність Cu^{2+} -, Hg^{2+} -, Co^{2+} -, Bi^{3+} -, Mn^{2+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Sn^{2+} -, Cr^{3+} -, Ni^{2+} -іонів.

2. Відокремлення катіонів четвертої аналітичної групи

Якщо досліджуваний розчин з осадом, його перемішують і до половини додають нітратну(V) кислоту до повного розчинення осаду. До цієї ж частини досліджуваного розчину додають надлишок луку до сильнолужного середовища (за індикатором), 7-8 крапель гідроген пероксиду, перемішують і нагрівають до повного видалення надлишку гідроген пероксиду (Якщо після припинення нагрівання пухирці диоксигену не виділяються, то надлишок гідроген пероксиду видалений). При цьому катіони четвертої групи будуть у розчині, а п'ятої і шостої – в осаді. Осад відфільтровують. На фільтрі осад 1 гідроксидів катіонів п'ятої і шостої груп, у фільтраті 1 гідроксокомплекс цинк-(II)алюміній(III)- і станум(IV)-катіонів та хромат (VI)-іон. Фільтрат 1 (етикетка!) залишають для подальшого аналізу.

3. Відокремлення катіонів п'ятої аналітичної групи

Осад 1 катіонів п'ятої і шостої аналітичних груп обробляють на фільтрі міцним розчином амоніаку. При цьому гідроксиди катіонів шостої аналітичної групи розчиняються і переходять у фільтрат 2. Осад 2 гідроксидів катіонів п'ятої групи $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, та MnO_2 залишається на фільтрі. У фільтраті 2 розчин суміші катіонів шостої групи у вигляді амоніачних комплексів. Розчин суміші катіонів шостої аналітичної групи (етикетка!) залишають для подальшого аналізу.

4. Аналіз суміші катіонів п'ятої аналітичної групи

Осад 2 на фільтрі обробляють насиченим розчином амоній хлориду і в фільтраті виявляють $\text{Mg}(\text{II})$ - катіон характерними реакціями. Осад на фільтрі, що не розчинився в амоній хлориді, розчиняють у розчині нітратної(V) кислоти з молярною концентрацією речовини HNO_3 2 моль/дм³. При цьому розчиняються $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ і переходять у фільтрат у вигляді Fe^{3+} - і Bi^{3+} -іонів, які виявляють характерними реакціями. Осад на лійці промивають холодною водою, розчиняють у концентрованій хлоридній кислоті і досліджують присутність манган(IV) за виділенням дихлору при взаємодії осаду з концентрованою хлоридною кислотою та присутність стибій(V)-катіона за виділенням вільного дійоду в реакції одержаного розчину з калій йодидом.

5. Аналіз суміші катіонів четвертої аналітичної групи

До фільтрату 1 (суміш катіонів четвертої групи) додають розчинів хлоридної кислоти (до рН 3-4 за індикатором) і натрій карбонату до утворення алюміній(III) і станум(IV) гідроксидів та основної (гідроксидо-) солі Цинку. Осад відфільтровують. На фільтрі суміш осадів алюміній і станум(IV)

гідроксидів і дицинк дигідроксид карбонату, у фільтраті – хромат(VI)-іон. Фільтрат (етикетка!) (містить хромат(VI)(2-)- іон) відставляють для подальшого аналізу. Осад на лійці розчиняють у 2М розчині хлоридної кислоти, одержаний фільтрат ділять на три частини і в кожній частині дробним методом відкривають алюміній-, станум(IV)- і цинк-катіони, створивши для цього необхідні умови.

6. Аналіз фільтрату

У фільтраті відкривають хромат(VI)- іон у вигляді хром(VI) монооксид дипероксиду – CrO_5 .

7. Аналіз суміші катіонів шостої аналітичної групи

Амоніачний розчин суміші катіонів шостої групи (фільтрат 2) нейтралізують розчином хлоридної і сульфатної(VI) кислот до кислої реакції (за індикатором). До половини цього розчину додають рівний об'єм свіжоприготовленого насиченого розчину динатрій триоксотіосульфату і кип'ятять близько 3 хв. При цьому купрум(II)- і меркурій(II)- катіони випадають у осад у вигляді чорних сульфідів. У розчині залишаються кадмій(II)-, кобальт(II)- і нікол(II)-катіони. Осад відокремлюють фільтруванням. Фільтрат (етикетка!) катіонів шостої аналітичної групи залишають для подальшого аналізу.

8. Аналіз осаду на фільтрі

Осад на фільтрі аналізують за схемою аналізу катіонів шостої аналітичної групи, зокрема купрум(II) і меркурій(II) сульфідів.

9. Аналіз фільтрату

Фільтрат катіонів шостої аналітичної групи ділять на три частини і дробним методом виявляють у кожній частині розчину Cd^{2+} -, Co^{2+} – і Ni^{2+} -іони.

Завдання для самостійної роботи на виявлення катіонів IV–VI аналітичних груп в суміші

Варіант № 1

У розчині присутні йони Al^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони. виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 2

У розчині присутні йони Cr^{3+} , Sb^{3+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони. виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 3

У розчині присутні йони Zn^{2+} , Sb^{5+} , Ni^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони. виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 4

У розчині присутні йони Sn^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 5

У розчині присутні йони Sn^{4+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 6

У розчині присутні йони Sn^{4+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 7

У розчині присутні йони Sn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 8

У розчині присутні йони Al^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 9

У розчині присутні йони Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 10

У розчині присутні йони Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 11

У розчині присутні йони Zn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 12

У розчині присутні йони Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 13

У розчині присутні йони Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 14

У розчині присутні йони Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 15

У розчині присутні йони As^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 16

У розчині присутні йони Al^{3+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Контрольна експериментальна задача на виявлення катіонів першої – шостої аналітичних груп №10

Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої – шостої аналітичних груп за кислотно-лужною системою аналізу

Варіант 1. Досліджуваний розчин без осаду

Попередні візуальні дослідження

1. За забарвленням досліджуваного розчину роблять висновок про присутність Cr^{3+} -, Fe^{3+} -, Cu^{2+} -, Co^{2+} - і Ni^{2+} -катіонів.

2. Якщо розчин не містить у собі чорного або темно-сірого осаду, то відсутні бісмут(III)-, меркурій(II)- і димеркурій (I)- катіони у присутності станум(II)-катіона.

Попередні дослідження на присутність катіонів окремих аналітичних груп (краплинним методом)

1. До досліджуваного розчину додають 2М розчин хлоридної кислоти. Якщо осад не випадає, то відсутні катіони другої аналітичної групи.

2. До досліджуваного розчину додають 1М розчин сульфатної(VI) кислоти. Якщо осад не випадає, то відсутні катіони третьої аналітичної групи.

Виявлення присутності окремих катіонів у досліджуваному розчині (краплинним методом):

1. NH_4^+ - катіона дією гідроксид-іоном;
2. Hg_2^{2+} - і Hg^{2+} - катіонів за допомогою мідної пластинки;
3. Sn^{2+} - катіона дією бісмут(III)- катіона в лужному середовищі;
4. Cu^{2+} -катіона дією надлишком $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
5. Mn^{2+} -катіона окисненням до мангану(VII);
6. Fe^{3+} -катіона дією тіоціанат – іона;
7. Co^{2+} -катіона дією кристалічного амоній тіоціанату;
8. Ni^{2+} - катіона дією диметилгліоксиму в амоніачно – лужному середовищі.

Варіант 2. Досліджуваний розчин з осадом

Попередні міркування про можливий склад осаду:

- 1) хлориди катіонів другої аналітичної групи;
- 2) сульфати катіонів третьої і другої аналітичних груп;
- 3) продукти гідролізу бісмут(III)- і станум(II)-катіонів.

Відокремлення та виявлення катіонів осаду Досліджуваний розчин перемішують, до половини його (з осадом) додають небагато 2М розчину нітратної(V) кислоти і нагрівають до кипіння. При цьому продукти гідролізу бісмут(III)- і станум(II)-катіонів розчиняються, а хлориди і сульфати залишаються в осаді. Осад відфільтровують і окремо аналізують осад 1 і фільтрат 1 (етикетка!).

Аналіз осаду 1

В осаді можуть бути лише хлориди другої аналітичної групи або лише сульфати катіонів третьої і другої аналітичних груп.

Аналіз хлоридів ведуть за схемою систематичного ходу аналізу катіонів другої аналітичної групи.

Аналіз сульфатів у відсутності хлоридів

Осад може містити барій, кальцій, плумбум(II), аргентум(I) і димеркурій(I) сульфати.

Виявлення та відокремлення аргентум(I)- катіона

Осад обробляють окропом. При цьому у розчин перейде аргентум(I)-катіон. Розчин фільтрують і у фільтраті 1 виявляють Ag^+ - катіон калій йодидом і дикалій хроматом(VI). Осад 1 решти катіонів обробляють сумішшю амоній ацетату ($w(\%)(CH_3COONH_4) = 30$) і 2М розчину амоній гідроксиду. При цьому у розчин переходить плумбум(II)-катіон, а від присутності димеркурій(2+)- катіона осад чорніє. Осад 2 відфільтровують і в фільтраті 2 виявляють плумбум(II)- катіон йодид-іоном. Якщо присутній Hg_2^{2+} -іон, то на осад 2 сульфатів діють концентрованою нітратною(V) кислотою за нагрівання на водяній бані. При цьому у розчині буде Hg_2^{2+} -катіон, а в осаді сульфати третьої групи. Осад відфільтровують.- У фільтраті 3 виявляють меркурій(II)- катіон характерною реакцією (наприклад, з калій йодидом, мідною пластинкою тощо).

Осад 3 сульфатів третьої групи переводять у карбонати, карбонати в ацетати і аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів третьої аналітичної групи.

Проте осад 3 $BaSO_4$ і $CaSO_4$ можна обробити концентрованим розчином амоній сульфату. При цьому $CaSO_4$ розчиняється і Ca^{2+} -катіон переходить у розчин, а $BaSO_4$ залишається в осаді. Осад 4 відфільтровують і у фільтраті 4 виявляють Ca^{2+} - катіон будь-якою характерною реакцією (наприклад, з оксалат-іоном тощо).

Аналіз суміші хлоридів і сульфатів при спільній їх присутності

Досліджувана суміш може містити такі сполуки: $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $BaSO_4$, $CaSO_4$ і $PbSO_4$.

1. Відокремлення плумбум(II)-катіона.

На суміш діють розчином амоній ацетату з масовою часткою речовини 30%. При цьому у розчин переходить $PbSO_4$. Осад ($AgCl$, Hg_2Cl_2 , $BaSO_4$, і $CaSO_4$) відфільтровують і в фільтраті 1 виявляють плумбум(II)-катіон дією калій йодиду.

2. Відокремлення та виявлення аргентум(I)- катіона

На осад 1 ($AgCl$, Hg_2Cl_2 , $BaSO_4$ і $CaSO_4$) діють концентрованим розчином амоній гідроксиду. При цьому $AgCl$ розчиняється в $NH_3 \cdot H_2O$ і переходить у розчин у вигляді $[Ag(NH_4OH)_2]Cl$, а в осаді 2 залишаються $BaSO_4$, $CaSO_4$ і чорний осад ртуті з амідосполукою NH_2HgCl . Якщо чорний осад відсутній, то в осаді не було Hg_2Cl_2 .

Осад 2 відфільтровують, фільтрат 2 підкислюють нітратною(V) кислотою і спостерігають утворення білого осаду $AgCl$ або Ag^+ - катіон виявляють дією калій йодиду.

3. Виявлення меркурій(II)- катіона

На осад діють невеликим об'ємом концентрованої нітратною) кислоти. При цьому у розчин переходить меркурій(II)-катіон. Розчин фільтрують і дробним методом у фільтраті 3 виявляють меркурій(II)-катіон.

Осад 3 містить сульфати третьої аналітичної групи.

4. Відокремлення та відкриття барій – і кальцій – катіонів із суміші їх сульфатів ведуть так, як при аналізі сульфатів.

Аналіз розчину суміші катіонів першої-шостої аналітичних груп

1. Виявлення амоній-катіона

До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж розчину натрій гідроксиду, нагрівають на водяній бані і виявляють амоніак (органолептично – за запахом або за зміною забарвлення вологого червоного лакмусового папірця).

2. Відокремлення та виявлення катіонів другої аналітичної групи

До 2-3 крапель досліджуваного розчину добавляють стільки ж 2М розчину хлоридної кислоти. Утворення осаду підтверджує присутність катіонів другої групи. Якщо катіони другої групи присутні, то до половини досліджуваного розчину додають рівний об'єм 2М розчину хлоридної кислоти і трохи ацетону або етанолу. Перевіряють на повноту осадження. Осад хлоридів відфільтровують. На фільтрі осад 1 хлоридів катіонів другої аналітичної групи, у фільтраті 1 (етикетка!) катіони першої, третьої, четвертої, п'ятої і шостої аналітичних груп.

Осад 1 на фільтрі промивають два-три рази холодною дистильованою водою, підкисленою хлоридною кислотою, і промивні води не досліджують. Промитий осад хлоридів другої аналітичної групи аналізують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів цієї групи.

3. Відокремлення та виявлення катіонів третьої аналітичної групи

Фільтрат 1 нагрівають до 40-50 °С. У окремій пробірці нагрівають рівний об'єм сульфатної(VI) кислоти (1:4). До кількох крапель нагрітого фільтрату додають стільки ж підігрітої сульфатної кислоти. Утворення осаду засвідчує присутність катіонів третьої групи. Якщо катіони третьої аналітичної групи присутні, то до всього нагрітого фільтрату 1 додають підігріту сульфатну кислоту. Для кращої кристалізації сульфатів утворений осад залишають стояти 10-15 хв. Перевіряють на повноту осадження. Осад 2 сульфатів третьої групи відокремлюють фільтруванням. Фільтрат 2 (етикетка!), що містить катіони першої, четвертої, п'ятої і шостої аналітичних груп, залишають для подальшого аналізу.

Осад 2 на фільтрі промивають 2-3 рази невеликими аліквотами холодної дистильованої води і промивну воду виливають у банку для відходів, а осад з фільтром переносять у фарфорову чашку. До осаду у фарфоровій чашці додають 6-8 см³ насиченого розчину натрій карбонату, добре перемішують, фільтр виймають і вміст чашки кип'ятять протягом 3-5 хв. Маточний розчин від осаду зливають у окрему пробірку, а до осаду, що залишився у фарфоровій чашці, доливають такий же об'єм розчину натрій карбонату і знову кип'ятять. Маточний розчин і після цього кип'ятіння зливають у ту ж саму пробірку. Такі операції проводять 3-4 рази. Після такої обробки осаду сульфатів насиченим розчином натрій карбонату сульфати третьої групи практично повністю

переходять у карбонати. Утворені карбонати відфільтровують, промивають 2-3 рази холодною дистильованою водою, переносять з фільтром у фарфорову чашку і додають 2М розчину ацетатної кислоти до повного розчинення карбонатів. Якщо є домішки і сліди паперу, то розчин фільтрують. Одержують фільтрат 3 – розчин барій- і кальцій-катіонів.

В окремій пробі фільтрату 3 виявляють барій-катіон, діючи дикалій або динатрій хроматом(VI). Якщо барій-катіон присутній, то осаджують його повністю з усього фільтрату 3, перевіривши на повноту осадження. Осад 3 барій хромату(VI) відфільтровують і в фільтраті 4 виявляють присутність кальцій-катіона диамоній оксалатом.

4. Відокремлення та виявлення калій – і натрій – катіонів

Фільтрат 2 (містить катіони першої, четвертої, п'ятої і шостої аналітичних груп) ділять на дві частини. В одній частині виявляють катіони першої групи, а другу (етикетка !) – залишають для подальшого аналізу.

Половину фільтрату 2 ділять на дві частини. В одній частині виявляють K^+ -катіон, а в іншій – Na^+ - катіон. Для цього до першої частини доливають надлишок розчину натрій карбонату до повного осадження катіонів важких металів, а до другої частини – надлишок калій карбонату до повного осадження катіонів важких металів. Утворені осади важких металів у обох випадках відфільтровують і викидають у банку для відходів, а фільтрати 5 і 6 випарюють і, якщо був виявлений амоній-іон, прожарюють на пісковий бані до повного видалення амоній – катіона. Чашки охолоджують і осади 5 і 6, що залишилися в чашках після прожарювання, розчиняють у невеликих об'ємах води (до 1 см³). Якщо розчин містить домішки, то їх відокремлюють фільтруванням і в фільтратах 7 і 8, створивши необхідні умови, виявляють калій – катіон (фільтрат 7) і натрій – катіон (фільтрат 8) характерними реакціями K^+ - і Na^+ -іонів.

5. Відокремлення та виявлення катіонів четвертої аналітичної групи

З метою концентрування розчину катіонів четвертої, п'ятої і шостої аналітичних груп другу половину фільтрату 2 випарюють на водяній бані до половини, доливають надлишок розчину лугу, 5-7 крапель розчину гідроген пероксиду ($w(\%)(H_2O_2) = 3$), перемішують скляною паличкою і нагрівають на водяній бані до повного видалення надлишку гідроген пероксиду. При цьому катіони четвертої групи утворюють розчинні гідроксокомплекси ($[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$) та хромат(VI)(2-)-іони, а катіони п'ятої і шостої аналітичних груп залишаються в осаді у вигляді гідроксидів, за винятком $Mn(IV)$, який утворює сполуку манган(IV) оксид – MnO_2 . Осад відокремлюють фільтруванням. Фільтрат 9 містить катіони четвертої групи, а на фільтрі осад 9 катіонів п'ятої і шостої аналітичних груп. Фільтрат 9 (етикетка!) залишають для подальшого аналізу.

6. Відокремлення та виявлення катіонів п'ятої аналітичної групи

Осад 9, що містить катіони п'ятої і шостої аналітичних груп, промивають на фільтрі 2-3 рази холодною дистильованою водою (промивну воду виливають у банку для відходів), переносять з фільтром у фарфорову чашку і обробляють міцним розчином амоніаку. Нерозчинну частину відфільтровують. На фільтрі

буде осад 10 катіонів п'ятої групи, у фільтраті 10 (етикетка!) – розчин катіонів шостої аналітичної групи. Суміш катіонів шостої групи (фільтрат 10, етикетка!) відставляють для подальшого аналізу.

Осад 10 на фільтрі обробляють насиченим розчином амоній хлориду. Магній дигідроксид розчиняється і магній(2+) – катіон переходить у фільтрат 11, а в осаді 10 залишаються $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ і MnO_2 . У фільтраті 11 виявляють Mg^{2+} - катіон характерними реакціями (наприклад, дією 8-оксихіноліну тощо).

Осад 10 на фільтрі розчиняють у 2М розчині нітратної(V) кислоти. При цьому $Fe(OH)_3$ і $Bi(OH)_3$ розчиняються, а MnO_2 залишається в осаді. В одержаному фільтраті 12 виявляють ферум(III)- і бісмут(III) – катіони характерними реакціями. Осад 10 MnO_2 , промивають водою і досліджують його на присутність сполук мангану(IV).

7. Виявлення катіонів четвертої аналітичної групи

Фільтрат 9, що містить гідроксокомплекси катіонів четвертої аналітичної групи і хромат(VI) – іон аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів четвертої аналітичної групи.

8. Виявлення катіонів шостої аналітичної групи

Фільтрат 10, що містить катіони шостої аналітичної групи у вигляді амоніачних комплексних сполук, аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів шостої аналітичної групи.

Завдання для самостійної роботи на виявлення катіонів I–VI аналітичних груп в суміші

Варіант № 1

У розчині присутні йони Na^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 2

У розчині присутні йони K^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 3

У розчині присутні йони NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{5+} , Ni^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 4

У розчині присутні йони Na^+ , Hg_2^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 5

У розчині присутні йони K^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{4+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 6

У розчині присутні йони NH_4^+ , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як

виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 7

У розчині присутні йони K^+ , Hg_2^{2+} , Ca^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 8

У розчині присутні йони Na^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 9

У розчині присутні йони NH_4^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 10

У розчині присутні йони Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 11

У розчині присутні йони Na^+ , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 12

У розчині присутні йони NH_4^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 13

У розчині присутні йони NH_4^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 14

У розчині присутні йони K^+ , Ag^+ , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 15

У розчині присутні йони K^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , As^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Варіант № 16

У розчині присутні йони Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} . Запропонуйте, як виявити ці йони, виконуючи систематичний хід аналізу. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

АНІОНИ

Будь-який електроліт складається, окрім катіонів, з аніонів. Тому аналіз солей, кислот, природних вод і промислових розчинів буде неповним без визначення аніонів.

1. Класифікація за розчинністю солей Барію та Аргентуму.

Аніони, як це видно з наступної таблиці 7, розбиваються на три аналітичні групи. До першої відносяться ті аніони, барієві солі яких погано розчинні. До другої групи аніонів належать ті, які з катіоном Ag^+ утворюють осад, до третьої - решта аніонів.

Таблиця 7

Класифікація аніонів за розчинністю солей Барію та Аргентуму

Аналітичні групи аніонів		
I	II	III
SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
CO_3^{2-}	Br^-	CH_3COO^-
SiO_3^{2-}	I^-	NO_2^-
PO_4^{3-}	S^{2-}	
BO_2^-		
Групові реактиви		
BaCl_2 або $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	AgNO_3 (HNO_3)	—

Зрозуміло, що кількість аніонів значно більша, ніж наведено в таблиці. Просто в даному курсі вивчаються найбільш поширені з них.

2. Класифікація за окисно-відновними властивостями

Аніони часто ділять на групи залежно від того, як вони поведуться в реакціях з окисниками та відновниками. Це важливо для попередніх випробувань суміші.

Аніони-окисники: NO_3^- , NO_2^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Вони виділяють вільний йод із розчину KI.

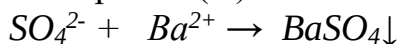
Аніони-відновники: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , SO_3^{2-} . Вони знебарвлюють розчин калій перманганату (KMnO_4) або розчин йоду.

Індеферентні аніони: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} . Вони зазвичай не проявляють виражених окисно-відновних властивостей у розчинах.

Аніони першої аналітичної групи (сульфат-, сульфід-, фосфат-, карбонат- і силікат – аніони)

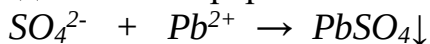
Характерні реакції сульфат – аніона (тетраоксосульфат (2-) аніона)

1. Барій-іон з сульфат-аніоном утворює осад, який практично не розчиняється у 2M розчині нітратної(V) кислоти:



(Дослід виконують на краплинній пластинці.)

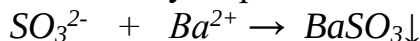
2. Плюмбум(2+)-іон з сульфат-аніоном утворює білий осад плюмбум(II) сульфату, який розчиняється в концентрованих калій гідроксиді, сульфатній кислоті, амоній ацетаті та діамоній тартраті:



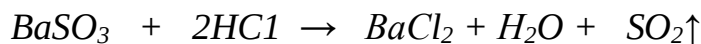
(Дослід виконують у пробірці напівмікрометодом.)

Характерні реакції сульфїт-аніона (триоксосульфат (2-)- аніона)

1. Барій-іон з сульфїт-аніоном утворює* білий осад барій сульфїту:

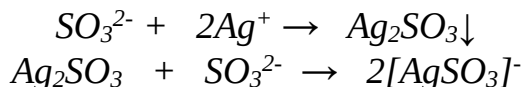


Утворений осад розчиняється у 2M розчинах хлоридної або нітратної(V) кислот з виділенням газуватого сульфур(IV) оксиду, який розпізнають за запахом:

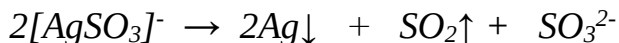


(Дослід виконують у пробірці напівмікрометодом.)

2. Аргентум(I)-іон з сульфїт-аніоном утворює білий осад аргентум сульфїту, який розчиняється у 2M розчині нітратної(V) кислоти, в надлишку натрій сульфїту – Na_2SO_3 :



При кип'ятінні цього розчину осаджується вільне срібло у вигляді чорного металу:

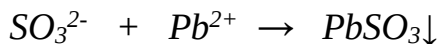


Осад Ag_2SO_3 розчиняється також у розчині амоній гідроксиду з утворенням комплексної сполуки:



(Дослід виконують у пробірці напівмікрометодом.)

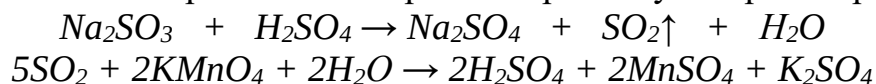
3. Плюмбум (II) – іон з сульфїт-аніоном утворює білий осад плюмбум(II) сульфїту:



Осад розчиняється у 2M розчині нітратної(V) кислоти. (Дослід виконують у пробірці напівмікрометодом.)

4. Розведені мінеральні кислоти за звичайних умов взаємодіють з сульфїт-аніоном з виділенням вільного сульфур (IV) оксиду, який виявляють:
а) за зміною забарвлення розчину калій тетраоксоманганату(VII).

Дослід. У пробірку беруть 1-2 краплі розчин калій тетраоксоманганату (VII) і 1-2 краплі розчину сульфатної кислоти. У другу пробірку поміщають 1 см³ розчину натрій або калій сульфїту, 1-2 см³ розчину сульфатної(VI) кислоти, швидко закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у підкислений розчин калій тетраоксоманганату(VII). Вміст другої пробірки нагрівають і спостерігають знебарвлення розчину в першій пробірці:

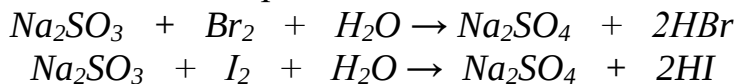


Умови досліду:

- 1) достатня концентрація розчину натрій сульфїту;
- 2) відсутність інших відновників.

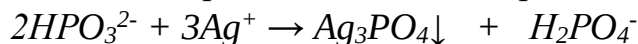
б) За зміною забарвлення бромної чи йодної води (Br_2 , I_2).

Дослід. На краплинну пластинку беруть 1-2 краплі розчину натрій сульфїту, додають 1-2 краплі бромної або йодної води і спостерігають зникнення забарвлення доданої бромної чи йодної води:



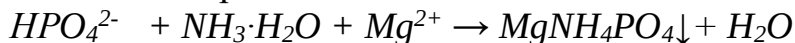
Характерні реакції фосфат-аніона (тетраоксофосфат(3-) – аніона)

1. Аргентум(I)-іон з фосфат-аніоном утворює жовтий оса триаргентум фосфату – Ag_3PO_4 , який легко розчиняється в мінеральних кислотах і амоніаку:



(Дослід виконують у пробірці напівмікрометодом.)

2. Магnezіальна суміш (суміш $MgCl_2 + NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$) з фосфат-аніоном утворює білий кристалічний осад амоній магній фосфату – $MgNH_4PO_4$, який розчиняється в мінеральних кислотах:



Важливою умовою реакції є послідовність додавання розчинів реактивів.

Дослід. До 2 крапель розчину магній дихлориду додають краплями розчин амоніаку до утворення білого осаду, який розчиняють, доливаючи розчин амоній хлориду, а потім додають кілька крапель розчину динатрій гідрогенфосфату – Na_2HPO_4 .

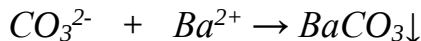
3. Плюмбум(II)-катіон з фосфат-аніоном утворює білий осад триплюмбум дїфосфату(V), майже нерозчинного в ацетатній кислоті:



(Дослід виконують у пробірці напівмікрометодом.)

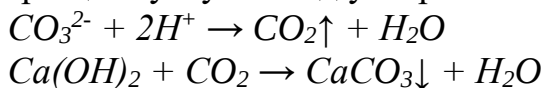
Характерні реакції карбонат-аніона (триоксокарбонат (2-)–аніона)

1. Барій-катіон з карбонат-аніоном утворює білий осад барій карбонату – $BaCO_3$, який розчиняється в мінеральних та в ацетатній кислотах, за винятком сульфатної(VI) кислоти:



(Дослід виконують у пробірці напівмікрометодом.)

2. Розведені мінеральні кислоти розкладають карбонати за звичайних умов з виділенням карбон(IV) оксиду, який виявляють за допомогою вапняної чи баритової води. Вода при цьому мутніє від утвореного осаду карбонату:



Дослід. У пробірку наливають близько 1 см³ вапняної або баритової води. У другу пробірку беруть 1 см³ розчину натрій карбонату, додають 1-2 см³ 2M розчину хлоридної кислоти, швидко закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у пробірку з вапняною водою. Вміст другої пробірки обережно нагрівають і спостерігають, помутніння вмісту в першій пробірці. Якщо пропускають надлишок карбон(IV) оксиду, то утворені нерозчинні у воді карбонати переходять у розчинні у воді гідрогенкарбонати:



Після кип'ятіння такого розчину знову випадає білий осад кальцій карбонату. Концентрована сульфатна(VI) кислота реагує з карбонатами також, але значно енергійніше.

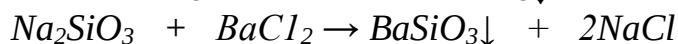
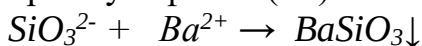
Виявлення карбонат-аніона у присутності сульфід-аніона

Сульфід-аніон заважає виявленню карбонат-аніона дією мінеральних кислот, оскільки сульфур (IV) оксид, що виділяється при дії кислот, реагує з вапняною водою з утворенням осаду кальцій сульфід. Тому при виявленні карбонат-аніона сульфід-аніон окиснюють до сульфат-аніона. Для цього до розчину суміші аніонів додають 4-6 крапель розчину гідроген пероксиду – H_2O_2 , який окиснює сульфід-аніон до сульфат-аніона, а потім відкривають карбонат-аніон.

(Дослід виконують пробірковим методом.)

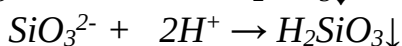
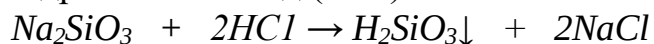
Характерні реакції силікат-аніона (триоксосилікат(2-)-аніона)

1. Барій-катион з силікат-аніоном утворює білий осад барій силікату, який розчиняється в кислотах, крім сульфатної(VI):



(Дослід виконують на краплинній пластинці.)

2. Розведені мінеральні кислоти витискують з концентрованих розчинів натрій силікату білий драглистий осад (гель) силікатної кислоти:



На повітрі осад утворюється повільно, тому розчин трохи підігрівують.

(Дослід виконують пробірковим напівмікрометодом.)

Контрольна експериментальна задача на виявлення аніонів першої аналітичної групи №11

Аналіз суміші аніонів першої аналітичної групи

Попередні дослідження

1. Перевіряють наявність аніонів першої аналітичної групи

Для цього до 2-3 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж розчину барій дихлориду і спостерігають утворення осаду, що свідчить про присутність у розчині аніонів першої групи.

2. Універсальним індикатором визначають реакцію досліджуваного розчину і за значенням величини рН роблять висновок про можливий якісний склад суміші аніонів. Якщо реакція розчину кисла і немає осаду, то відсутні сульфід-, карбонат- і силікат-аніони. Якщо реакція розчину лужна, то можлива присутність цих аніонів.

Виявлення окремих аніонів дробним методом

1. SiO_3^{2-} -аніон

До 2 см³ досліджуваного розчину додають кілька крапель $NH_3 \cdot H_2O$, трохи кристалічного амоній хлориду, перемішують і нагрівають суміш. Утворення білого осаду підтверджує присутність у розчині силікат-аніона. Осад

відфільтровують і в фільтраті 1 виявляють фосфат(V)- та сульфат(VI)-аніони.

2. PO_4^{3-} -аніон

До частини фільтрату 1 додають рівний об'єм розчину магній дихлориду. Утворення білого кристалічного осаду засвідчує присутність у суміші фосфат-аніона.

Інший спосіб виявлення PO_4^{3-} -аніона

У пробірку поміщають по 5-6 крапель розчину діамоній молібдату(VI), концентрованої нітратної(V) кислоти і трохи підігрівають. До нагрітої суміші додають кілька крапель фільтрату 1 і підігрівають. У присутності фосфат-аніона з'являється жовтий осад (Якщо силікат-аніон відсутній, то до діамоній молібдату(VI) додають досліджуваній розчин).

3. SO_4^{2-} -аніон

До 8-10 крапель фільтрату 1 додають кілька крапель розчину барій дихлориду і 2M розчину хлоридної кислоти за індикатором. Утворення білого осаду доказує присутність сульфат-аніона.

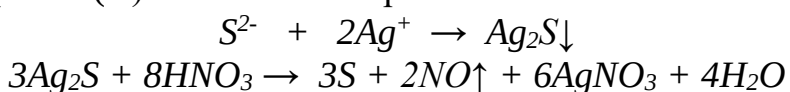
4. SO_3^{2-} -аніон

У пробірку беруть 1-2 см³ досліджуваного розчину, підкислюють 1M розчином сульфатної(VI) кислоти і швидко закривають пробкою з газовідвідною трубкою, яку занурюють у підкислений розчин калій

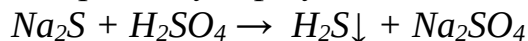
Аніони другої аналітичної групи (сульфід-, хлорид-, бромід- і йодид-аніони)

Характерні реакції сульфід-аніона

1. Аргентум (I)- катіон з сульфід-аніоном утворює чорний осад, що не розчиняється в холодній нітратній(V) кислоті і в амоніаку, але розчиняється у 2M розчині нітратної(V) кислоти за нагрівання:

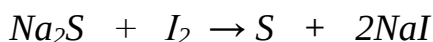


2. Розведені кислоти (приклад: H_2SO_4 , HCl) взаємодіють з метал сульфідами з виділенням гідроген сульфіду:



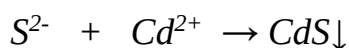
Гідроген сульфід легко виявляють за запахом, за чорними осадами плюмбум(II) сульфід – PbS , ферум(II) сульфід – FeS , нікол(II) сульфід – NiS , кобальт(II) сульфід – CoS . Останні утворюються на смужці фільтрувального паперу, змочений сіллю відповідного металу і піднесений до отвору пробірки.

3. Окисники (наприклад, йодна вода, хлорна вода, бромна вода, калій тетраоксоманганат(VII), дикалій хромат(VI)) окиснюють сульфід-аніон до вільної сірки:



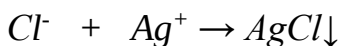
Зникнення забарвлення окисника, поява вільної сірки є зовнішніми ознаками реакції, або зовнішнім ефектом реакції, або аналітичним сигналом реакції.

4. Кадмій-іон з сульфід-аніоном утворює жовтий осад кадмій сульфід – CdS :



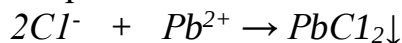
Характерні реакції хлорид-аніона

1. Аргентум(I)-катіон з хлорид-аніоном утворює осад аргентум(I) хлориду, що не розчиняється у 2М розчині нітратної(V) кислоти, але розчиняється в амоніаку, амоній карбонаті, калій ціаніді, динатрій триоксотіосульфаті та в концентрованій хлоридній кислоті:



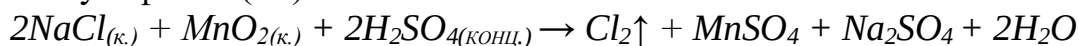
(Реакцію виконують пробірковим методом.)

2. Плюмбум(II)-катіон з хлорид-аніоном утворює осад плюмбум(II) хлориду, який розчиняється в гарячій воді:



(Реакцію виконують пробірковим методом.)

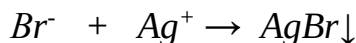
3. Окиснення хлорид-аніона до вільного дихлору при дії різними окисниками (наприклад, манган(IV) оксид, калій тетраоксоманганат(VII), плюмбум(IV) оксид тощо) на кристалічний натрій хлорид у присутності концентрованої сульфатної(VI) кислоти:



Вільний дихлор виявляють за запахом або йодидкrohrмальним папірцем.

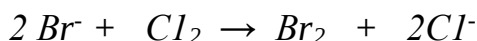
Характерні реакції бромід-аніона

1. Аргентум(I)-катіон з бромід-аніоном утворює жовтуватий осад, який не розчиняється у 2М розчині нітратної(V) кислоти і погано розчиняється в амоніаку:

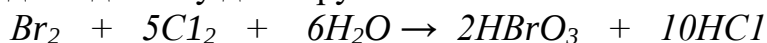


(Реакцію виконують пробірковим методом.)

2. Окиснення бромід-аніона різними окисниками (наприклад, хлорна вода, калій тетраоксоманганат(VII) у середовищі сульфатної(VI) кислоти) до вільного диброму:



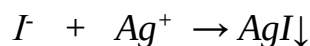
Якщо реакцію виконувати у присутності органічних розчинників, які не змішуються з водою (наприклад, хлороформ, бензен, толуен тощо), то органічний розчинник забарвлюється в коричневий колір, який переходить у жовтуватий при дії надлишку дихлору:



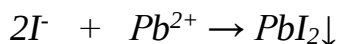
Дослід. До 0.5 см³ розчину калій броміду додають 0.5 см³ 1М розчину сульфатної(VI) кислоти, 0.5 см³ бензену, перемішують і краплями додають хлорну воду, перемішуючи вміст пробірки. Спостерігають коричневе забарвлення шару бензену від розчину диброму в ньому, яке від дії надлишку хлорної води світлішає і переходить у жовте забарвлення.

Характерні реакції йодид-аніона

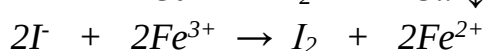
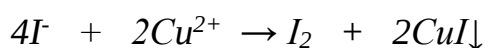
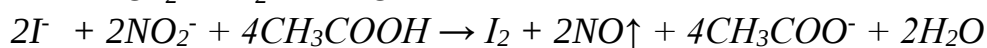
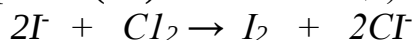
1. Аргентум(I)- катіон з йодид-аніоном утворює жовтий осад аргентум(I) йодиду, який не розчиняється в нітратній(V) кислоті, дуже мало розчиняється в амоніаку, легко розчиняється в калій ціаніді – KCN і Динатрій триоксотіо - сульфаті – Na₂S₂O₃.



2.Пліомбум(II)- катіон з йодид-аніоном утворює жовтий осад пліомбум(II) йодиду, розчинний у великому об'ємі гарячої води з утворенням прозорого розчину, з якого при охолодженні виділяються пластинки пліомбум(II) йодиду золотисто-жовтого кольору:



3. Окиснення йодид-аніона до вільного дийоду різними окисниками (наприклад, хлорна вода, калій нітрат(III) у кислому середовищі, купрум(II) сульфат, ферум(III) хлорид, калій тетраоксоманганат(VII), манган(IV) оксид у середовищі сульфатної(VI) кислоти тощо):



Реакції окиснення йодид-аніона нітрит-аніоном, купрум(II)- і ферум(III)- катіонами є специфічними для йодид-аніона. Виділений дийод виявляють за забарвленням шару бензену у фіолетовий колір або йодидкрохмальним папірцем.

Контрольна експериментальна задача на виявлення аніонів другої аналітичної групи №12

Аналіз суміші аніонів другої аналітичної групи

1.Попередні дослідження

1. Перевіряють наявність аніонів другої групи

До 2-3 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж крапель розчину аргентум(I) нітрату. Утворення осаду підтверджує наявність у розчині другої аналітичної групи аніонів.

2.Перевіряють реакцію розчину суміші аніонів індикатором і роблять висновок про наявність окремих аніонів у суміші. Якщо реакція розчину кисла, то відсутній сульфід-аніон. У лужному середовищі можлива присутність сульфід-аніона.

3.Виявлення окремих аніонів другої аналітичної групи дробним методом

а) S^{2-} -аніон

1.До 1-2 крапель розчину досліджуваної суміші аніонів додають 1-2 краплі кадмій динітрату. Утворення жовтого осаду вказує на присутність сульфід-аніона.

2.До 3-5 крапель розчину суміші аніонів додають 3-5 крапель розчину динатрій мононітрозилпентаціаноферату – $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (натрій нітропрусида), трохи лугу до слабколужної реакції, перемішують і спостерігають за зміною забарвлення. Поява червоно-фіолетового кольору підтверджує присутність сульфід-аніона.

б) I^- -аніон

1. До 3 крапель досліджуваного розчину додають кілька крапель калій

нітриту, ацетатної кислоти, перемішують і підігрівають. Виділення фіолетової пари дйоду свідчить про присутність йодид-аніона. в) Br^- – і I^- -аніони

1. Якщо сульфід-аніон відсутній, то до 5-8 крапель досліджуваного розчину додають підкислений розчин ферум(III) сульфату і нагрівають на водяній бані до повного видалення виділеного дйоду. Потім сюди додають 0.5 см³ бензену, хлорної води, перемішують і спостерігають забарвлення шару бензену в бурий колір.

2. До 0.5 см³ розчину суміші аніонів додають 0.5 см³ розчину димеркурій динітрату. Якщо суміш містить лише йодид-аніон, то випадає оранжевий осад. Якщо випадає білий осад, то присутній лише бромід-аніон. У присутності йодид- і бромід-аніонів випадає білий осад з оранжевим відтінком.

Аналіз суміші у присутності сульфід-аніона

1. Відокремлення S^{2-} – аніона

До всього досліджуваного розчину суміші аніонів додають $Cd(NO_3)_2$ до повного осадження кадмій сульфід. Перевіряють на повноту осадження. Осад кадмій сульфід відфільтровують і не досліджують. Фільтрат з Cl^- , Br^- і I^- -аніонами і надлишок кадмій динітрату досліджують на присутність галогенід-аніонів.

2. Аналіз суміші галогенід – аніонів

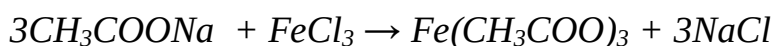
Відокремлення I^- -аніона

До фільтрату додають калій нітрит до повного окиснення йодид-аніона до вільного дйоду. Останній видаляють нагріванням. Після видалення йодид-аніона розчин ділять на дві частини: в одній частині виявляють бромід-аніон окисненням його хлорною водою у присутності бензену. Якщо бромід-аніон присутній, то бензен забарвлюється в бурий колір. У другій частині відкривають хлорид-аніон разом з бромід-аніоном, додаючи аргентум нітрат. Утворений осад відфільтровують і розчиняють у амоній гідроксиді. При цьому розчиняється лише аргентум хлорид, а осад аргентум бромід залишається на фільтрі. Фільтрат підкислюють нітратною(V) кислотою. Утворення осаду підтверджує присутність хлорид-аніона в досліджуваному розчині.

Аніони третьої аналітичної групи (ацетат- (етаноат-), нітрит- і нітрат-аніони)

Характерні реакції ацетат-, або етаноат-аніона

1. Ферум(III)-катіон з ацетат-аніоном утворює розчин темно-червоного кольору:



При розбавлянні водою і нагріванні цього розчину ферум(III) ацетат гідролізує і утворюється червоно-бурий осад комплексної сполуки:



Дослід. У пробірку беруть кілька кристаликів натрій ацетату, додають

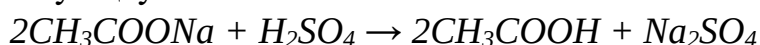
0.5 см³ води і 2-3 краплі розчину ферум(III) хлориду, перемішують і спостерігають появу темно-червоного кольору. При розбавлянні розчину водою у 2-3 рази і нагріванні на водяній бані спостерігають утворення осаду комплексної сполуки.

Умови реакції:

а) відсутність аніонів, які зв'язують ферум(III)- катіон (наприклад, CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} аніони, їх усувають, осаджуючи барій динітратом – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ з нейтрального розчину);

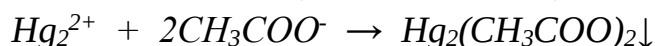
б) відсутність аніонів, які відновлюють ферум(III)- катіон (наприклад, S^{2-} , I^- аніони, заважаючи дію їх усувають, осаджуючи аргентум(I)-катіоном.

2. Концентрована сульфатна(VI) кислота при взаємодії з ацетатами утворює вільну ацетатну кислоту, яка за нагрівання летить і надає розчину специфічного запаху оцту:



Дослід. До 3-5 крапель розчину натрій ацетату додають 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти, обережно нагрівають на водяній бані і виявляють ацетатну (етанову) кислоту за запахом.

3. Димеркурій(I)- катіон осаджує ацетат-аніон у вигляді білого осаду:



Дослід. До 2 крапель розчину натрій ацетату додають 2 краплі розчину димеркурій динітрату і спостерігають зовнішній ефект реакції.

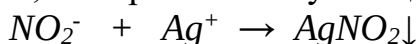
Умови реакції:

а) відсутність надлишку реактиву;

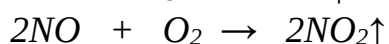
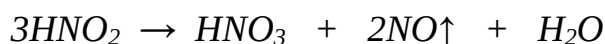
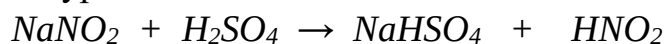
б) димеркурій диацетат розчиняється за нагрівання, а при охолодженні знову викристалізовується осад.

Характерні реакції нітрит-аніона (диоксонітрат(I)- аніона)

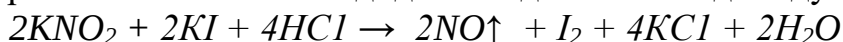
1. Аргентум(I)- катіон з нітрит-аніоном утворює аргентум(I) нітрит у вигляді кристалічних голок, малорозчинних у холодній воді:



2. Концентрована або розведена сульфатна(VI) кислота розкладає всі нітроти з виділенням бурих газів:



3. Нітрит-аніон окиснює йодид-аніон до вільного диіоду:



Дослід. До 2 крапель розчину калій йодиду додають 2-4 краплі розчинів KNO_2 і HCl , перемішують і спостерігають виділення вільного диіоду та бурого газу нітроген(IV) оксиду, який утворюється при окисненні нітроген(II) оксиду діоксигеном повітря. Окиснення йодид-аніона нітрит-аніоном є реакцією нітрит-аніона, яка має загальне використання.

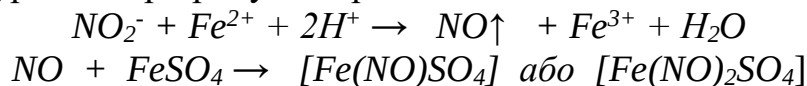
4. Дифеніламін – $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$, розчинений у концентрованій сульфатній кислоті, забарвлюється нітритною кислотою в інтенсивно синій колір.

Дослід. На скляну пластинку беруть краплю досліджуваного розчину нітриту і додають 1-2 краплі розчину дифеніламіну. Розчин забарвлюється в інтенсивно синій колір.

Аналогічно реагує і нітратна(V) кислота та інші окисники.

Отже, вони заважають відкривати нітрит-аніон дифеніламіном.

5. Ферум(II)-катион відновлює нітрит-аніон у слабкокислому розчині до нітроген монооксиду, який з надлишком реактиву утворює інтенсивно забарвлені в бурий колір продукти приєднання:

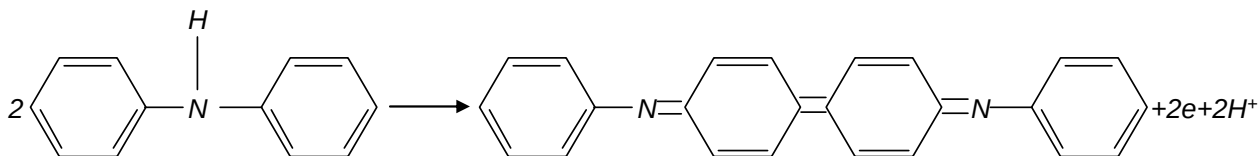


Дослід. До 1 см³ злегка підкисленого (сульфатною, ацетатною чи тартратною кислотою) концентрованого розчину ферум(II) сульфату обережно по стінках пробірки доливають досліджуваний розчин нітриту так, щоб рідини не перемішувалися. На межі доторкання обох рідин з'являється кільце темно-бурого кольору.

Нітратна(V) кислота дає цю реакцію лише у присутності концентрованої сульфатної(VI) кислоти.

Характерні реакції нітрат-аніона (триоксонітрат(I-)-іона)

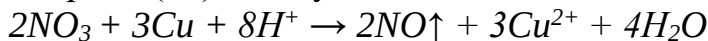
1. Дифеніламін з нітрат-аніоном утворює інтенсивно синє забарвлення аналогічно нітрит-аніону (HNO_3 у кислому середовищі окиснює дифеніламін, що супроводжується появою інтенсивно синього кольору):



Умови реакції:

- а) відсутність окисників (наприклад, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Fe^{3+});
- б) відсутність відновників (наприклад, I^- , SO_3^{2-} , S^{2-});
- в) відсутність нітрит-аніона.

2. Металічна мідь у присутності концентрованої сульфатної(VI) кислоти відновлює нітрат-аніон до нітроген монооксиду, який окиснюється діоксигеном повітря до нітроген(IV) оксиду:

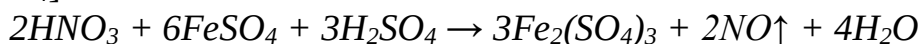


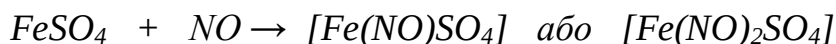
Дослід: У пробірку беруть ошурки металічної міді, додають 0.5 см³ розчину калій нітрату – KNO_3 і 0.5-1 см³ концентрованої сульфатної кислоти – H_2SO_4 . Вміст пробірки нагрівають і на білому фоні спостерігають виділення безбарвного газу (NO), який потім буріє (NO_2).

Умови досліду:

- а) ошурки міді обезжирені і чисті; б) відсутність нітрит-аніона.

3. Ферум(II) сульфат – FeSO_4 з нітрат-аніоном у концентрованій сульфатній(VI) кислоті утворює координаційну сполуку бурого кольору $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SO}_4]$:

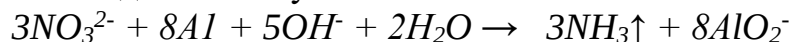




Дослід: На краплинну пластинку поміщають краплю досліджуваного розчину NO_3^{2-} -аніона, вносять невеликий кристалик FeSO_4 і додають краплю концентрованої H_2SO_4 . Спостерігають утворення бурого кільця навколо кристалика FeSO_4 . Умови дослідів:

- а) відсутність I^- і Br^- -аніонів, які дають аналогічні бурі кільця;
- б) відсутність CrO_4^{2-} -, MnO_4^- -, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - і SO_3^{2-} -аніонів;
- в) відсутність NO_2^- -аніона, який дає цю ж саму реакцію.

4. Металічний алюміній або цинк у сильнолужному розчині відновлює нітрат-аніон до амоніаку:



Дослід. У пробірку вносять 5 крапель розчину калій нітрату(V), 6 крапель 6М розчину калій гідроксиду, шматочок алюмінію, закривають пробірку шматочком вологого лакмусового папірця і нагрівають вміст пробірки на водяній бані. Спостерігають посиніння індикатора.

Умови дослідів: а) відсутність нітрит-аніону.

Контрольна експериментальна задача на виявлення аніонів третьої аналітичної групи №13

Аналіз суміші аніонів третьої аналітичної групи

1. Виявлення нітрит-аніона дією калій йодиду

До 3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі розчину калій йодиду і трохи ацетатної кислоти. Спостерігають виділення вільного дійоду, який виявляють характерними реакціями або за забарвленням.

2. Виявлення нітрат-аніона

Якщо нітрит-аніон присутній, його видаляють. Для цього до досліджуваного розчину додають кристалічний амоній хлорид до повного розчинення його. Одержану суміш переносять у фарфорову чашку і нагрівають до повного відновлення нітрит-аніона та окиснення амоній-іона до вільного динітрогену. (При кип'ятінні періодично доливати теплої дистильованої води, щоб уникнути википання рідини!).

Перевіряють на повноту видалення нітрит-аніона за допомогою реакції з калій йодидом.

Після охолодження чашки осад відфільтровують і в фільтраті визначають нітрат-аніон однією з характерних реакцій.

3. Виявлення ацетат-аніона

До кількох крапель фільтрату додають стільки ж розчину ферум(III) хлориду і нагрівають до кипіння. Утворення червоно-бурої координаційної сполуки вказує на присутність у розчині ацетат-аніона.

Контрольна експериментальна задача
на виявлення аніонів першої, другої і третьої аналітичних груп №14
Аналіз суміші аніонів першої, другої і третьої аналітичних
груп

Попередні дослідження 1. Визначення реакції розчину суміші аніонів лакмусом. Якщо реакція розчину кисла і немає осаду, то відсутні CO_3^{2-} -, SO_3^{2-} -, S^{2-} -, NO_2^- -, CH_3COO^- і SiO_3^{2-} -аніони. Якщо реакція розчину нейтральна або лужна, то можлива присутність цих аніонів.

2. Перевірка наявності груп аніонів

а) До 2-3 крапель досліджуваної суміші додають стільки ж розчину барій дихлориду або барій динітрату. Утворення осаду свідчить про присутність аніонів першої аналітичної групи.

б) До 2-3 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж розчину аргентум(I) нітрату і нітратної(V) кислоти. Поява осаду підтверджує присутність аніонів другої аналітичної групи.

3. Перевірка наявності аніонів-окисників та аніонів-відновників

а) До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають кілька крапель розчину сульфатної(VI) кислоти і 1-2 краплі калій йодиду. Виділення вільного діюду свідчить про наявність у розчині окисника нітрит-аніона.

б) Беруть краплю розчину калій тетраоксоманганату(VII), три краплі розчину сульфатної кислоти і додають краплями досліджуваний розчин до знебарвлення розчину калій тетраоксоманганату(VII). Останнє вказує на присутність у розчині аніонів – відновників: йодид-, нітрит-, сульфід-, сульфід-, бромід.

Виявлення окремих аніонів дробним методом

1. SO_4^{2-} -аніон

До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають 3 краплі 2M розчину нітратної(V) або хлоридної кислоти і стільки ж крапель розчину реактиву барій дихлориду або барій динітрату. Утворення білого дрібнокристалічного осаду і нерозчинність його в сильних кислотах свідчить про присутність сульфат-аніона.

2. SiO_3^{2-} -аніон

До кількох крапель досліджуваного розчину додають стільки ж крапель амоній хлориду, нагрівають до кипіння і спостерігають утворення білого драглистого осаду, що підтверджує присутність силікат-аніона.

3. NO_2^- -аніон

До 3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі розчину калій йодиду і стільки ж ацетатної кислоти, якщо досліджуваний розчин мав нейтральну або лужну реакцію. Утворення вільного діюду підтверджує присутність нітрит-аніона.

4. S^{2-} – аніон

До 1-2 крапель досліджуваного розчину додають краплю розчину кадмій динітрату. Утворення жовтого осаду засвідчує присутність сульфід-аніона.

5. SO_3^{2-} -аніон

а) При відсутності сульфід- і нітрит-аніонів до 1 см⁵ досліджуваного

розчину додають 1 см³ розчину сульфатної(VI) кислоти, нагрівають і газ, що виділяється, пропускають через підкислений сульфатною кислотою розчин калій тетраоксоманганату(VII). Знебарвлення калій тетраоксоманганату(VII) вказує на наявність сульфід-аніона.

б) Якщо присутній нітрит-аніон, то сульфід-аніон осаджують барій-катионом. Осад відфільтровують, розчиняють у хлоридній кислоті і газ, що виділяється, пропускають через підкислений розчин калій тетраоксоманганату(VII), який знебарвлюється від дії сульфур диоксиду.

в) У присутності сульфід-аніона останній осаджують кадмій-катионом, перевіряють на повноту осадження, відфільтровують і в фільтраті виявляють SO_3^{2-} -аніон дією розчином дийоду. Знебарвлення дийоду доказує присутність сульфід-аніона.

6. CO_3^{2-} -аніон

Якщо присутні сульфід- і сульфід-аніони, то їх окиснюють, додаючи розчин гідроген пероксиду за нагрівання. Сульфід-аніон окислюється до сульфат-аніона, а сульфід-аніон – до вільної сірки. До розчину, з якого видалені сульфід- і сульфід-іони, додають 2М розчин хлоридної кислоти і виділений CO_2 , виявляють за допомогою вапняної або баритової води. Утворення каламуті підтверджує присутність карбонат-аніона.

7. PO_4^{3-} -аніон

а) До досліджуваного розчину додають молібденову рідину у присутності амоній нітрату і нагрівають. Утворення жовтого осаду доказує присутність фосфат-аніона.

б) Фосфат-аніон відкривають у окремій аліквоті досліджуваного розчину, осаджуючи його магnezіальною сумішшю. Якщо в досліджуваному розчині є аніони другої групи і сульфід-аніон, то фосфат-аніон відкривають так.

а) До 1 см³ досліджуваного розчину доливають такий же об'єм концентрованої нітратної(V) кислоти, 2-3 хв. кип'ятять (до знебарвлення розчину), охолоджують і додають молібденової рідини. Якщо присутній у розчині фосфат-аніон, то випадає жовтий кристалічний осад.

б) До 1 см³ досліджуваного розчину суміші аніонів додають розчин барій дихлориду до повного осадження аніонів першої групи. Осад відфільтровують, на фільтрі розчиняють у 2М розчині хлоридної кислоти. Одержаний кислий розчин нейтралізують амоній гідроксидом і в цьому розчині відкривають фосфат-аніон молібденовою сумішшю.

8. Br^- і I^- -аніони

До 0.5 см³ розчину суміші аніонів додають 0.5 см³ бензену, а потім краплями концентрованої сульфатної(VI) кислоти або хлорну воду. Суміш енергійно перемішують і спостерігають забарвлення шару бензену після відстоювання. Якщо бензен забарвлюється у фіолетовий колір, то присутній лише йодид-аніон, у коричневий колір – є бромід-аніон, у брудно-синьо-зелений – присутні бромід- і йодид-аніони.

9. I^- -аніон

Відкривають у окремій порції розчину у присутності калій нітриту або

натрій нітриту і сульфатної кислоти. Виділений дийод виявляють індикатором (розчин крохмалю з масовою часткою речовини 2%).

10. Br^- -аніон

а) Якщо йодид-аніон відсутній, то до окремої аліквоти досліджуваного розчину доливають хлорної води і спостерігають утворення вільного дибромиду.

б) Якщо у розчині присутні бромід- і йодид-аніони, то йодид-аніон окиснюють нітрит-аніоном у кислому середовищі до вільного дийоду, який видаляють нагріванням. Перевіряють на повноту видалення. У розчині після охолодження виявляють бромід-аніон однією з характерних для нього, реакцій.

11. Cl^- -аніон

а) При відсутності у досліджуваному розчині S^{2-} - і Br^- – іонів до окремої порції його додають 2М розчин нітратної(V) кислоти до кислої реакції (за індикатором) і аргентум(I) нітрат до повного осадження. Одержаний осад ($AgCl$ і AgI) відфільтровують і на фільтрі обливають розчином амоній гідроксиду до повного розчинення аргентум хлориду. До одержаного амоніачного розчину $[Ag(NH_3)_2]^+$ додають розчин нітратної кислоти до кислої реакції або калій йодиду. При наявності у розчині хлорид-аніона та аргентум(I)- катіона випадають осад аргентум хлориду (білий) та аргентум йодиду (жовтий).

б) У присутності бромід-аніона поступають так, як описано в а), але осад аргентум хлориду і бромиду на фільтрі промивають реактивом Фаургольта. При цьому у розчин переходить лише аргентум хлорид. Останній підкислюють нітратною кислотою і спостерігають утворення білого осаду аргентум хлориду.

в) Якщо досліджуваний розчин містить сульфід- і бромід-аніони, але не містить нітрит-аніона, то сульфід- і бромід-аніони видаляють. Сульфід-аніон осаджують, додаючи кадмій динітрат. Осад кадмій сульфід відокремлюють фільтруванням, а бромід-аніон осаджують меркурій(II)-катіоном. (При осадженні необхідно не давати надлишку меркурій(II) нітрату). Після відокремлення осаду меркурій(II) бромиду до фільтрату додають концентрованої сульфатної(VI) кислоти і хлорид-аніон окиснюють до вільного дихлору манган(IV) оксидом. Виділення дихлору виявляють за запахом або за посинінням йодидкрохмального папірця.

12. NO_3^- -аніон

Якщо нітрит-аніон у розчині відсутній, то краплю досліджуваного розчину змішують з краплею розчину дифеніламіну і спостерігають інтенсивне синє забарвлення. У присутності нітрит-аніона останній відновлюють до динітрогену амоній хлоридом за кип'ятіння, а потім у цьому розчині виявляють нітрат-аніон дифеніламіном.

13. CH_3COO^- -аніон

а) До 5 крапель досліджуваного розчину доливають стільки ж розчину ферум(III) хлориду, розбавляють дистильованою водою і кип'ятять. Спостерігають утворення буро-червоної комплексної сполуки, що підтверджує присутність ацетат-аніона.

б) Ацетат-аніон виявляють при додаванні етанолу у присутності концентрованої сульфатної(VI) кислоти. При цьому утворюється етилацетат, який підтверджують за специфічним запахом.

Схема ходу аналізу суміші аніонів першої, другої і третьої аналітичних груп



Самостійна робота по темі «Аніони»

1. Вкажіть умови, за яких фосфат-аніон є окисником. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
2. За допомогою яких реактивів в лабораторії аналітичної хімії виявляють сульфід-іони? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Вкажіть тип реакції.
3. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які дозволяють виявляти нітрит-аніон в присутності нітрат-аніона.
4. Як розділити фосфат-, сульфід- і силікат-аніони. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
5. Є склянки з водними розчинами калій нітрату і калій нітриту. Як доказати, в якій склянці розчин калій нітриту. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
6. Як виявити карбонат-аніон в присутності сульфід-аніона? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
7. Назвіть аніони-окисники та наведіть приклади рівнянь реакцій за їх участю.
8. Вкажіть, що лежить в основі поділу аніонів на аналітичні групи. Наведіть приклади реакцій з груповими реактивами.
9. Наведіть приклади реакцій на аніони з утворенням газуватих речовин. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
10. Охарактеризуйте умови дії групових реактивів на аніони. Навести приклади реакцій з груповими реактивами.

СУХА РЕЧОВИНА НЕВІДОМОГО СКЛАДУ. ІІ АНАЛІЗ

Сухою речовиною, взятою для аналізу, може бути проста речовина (наприклад, метал) або хімічна сполука: а) оксид металу чи неметалу; б) сіль (середня, гідроген-сіль, основна (оксидо- або гідроксидо-), комплексна, подвійна, змішана); в) основний гідроксид; г) кислотний гідроксид.

Контрольна експериментальна задача на виявлення сухої речовини №15

Якщо речовина розчинна у воді, то відсутні хлориди другої групи, сульфати третьої групи і аргентум(I) сульфат та плюмбум(II) сульфат, карбонати і фосфати катіонів другої-шостої аналітичних груп катіонів.

Попередні дослідження

Аналіз сухої речовини завжди починають з попередніх досліджень, оскільки вони часто дозволяють скоротити весь хід аналізу, а іноді навіть роблять зайвими подальші дослідження.

Органолептичні дослідження. Суху речовину уважно розглядають неозброєним оком, а потім за допомогою лупи або мікроскопа, на основі чого роблять висновки.

1. Стан речовини – твердий (кристалічний, аморфний, порошок).

2. Забарвлення: рожеве – сполука мангану(II), зелене – сполука ніколу(II) або хрому(III), синьо-блакитне – сполука купруму(II), червоне – сполука кобальту(II), жовто-зелене – сполука феруму(II).

3. Запах (наприклад, запах амоніаку мають амонійні солі, запах дийоду – йодиди, запах гідроген сульфідіду – сульфіді, запах сечовини – сечовина, тіосечовина тощо).

4. Проба на забарвлення полум'я.

5. Відношення до води

Досліджувану суху речовину подрібнюють у фарфоровій ступці і розчиняють у дистильованій воді за звичайних умов (або за нагрівання, якщо речовина не розчиняється за звичайних умов). Для розчинення речовини беруть 8-10 см³ дистильованої води.

Якщо досліджувана речовина повністю розчиняється у воді за звичайних умов з утворенням прозорого (без осаду) розчину, то це свідчення того, що в розчині немає станум(II)-, стибій(III)-, бісмут(III)-, меркурій(II)- і димеркурій(I)- катіонів, оскільки останні гідролізують з утворенням осадів.

6. Забарвлення та випробування реакції водного розчину досліджуваної речовини. Останнє дає цінні відомості про досліджувану речовину.

Наприклад, кисла реакція – досліджувана речовина може бути: кислотний гідроксид, кислотний оксид, середня сіль, яка гідролізує з утворенням гідроген(1+)-катіонів, або гідроген-сіль.

Лужна реакція – досліджувана речовина – основний оксид, основний гідроксид, середня сіль, яка гідролізує з утворенням гідроксид – іона, або основна сіль.

Нейтральна реакція – досліджувана речовина не гідролізує або гідролізує

з утворенням кислотного і основного гідроксидів, однакових за силою.

7. Відношення досліджуваної речовини до кислот. Якщо при доливанні розведеної хлоридної або сульфатної (VI) кислот до досліджуваної речовини виділяються гази, то за їх характером роблять попередні висновки про аніон, який входить до складу досліджуваної речовини.

Хід аналізу розчину досліджуваної речовини

Відкриття катіонів

До 2-5 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж розчину натрій карбонату або динатрій гідрогенфосфату. Якщо осад не випадає, то у розчині присутні тільки катіони першої аналітичної групи. Даний розчин аналізують за схемою ходу аналізу суміші катіонів першої групи за кислотно-лужною системою.

Якщо осад катіонів важких металів випав, то до 0.5 см³ нової порції досліджуваного розчину додають 2-3 краплі 2М розчину хлоридної кислоти. Утворення осаду засвідчує присутність катіонів другої групи. Тому до цієї ж самої порції досліджуваного розчину додають розчину хлоридної кислоти до повного осадження катіонів другої групи. Осад відфільтровують і аналізують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи за кислотно-лужною системою.

Якщо катіони другої групи не виявлені, то до нової порції розчину досліджуваної речовини додають 2-3 краплі 2М розчину хлоридної кислоти і 3-4 краплі 1М розчину сульфатної(VI) кислоти. Утворення осаду вказує на присутність катіонів третьої аналітичної групи. Тому до цієї ж порції досліджуваного розчину додають 1М розчин сульфатної(VI) кислоти до повного осадження катіонів третьої групи. Осад відокремлюють і аналізують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи за кислотно-лужною системою.

Якщо катіони третьої групи відсутні, то до 0.5 см³ досліджуваного розчину додають краплями розчин лугу (NaOH чи KOH). Утворення осаду і його забарвлення свідчить про присутність у розчині катіонів четвертої – шостої аналітичних груп.

Якщо осад розчинився повністю в надлишку лугу, то присутні лише катіони четвертої групи. Утворений розчин гідроксо – комплексів катіонів четвертої групи аналізують за ходом аналізу катіонів четвертої групи за кислотно-лужною системою.

Якщо осад від надлишку лугу не розчинився, то досліджуваний розчин містить катіони п'ятої або шостої груп. Тому на осад діють розчином амоній гідроксиду. Якщо осад повністю розчинився, то це підтверджує присутність катіонів шостої аналітичної групи. Тому амоніачний розчин катіонів шостої аналітичної групи аналізують за ходом аналізу суміші катіонів шостої групи за кислотно-лужною системою.

Якщо осад не розчиняється в розчині амоній гідроксиду або розчиняється не повністю, то в розчині присутні катіони п'ятої групи. Осад аналізують за ходом аналізу суміші катіонів п'ятої аналітичної групи за кислотно-лужною

системою.

Одержані дані про присутність катіонів чи катіона в розчині досліджуваної речовини полегшують відкриття аніонів, оскільки часто відкриті катіони виключають деякі аніони, а іноді навіть цілі групи їх. Наприклад, якщо водний розчин містить кальцій-катіони, то відсутні фосфат – , карбонат – та інші аніони цієї групи.

Проте кінцевий висновок про склад досліджуваної речовини робиться на основі всіх одержаних даних аналізу.

Відкриття аніонів при відсутності у досліджуваному розчині катіонів важких металів

1. Виявлення аніонів першої аналітичної групи

До кількох крапель досліджуваного розчину додають кілька крапель розчину барій дихлориду або барій динітрату. Утворення білого осаду підтверджує наявність у розчині аніонів.

першої групи: якщо реакція розчину кисла, то присутній сульфат – аніон, якщо реакція розчину нейтральна або слабколужна, то присутні сульфід-, карбонат -, силікат – і фосфат-аніони. У досліджуваному розчині дробним ходом аналізу виявляють присутність окремих аніонів першої аналітичної групи.

2. Якщо відсутні аніони першої групи, то виявляють аніони другої групи. До кількох крапель досліджуваного розчину додають кілька крапель розчину аргентум нітрату у присутності 2М розчину нітратної кислоти. Утворення осаду підтверджує присутність у розчині аніонів другої аналітичної групи: чорний осад – присутній сульфід-аніон, білий – хлорид-аніон, жовтуватий – бромід-аніон, жовтий – йодид-аніон.

3. Якщо осад не утворюється, то аніони другої аналітичної групи відсутні. Тому з нової порції досліджуваного розчину дробним методом відкривають аніони третьої аналітичної групи характерними реакціями ацетат -, нітрит- і нітрат-аніонів.

Можна поступити навпаки, тобто спочатку виявити аніони, а потім на основі виявлених аніонів зробити висновок про присутність деяких катіонів і виявляти їх у розчині.

Виявивши у розчині катіони чи катіон і аніони чи аніон, встановлюють склад досліджуваної речовини.

Аналіз сухої речовини, нерозчинної у воді

Неорганічні речовини поділяють на розчинні і нерозчинні у воді. До речовин, розчинних у воді, належать лужні і лужноземельні метали та їх оксиди і гідроксиди, всі солі амонію і лужних металів, більшість солей галогеноводневих, нітратної(V) і ацетатної кислот, а також деякі сульфати, сульфіти, фосфати, карбонати, гідрокарбонати тощо. Розчинні солі у воді дисоціюють (наприклад, NaCl , KNO_3 тощо), або не дисоціюють (наприклад, HgCl_2 , CdI_2 , Hg(CN)_2 тощо), гідролізують (наприклад, CH_3COONa , NH_4Cl тощо) і не гідролізують (наприклад, NaCl , KNO_3 тощо).

Нерозчинними у воді є важкі метали, їх оксиди і гідроксиди, сульфід,

карбонати, фосфати, силікати тощо. Деякі солі важких металів при розчиненні у воді гідролізують з утворенням осаду основних (оксидо- чи гідроксидо-) солей. Наприклад, солі стибію(III), бісмуту (III), плумбуму(II) тощо.

У практиці аналітичної хімії, крім води, розчинником використовують мінеральні кислоти (хлоридна – HCl , сульфатна(VI) – H_2SO_4 , нітратна(V) – HNO_3), луги – $NaOH$, KOH та амоній гідроксид – $NH_3 \cdot H_2O$.

Як уже відмічалось, основними етапами якісного аналізу речовин є:

1. Відбір проби і підготовка зразка до аналізу.
2. Попередні дослідження.
3. Вибір розчинника.
4. Переведення зразка у розчин.
5. Виявлення катіонів і аніонів.

1. Правильний результат аналізу залежить від вміння відбору проби речовини. Як правило, беруть середню пробу аналізованої речовини, тобто невелику масу аналізованої речовини, склад якої відображає склад всієї партії речовини, з якої взято пробу. Техніка відбору середньої проби визначається спеціальними інструкціями, які включені в державні стандарти на кожну речовину.

2. Попередні дослідження зразка невідомої речовини зводяться до встановлення однорідності складу речовини, форми і забарвлення кристалів, запаху, поведінки в полум'ї пальника (спиртівки), забарвлення безбарвного полум'я, відношення до нагрівання в полум'ї (на фарфоровій пластинці або на шпатель). Деякі речовини за нагрівання змінюють свій колір, що дозволяє допустити присутність солей важких металів, які розкладаються з утворенням оксидів іншого кольору.

Наприклад, діамоній дихромат(VI) – $(NH_4)_2Cr_2O_7$ за нагрівання змінює оранжевий колір на брудно-зелений – Cr_2O_3 .

Одержання перлин бури, нагрівання речовини у пробірці та визначення продуктів леткості її.

3. Вибір розчинника та підбір умов розчинення речовини є одним з важливих етапів якісного аналізу невідомої речовини, нерозчинної у воді. Пробу на розчинність починають із обробки 5-7 кристаликів речовини, поміщених у стаканчик ($\sim 50 \text{ см}^3$), кислотами в послідовності:

1) HCl (розв.); 2) H_2SO_4 (розв.); 3) HNO_3 (розв.); 4) HCl (розв. за нагрівання); 5) HCl (конц.); 6) H_2SO_4 (конц.); 7) "царська водка".

(Досліди виконують у витяжній шафі!).

Якщо речовина розчинилась у хлоридній кислоті, то відсутні катіони другої аналітичної групи (Ag^+ , Hg_2^{2+} і Pb^{2+}) за кислотно-лужною системою аналізу. Якщо ж речовина не розчиняється у хлоридній кислоті, то її розчиняють у розведеній сульфатній(VI) кислоті. Розчинність зразка в цій кислоті підтверджує відсутність катіонів третьої аналітичної групи (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) і плумбум(II)-катіона. Якщо зразок не розчиняється в сульфатній кислоті, то розчиняють у розведеній нітратній(V) кислоті. Якщо речовина розчинилась у будь-якій з розведених кислот, то одержаний розчин аналізують на виявлення

катіонів за методикою, описаною для аналізу речовин, розчинних у воді.

При виконанні аналізу необхідно пам'ятати, що:

1. Розчин має кислу реакцію.

2. У розчині відсутні катіони першої групи.

3. Якщо при розчиненні речовини в кислоті виділяються пухирці газу, то досліджувана речовина може бути сіллю карбонатної – H_2CO_3 , сульфатної – H_2SO_4 або сульфідної – H_2S кислот.

4. Солі бісмут(III)-, станум(II)- і ферум(III)-катіонів тощо гідролізують і при додаванні кислоти легко переходять у розчин.

Якщо досліджувана речовина не розчиняється в розведених вказаних кислотах за звичайних умов і за нагрівання, то її обробляють концентрованими хлоридною або нітратною(V) кислотами, або їх сумішшю («царською горілкою»). Розчинник вибирають таким, щоб досліджувана речовина розчинялась повністю.

Якщо ж досліджувана речовина розчинилась у одній із зазначених концентрованих кислот повністю, то половину її розчиняють і випарюють надлишок кислоти. До залишку розчину додають близько 1 см³ теплої води або розведеної кислоти (хлоридної чи нітратної) і аналізують розчин за схемою аналізу речовини, що розчиняється в кислоті.

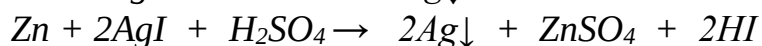
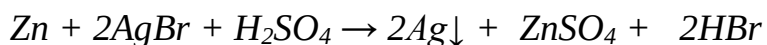
Якщо речовина не розчиняється в кислотах або в «царській горілці», то це можуть бути сульфати ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$), галогеніди ($AgCl$, $AgBr$, AgI , CaF_2), оксиди (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , SnO_2) або силікати та деякі інші природні складні речовини.

Якщо досліджувана речовина не розчиняється в кислотах, то перевіряють розчинність її в концентрованих лугах за звичайних умов і за нагрівання. Дослід проводять у фарфоровій чашці. Якщо речовина розчинилась у лугах, то це може бути плюмбум(II) сульфат, плюмбум(II) хромат(VI), цинк оксид, діалюміній триоксид, стибій(III) оксид, станум(II) гідроксид, алюміній фосфат(V), цинк карбонат тощо.

Якщо речовина не розчиняється в лугах, то діють на неї концентрованим розчином амоній гідроксиду. Розчинення досліджуваної речовини в амоній гідроксиді дозволяє допустити, що це аргентум(I) хлорид – $AgCl$ або ж аргентум карбонат – Ag_2CO_3 , аргентум фосфат(V) – Ag_3PO_4 , купрум(II) гідроксид тощо.

У одержаному амоніачному розчині речовини виявляють аргентум(I)-катіон дією концентрованої нітратної(V) кислоти.

В осаді можуть бути аргентум(I) бромід і аргентум(I) йодид, їх переводять у розчинний стан, відновлюючи аргентум (I)-катіон до вільного металу моногідрогеном у момент утворення. Наприклад, при дії металічного цинку на сульфатну кислоту у присутності аргентум броміду і аргентум йодиду:



Одержаний осад металічного срібла розчиняють у нітратній(V) кислоті ($p(HNO_3 \text{ водн.}) = 1.2 \text{ г/см}^3$) за нагрівання і виявляють аргентум(I)- катіон

характерними реакціями.

I^- – аніон виявляють, окиснюючи його до вільного дйоду, а Bg^- – аніон виявляють меркурій(II)- катіоном.

Барій і кальцій сульфати аналізують за схемою аналізу катіонів третьої аналітичної групи за кислотно-лужною системою, тобто переводять їх у карбонати при кип'ятінні з насиченим розчином натрій карбонату, карбонати в ацетати, в яких виявляють барій- і кальцій-іони.

Якщо суха речовина не розчиняється ні в одному з рідких розчинників, то її переводять у розчинний стан, сплавляючи з лужними (наприклад, $NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ тощо) або кислими (наприклад, $K_2S_2O_7$, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, їх суміш тощо) плавнями. Іноді сплавляють у присутності окисників (наприклад, $KClO_3$, KNO_3 , Na_2O_2 тощо). Одержані сплавлені маси розчиняють у воді і виявляють всі катіони, крім тих, які були у складі плавнів.

При відкритті аніонів записують і пам'ятають, у яких кислотах розчиняли аналізовану речовину, оскільки досліджуваний розчин може містити аніони розчинника, які не можуть входити до вихідної сполуки. Тому аналізовану речовину розчиняють у кількох кислотах і в кожному розчині виявляють аніони, за винятком аніона кислоти – розчинника.

Наприклад, якщо речовину розчинили в нітратній кислоті, то виявляють усі аніони, крім нітрат – аніона.

Якщо одержали розчин аналізованої речовини у хлорид-ній кислоті, то виявляють усі аніони, за винятком хлорид – аніона.

Треба пам'ятати, що ніколи не використовують для аналізу всю досліджувану речовину. Частину речовини завжди залишають для непередбачених випадків.

Перелік питань з курсу «Аналітична хімія. Якісний аналіз» для підсумкового контролю.

1. Предмет та завдання аналітичної хімії. Роль та значення аналітичної хімії.
2. Методи аналітичної хімії.
3. Предмет і завдання якісного аналізу.
4. Методи якісного аналізу. Аналіз методом сухої хімії.
5. Аналіз методом мокрої хімії.
6. Аналітичні реакції та вимоги до них. Способи проведення хімічних реакцій в аналізі. Специфічні та групові реакції. Навести приклади.
7. Поняття про дробний та систематичний аналіз. Групові реактиви, вимоги до групового реагенту. Основні групові реагенти кислотно-основної класифікації. Роль групового реагенту при аналізі катіонів.
8. Чутливість аналітичних реакцій. Кількісні характеристики чутливості реакцій. Зв'язок між ними.
9. Способи підвищення чутливості та специфічності якісних реакцій. Навести приклади.
10. Теорія сильних електролітів. Активність та коефіцієнт активності. Йонна сила розчину та її вплив на значення коефіцієнту активності
11. Практичне використання закону діючих мас в аналізі катіонів.
12. Йонний добуток води та його залежність від температури. Водневий та гідроксильний показники.
13. Закон розведення Оствальда, його значення в аналітичній хімії. Електроліти та неелектроліти. Сильні та слабкі електроліти.
14. Ступінь дисоціації слабких електролітів (α). Фактори, що впливають на ступінь дисоціації. Константа дисоціації (K_d). Зв'язок між константою та ступенем дисоціації.
15. Гідроліз солей. Суть гідролізу. Навести приклади різних типів гідролізу. Кількісні характеристики гідролізу, визначити реакцію середовища в розчині солі, утвореної слабкою кислотою та сильною основою, сильною кислотою та слабкою основою. Способи підвищення гідролізу солей. В яких випадках гідроліз проходить практично до кінця? Навести приклади. Використання реакцій гідролізу в аналізі.
16. Сучасне уявлення про кислоти та основи, теорія Бренстеда.
17. Буферні розчини, їх призначення, механізм дії, характеристика.
18. Використання буферних розчинів при відкритті катіонів. Навести приклади.
19. Реакції осадження, їх значення в аналізі катіонів. Дробне осадження.
20. Добуток розчинності. Повнота утворення осаду.
21. Розчинність малорозчинних сполук. Вплив зміни рН на розчинність. Регулювання розчинності осадів. Фактори, що впливають на розчинність малорозчинних сполук. Сольовий ефект. Розрахунки розчинності сполук за величинами добутку розчинності.

22. Рівновага у розчинах амфотерних гідроксидів. Використовуючи константи дисоціації, показати умови зміщення цієї рівноваги. Навести приклади використання властивості амфотерності в аналізі.
23. Рівняння Нернста. Фактори, що впливають на редокс-потенціал системи.
24. Стандартний та рівноважний редокс-потенціал. Як визначити напрямок окисно-відновного процесу по величині редокс-потенціалів між двома спряженими редокс-парами.
25. Основні окисники та відновники, які використовуються при аналізі йонів. Приклади реакцій.
26. Які сполуки називають комплексними. Рівновага у розчинах комплексних сполук. Константа нестійкості та константа стійкості. Зв'язок між цими величинами, фактори від яких залежить їх значення. Використання в хімічному аналізі комплексних сполук. Навести відповідні рівняння реакцій.
27. Які методи використовуються для маскуванню речовин, що заважають ідентифікації йонів? Навести приклади.
28. Методи розділення та концентрування речовин.
29. Кисотно-основна класифікація катіонів. Аналітичні групи катіонів, групові реактиви та їх роль в аналізі суміші катіонів.
30. Характерні реакції катіонів.
31. Аналіз суміші катіонів.
32. Класифікації аніонів.
33. Аналіз суміші аніонів.
34. Систематичний хід аналізу при визначенні катіонів та аніонів в сумішах.
35. Аналіз речовини невідомого складу.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Слободнюк Р.Є. Курс аналітичної хімії: навчальний посібник. Вид-во «Олді – Плюс», 2025. 256 с.
2. Більченко М.М., Пшеничний Р.М. Аналітична хімія. Задачі та вправи: навчальний посібник. Вид-во «Університетська книга», 2025. - 205 с.
3. Більченко М.М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз: навчальний посібник. Вид-во «Університетська книга», 2025. - 142 с.
4. Кичкирук О.Ю., Шляніна А.В., Кусяк Н.В. Аналітична хімія: навчальний посібник. Житомир: ЖДУ імені Івана Франка, ПП «Євро-Волинь», 2022. - 240 с.
5. Худоярова Ольга Степанівна. Аналітична хімія. Кількісний аналіз [Електр.ресурс]: навчальний посібник. Вінницький держ. пед. ун-т імені Михайла Коцюбинського. Вінниця, 2022. - 124 с.
6. Світкіна О.Ю. Фізико-хімічні методи аналізу. Методичні рекомендації до виконання лабораторної роботи за темою «Інструментальні методи аналізу». Д.: НТУ «Дніпровська політехніка», 2020. - 30 с.
7. Шевряков М.В., Повсяний М.В., Яковенко Б.В., Попович Т.А. Аналітична хімія: Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу: навч.-метод. посіб. Херсон: Гельветика, 2024. - 404 с.
8. Шевряков М.В., Рябініна Г.О., Іванищук С.М. Аналітична хімія. Якісний аналіз неорганічних та органічних речовин: навчальний посібник. Херсон: Гельветика, 2019. - 516 с.
9. Ларук М.М., Шаповал П.Й., Гумінілович Р.Р. Інструментальні методи аналізу. Львів: Вид-во НУ «Львівська політехніка», 2019. - 216 с.
10. Аналітична хімія. Частина 1. Якісний аналіз: стислий конспект лекцій для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної форми навчання / уклад. Ю. П. Холмовой. Краматорськ: ДДМА, 2019. - 52 с.
11. Аналітична хімія. Кількісний аналіз [Електр.ресурс]: навчальний посібник. Вінницький держ. пед. ун-т імені Михайла Коцюбинського. Вінниця, 2022. - 124 с.

Додаткова

1. Малишев Віктор, Габ Ангеліна, Шахнін Дмитро. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз: навчальний посібник. Вид-во «Університет «Україна», 2018. - 212 с.
2. Габ А.І., Шахнін Д.Б., Малишев В.В. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: : навчальний посібник. Вид-во «Університет «Україна», 2018. - 88 с.
3. Тимошук О.С., Тимошук С.В., Врублевська Т.Я., Падай І.О. Основи електроаналітичної хімії. Львів: Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2018.- 436 с.
4. Галушко С. М. Аналітична хімія: Навчальний посібник-практикум (вид. 1). Умань: АЛІМІ, 2017. - 128 с.
5. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / Л.П. Циганок, Т.О. Бубель, А.Б. Вишнікін, О.Ю. Вашкевич; За ред. проф. Л.П. Циганок - Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014.- 252 с.