качественный анализ

Методические указания

Иваново

Министерство образования и науки Российской Федерации Ивановский государственный химико-технологический университет

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания

Составители: М.И. Базанов

Г.Г. Горболетова О.Н. Крутова УДК 543.06(07)

Составители: М.И. Базанов, Г.Г. Горболетова, О.Н. Крутова

Качественный анализ: метод. указания /сост.: М.И. Базанов, Г.Г. Горболетова; О.Н. Крутова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 52 с.

Методические указания включают подробное описание к проведению как дробного, так и систематического анализа шести аналитических групп катионов, анализ анионов и индивидуальных соединений. Представлены основные реакции обнаружения катионов и анионов с указанием детального проведения опытов.

Предназначены для студентов дневной и заочной форм обучения, бакалавров, магистров, а также проведения учебной практики бакалавров. Отдельные разделы могут быть полезны для школьников старших классов.

Рецензент

кандидат химических наук, доцент Н. А. Литова (Ивановский государственный химико-технологический университет)

Подписано в печать 26.04.2017. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Усл. печ. л. 3,02. Тираж 100 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр.,7

Оглавление

1. Кислотно-основная классификация катионов	4
2. Анализ раствора смеси катионов I и II аналитических групп	7
2.1. Реакции обнаружения иона аммония NH ₄ +	7
2.2. Реакции обнаружения иона калия K ⁺	8
2.3. Реакции обнаружения иона натрия Na ⁺	9
2.4. Анализ смеси катионов II аналитической группы	9
3. Анализ раствора смеси катионов III и IV аналитических групп	
3.1. Дробное обнаружение иона Ca ²⁺ 1	4
3.2. Систематический анализ катионов III аналитической группы	14
3.3. Систематический анализ катионов IV аналитической группы	18
4. Анализ раствора смеси катионов V и VI аналитических групп	22
4.1. Предварительные испытания	22
4.2. Дробное обнаружение катионов V и VI аналитических групп	22
4.3. Систематический анализ катионов V аналитической группы	23
4.4. Систематический анализ катионов VI аналитической группы	27
5. Анализ раствора смеси катионов I-VI аналитических групп	.32
5.1. Предварительные испытания	32
5.2. Дробное обнаружение ионов	32
5.3. Систематический анализ смеси катионов I–VI аналитических групп	34
б. Анализ анионов	37
 Предварительные испытания 	38
6.2. Анализ анионов в исследуемом растворе	.39
7. Анализ индивидуального соединения	44
Приложения4	48
Список литературы	52

І. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

В связи с применением отличающихся по своей природе групповых реагентов сформировались классификации катионов по группам или различные методы качественного анализа катионов:

- -сероводородный (сульфидный),
- -аммиачно-фосфатный,
- -кислотно-основной,
- -дифталатный,
- -тиоацетамидный.

Наиболее распространенными являются три аналитических метода классификации катионов по группам: сероводородный (сульфидный), аммиачно-фосфатный, кислотно-основной. основу той В классификации катионов положены их сходства или различия по отношению действию определенных аналитических реагентов И свойства образовавшихся продуктов реакций: растворимость в воде, кислотах и щелочах, растворах некоторых веществ, способность комплексообразованию, окислительно-востановительные свойства. В практике качественного анализа наиболее удобной является кислотноосновная классификация катионов.

По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп в зависимости от отношения их к действию хлороводородной и серной кислот, щелочей и аммиака (табл. 1).

Достоинства кислотно-основного метода систематического анализа:

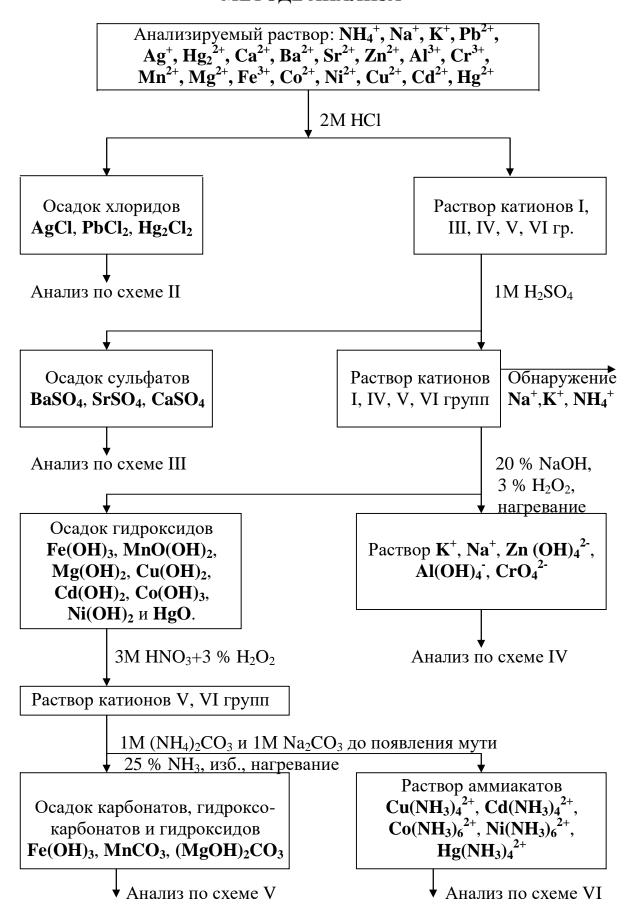
- 1) используются основные свойства элементов их отношение к кислотам, щелочам, способность к комплексообразованию, амфотерность гидроксидов;
- 2) аналитические группы катионов в большей степени соответствуют группам периодической системы элементов Д. И. Менделеева;
- 3) значительно сокращается время проведения анализа по сравнению с сероводородным методом.
 - 4) обеспечивает более высокую степень экологической безопасности.

Применяя **специфические** реакции, можно обнаруживать ионы **дробным методом**, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора, не считаясь с тем, какие другие ионы содержатся в нем; при этом не имеет значения порядок обнаружения отдельных ионов. Систематический ход анализа состоит в том, что к обнаружению данного иона приступают лишь после того, как все другие ионы, мешающие его обнаружению, будут предварительно удалены из раствора (схема I).

Таблица 1 КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

Номер	Групповой		Продукты взаимодействия
группы	реагент	Катионы	и их свойства
I	Отсутствует	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Отсутствуют
II	HCl		AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂
		$Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	Осадки не растворяются в
			разбавленных кислотах
III	H ₂ SO ₄		BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄
		$Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$	Осадки не растворяются в
			кислотах, щелочах, аммиаке
IV	NaOH		
	(избыток)	Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺	$\operatorname{Zn}\left(\operatorname{OH}\right)_{4}^{2}$, $\operatorname{Al}\left(\operatorname{OH}\right)_{4}$, $\operatorname{Cr}\left(\operatorname{OH}\right)_{4}$
V	NaOH	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}$	$Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.
			Осадки не растворяются в
			избытке щелочи и аммиака
VI	25 %	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+},$	$Cu(NH_3)_4^{2+}, Cd(NH_3)_4^{2+},$
	раствор	Cd^{2+} , Hg^{2+}	$Co(NH_3)_6^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$,
	NH ₃		$\mathrm{Hg}(\mathrm{NH_3})_4^{2+}$
			-

СХЕМА І. РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ В КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА



2. АНАЛИЗ РАСТВОРА СМЕСИ КАТИОНОВ І И ІІ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Анализ раствора смеси катионов I и II аналитических групп начинают с дробного обнаружения катионов I группы.

Характерной чертой катионов I аналитической группы является хорошая растворимость в воде большинства их соединений (хлоридов, сульфатов, гидроксидов, карбонатов и др.). В связи с этим катионы I группы не могут быть одновременно осаждены с помощью какого-либо одного реактива, т. е. не имеют общего группового реагента.

Дробный анализ катионов I аналитической группы необходимо начинать с обнаружения иона $\mathbf{NH_4}^+$, поскольку его присутствие мешает обнаружению ионов \mathbf{K}^+ , а также \mathbf{Na}^+ (реакцией с $\mathbf{KH_2SbO_4}$).

Прежде чем обнаруживать отдельные ионы, следует определить величину рН исследуемого раствора (по универсальному индикатору), поскольку создание необходимой среды является одним из важнейших условий выполнения аналитических реакций. (Значение рН занести в отчет по работе.)

2.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА АММОНИЯ NH_4^+

В пробирку вносят 3 капли исходного раствора и прибавляют 3–5 капель 6М **NaOH**. Выпадение черного осадка металлической ртути при добавлении щелочи к исходному раствору говорит об одновременном присутствии в анализируемом растворе ионов $\mathrm{NH_4}^+$ и $\mathrm{Hg_2}^{2+}$ (см. реакцию 2.1.1). Образование черного осадка возможно также при наличии в растворе ионов серебра в отсутствие ионов аммония. В этих случаях перед обнаружением ионов аммония целесообразно предварительно осадить катионы II аналитической группы действием хлороводородной кислоты HCl. После отделения осадка хлоридов к центрифугату добавляют 6М **NaOH** до щелочной реакции (проба на лакмус). Пробирку нагревают на водяной бане. Протекает реакция:

$$NH_4^+ + OH^- \Leftrightarrow NH_3 \uparrow + H_2O.$$

Выделяющийся аммиак максимально быстро фиксируют по запаху и с помощью специальных реактивов. С этой целью фильтровальную бумагу, смоченную одним из рекомендуемых реагентов, держат над пробиркой, не касаясь ее краев.

2.1.1. На фильтровальную бумагу наносят каплю реактива Несслера – щелочного раствора $\mathbf{K_2HgI_4}$.

$$NH_3 + 2HgI_4^{2-} + 3OH^- \Leftrightarrow [Hg_2ONH_2]I \downarrow + 7I^- + 2H_2O.$$

Выделяющийся аммиак окрашивает фильтровальную бумагу в оранжево-красный цвет (образуется иодид оксодимеркураммония $[\mathbf{Hg_2ONH_2}]\mathbf{I}$). Очень малые количества (следы) солей аммония дают желтооранжевое окрашивание.

2.1.2. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора $\mathbf{Hg_2(NO_3)_2}$ и помещают ее над пробиркой. Выделяющийся аммиак окрашивает фильтровальную бумагу в черный цвет за счет образования металлической ртути:

$$4NH_3 + 2Hg_2^{2+} + H_2O \Leftrightarrow [Hg_2ONH_2]^+ + 2Hg\downarrow + 3NH_4^+.$$

2.1.3. На фильтровальную бумагу наносят каплю индикатора фенолфталеина и держат ее над пробиркой, не касаясь стенок. Выделяющийся аммиак окрашивает фильтровальную бумагу в розовый цвет (окраска фенолфталеина в щелочной среде).

2.2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ К+

В тех случаях, когда ионы аммония были обнаружены, их удаляют либо выпариванием и дальнейшим прокаливанием исходного раствора, либо разложением с помощью формальдегида. Завершают процедуру проверкой на полноту удаления ионов аммония. Если они удалены не полностью, операцию повторяют до достижения полноты удаления $\mathbf{NH_4}^+$ из анализируемого раствора.

Подготовку раствора к обнаружению иона \mathbf{K}^+ при использовании формальдегида проводят следующим образом. К 3–4 каплям исходного раствора добавляют равный объем 40 % водного раствора формальдегида $\mathbf{CH_2O}$ и соду $\mathbf{Na_2CO_3}$ (кристаллическую или раствор) до щелочной реакции (появление малиново-розового окрашивания фенолфталеиновой бумажки). Раствор перемешивают, нагревают, центрифугируют. Осадок отделяют. К центрифугату добавляют по каплям 2М $\mathbf{CH_3COOH}$ до создания в растворе рН 4–6 по универсальному индикатору. Открывают ион \mathbf{K}^+ с помощью следующих реакций.

2.2.1. К капле полученного раствора в пробирке прибавляют 1–2 капли раствора гексанитрокобальтиата натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. В присутствии ионов \mathbf{K}^+ образуется желтый осадок:

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \Leftrightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$$
.

2.2.2. На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и смешивают ее с 1–2 каплями раствора гексанитрокуприата натрия и свинца

 $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. При наличии ионов K^+ в течение 1–2 минут выделяются черные или бурые кубы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

$$2K^+ + Pb^{2+} + [Cu(NO_2)_6]^{4-} \Leftrightarrow K_2Pb[Cu(NO_2)_6] \downarrow$$
.

Для ускорения образования осадка целесообразно добавить несколько кристаллов $NaNO_2$.

2.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА НАТРИЯ Na⁺

Реакции обнаружения иона Na^+ проводятся в среде ацетатного буфера (pH~5). После создания необходимого значения pH (контроль по универсальному индикатору) из раствора открывают ион Na^+ . При pH<5 добавляют по каплям раствор CH_3COOK , при pH>5 – 2M CH_3COOH .

2.3.1. К капле анализируемого раствора, помещенной на стеклянную пластинку, прибавляют 2 капли раствора уранилацетата **UO**₂(**CH**₃**COO**)₂. Ожидают начала кристаллизации **в течение нескольких минут** и наблюдают под микроскопом кристаллы натрий-уранилацетата **NaUO**₂(**CH**₃**COO**)₃ в виде тетраэдров и октаэдров бледно-желтого цвета.

$$Na^+ + UO_2^{2+} + 3CH_3COO^- \Leftrightarrow NaUO_2(CH_3COO)_3 \downarrow$$
.

2.3.2. Аналогично проводят реакцию со смесью солей ацетатов цинка и уранила, сопровождающуюся образованием кристаллов натрийцинкуранилацетата:

$$Na^{+} + 3UO_{2}^{2+} + Zn^{2+} + 9CH_{3}COO^{-} + 9H_{2}O \Leftrightarrow Na~Zn(UO_{2})_{3}(CH_{3}COO)_{9} \cdot 9H_{2}O \downarrow$$

в форме тетраэдров и октаэдров желтого цвета. Эта реакция является более чувствительной по сравнению с предыдущей. Осадок образуется сразу.

В присутствии больших количеств иона \mathbf{K}^+ могут наблюдаться игольчатые кристаллы. В этом случае перед обнаружением иона \mathbf{Na}^+ целесообразно раствор разбавить в 2–3 раза.

2.4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ІІ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

После дробного обнаружения катионов I аналитической группы приступают к отделению хлоридов катионов II группы. Вначале выполняют пробу на присутствие катионов II группы. Для этого к нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют столько же капель 2М НС1. Если белый осадок образуется, то в растворе присутствуют катионы II группы. Тогда к большей части анализируемого раствора прибавляют двойной объем 2М НС1.

Полученную смесь центрифугируют. Проверяют полноту осаждения хлоридов, прибавляя к прозрачному раствору 2М хлороводородную кислоту. В случае повторного выпадения осадка добавляют еще кислоту до полного осаждения хлоридов. Содержимое пробирки охлаждают для более полного осаждения **PbCl₂**, снова центрифугируют и раствор сливают. Центрифугат содержит катионы I группы (схема II).

Осадок хлоридов промывают 2M раствором HCl. Промывную жидкость исследуют на присутствие $\mathbf{Pb^{2+}}$ с помощью \mathbf{KI} или $\mathbf{K_2CrO_4}$ (реакции 2.4.1.1 и 2.4.1.2). Если $\mathbf{Pb^{2+}}$ обнаружен, то осадок обрабатывают несколько раз горячей водой до полного растворения $\mathbf{PbCl_2}$ (до прекращения образования желтого осадка при действии \mathbf{KI} или $\mathbf{K_2CrO_4}$ на промывные воды). Быстро центрифугируют, раствор собирают в отдельную пробирку с помощью капилляра с каучуковым наконечником. В полученном растворе открывают $\mathbf{Pb^{2+}}$ реакциями 2.4.1.

Осадок хлоридов серебра и ртути (I) обрабатывают 25 % раствором аммиака при перемешивании и непродолжительном нагревании и центрифугируют. **AgCl** при этом растворяется. Почернение осадка при действии аммиака указывает на присутствие ртути (I) (реакция 2.4.3).

Аммиачный раствор сливают и с ним проводят реакции 2.4.2 на серебро.

2.4.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА СВИНЦА Pb^{2+}

2.4.1.1. К 1-2 каплям исследуемого раствора, полученного растворением **PbCl₂** в воде, в пробирке прибавляют каплю раствора иодида калия. В присутствии свинца выпадает желтый осадок **PbI₂**.

$$Pb^{2+} + 2I^{-} \Leftrightarrow PbI_{2} \downarrow$$
.

При наблюдении под микроскопом в поле зрения видны шестиугольные пластинки. Если форма кристаллов неотчетлива, их перекристаллизовывают: к смеси прибавляют 2–3 капли 2М раствора **СН₃СООН**, нагревают и охлаждают. Выпавшие кристаллы снова исследуют под микроскопом.

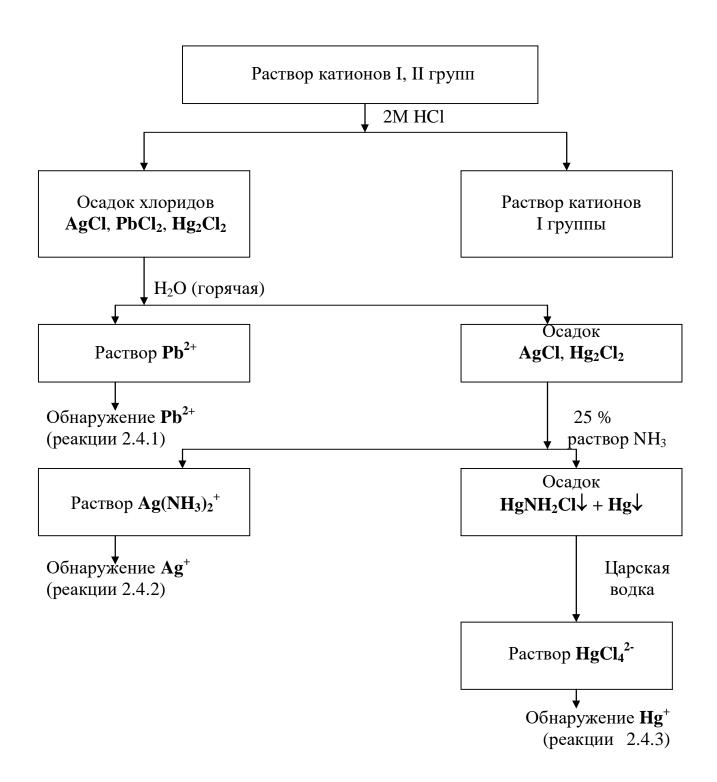
2.4.1.2. К капле водного раствора в пробирке прибавляют каплю раствора хромата калия K_2CrO_4 . При наличии свинца выпадает желтый осадок $PbCrO_4$:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \Leftrightarrow PbCrO_4 \downarrow$$
.

2.4.1.3. К капле раствора в пробирке прибавляют каплю раствора сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$. Выпадение белого осадка указывает

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

СХЕМА II. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



на присутствие ионов свинца. Часто осадок образуется при стоянии.

2.4.1.4. Каплю раствора осторожно выпаривают на стеклянной пластинке с каплей раствора ацетата меди $Cu(CH_3COO)_2$. К охлажденному остатку прибавляют каплю концентрированного раствора ацетата аммония CH_3COONH_4 и кристаллик нитрита калия KNO_2 . В писутствии свинца выпадают кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ в виде черных кубов (наблюдение под микроскопом).

$$Pb^{2+} + 2K^{+} + Cu^{2+} + 6NO_{2}^{-} \Leftrightarrow K_{2}Pb[Cu(NO_{2})_{6}] \downarrow$$
.

2.4.2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА СЕРЕБРА Ag⁺

2.4.2.1. Каплю аммиачного раствора подкисляют 2M раствором азотной кислоты (проба на лакмус). Помутнение раствора (образование **AgCl**) указывает на присутствие серебра.

$$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H^+ \Leftrightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4^+$$
.

2.4.2.2. К капле аммиачного раствора прибавляют каплю раствора иодида калия **KI**. При наличии серебра происходит помутнение раствора вследствие образования бледно-желтого осадка **AgI**.

$$Ag(NH_3)_2^+ + I^- \Leftrightarrow AgI \downarrow +2NH_3.$$

2.4.2.3. На фильтровальную бумагу помещают по капле исследуемого аммиачного раствора и раствора нитрата марганца (II) $\mathbf{Mn(NO_3)_2}$. **Почернение** влажного пятна (образование \mathbf{Ag} и $\mathbf{MnO(OH)_2}$) является признаком наличия серебра.

$$2Ag(NH_3)_2^+ + Mn^{2+} + 4OH^- \Leftrightarrow MnO(OH)_2 \downarrow + 2Ag \downarrow + 4NH_3 + H_2O.$$

Необходимо проведение "холостого" опыта (реакция между нитратом марганца (II) и аммиаком), т. к. образование **бурого** осадка гидрата диоксида марганца $\mathbf{MnO}(\mathbf{OH})_2$ происходит в аммиачной среде и в отсутствие ионов серебра.

2.4.2.4. К капле аммиачного раствора приливают каплю свежеприготовленного раствора тетрагидроксостаннита натрия $Na_2Sn(OH)_4$. При наличии ионов серебра образуется черный осадок металлического серебра:

$$2Ag(NH_3)_2^+ + Sn(OH)_4^{2-} + 2OH^- \Leftrightarrow 2Ag \downarrow + 4NH_3 + Sn(OH)_6^{2-}$$
.

Раствор $Na_2Sn(OH)_4$ готовят, прибавляя при перемешивании к 2 каплям хлорида олова (II) 2M раствор едкого натра по каплям до исчезновения осадка. Полученный раствор должен быть щелочным (проба на лакмус).

2.4.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА РТУТИ ${\rm Hg_2}^{2+}$

Осадок Hg_2Cl_2 белого цвета в отличие от AgCl в аммиаке не растворяется. При действии водного раствора аммиака он чернеет. При этом сначала образуется комплексное соединение ртути (I):

$$Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_3 \Leftrightarrow [Hg_2NH_2]Cl\downarrow + NH_4^+ + Cl$$
.

Оно неустойчиво и быстро распадается:

$$[Hg_2NH_2]Cl \Leftrightarrow HgNH_2Cl\downarrow + Hg\downarrow.$$

Почернение осадка происходит вследствие образования металлической ртути.

ПРОВЕРОЧНЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ СЕРЕБРА И РТУТИ (I)

Если обнаружить серебро в аммиачном растворе не удалось, то для разделения ртути и серебра и обнаружения их нагревают осадок со смесью 1 капли 6M раствора HNO_3 с 3 каплями концентрированной HCl. При этом ртуть переходит в раствор, образуя $HgCl_4^{2-}$, тогда как серебро остается в осадке в виде AgCl. Отцентрифугировав осадок, к капле центрифугата добавляют несколько капель раствора $SnCl_2$. Белый, чернеющий осадок $(Hg_2Cl_2\downarrow \to Hg\downarrow)$ подтверждает присутствие ртути.

$$\begin{aligned} 2HgCl_4^{2-} + SnCl_4^{2-} &\Leftrightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + SnCl_6^{2-} + 4 Cl^-. \\ Hg_2Cl_2 \downarrow + SnCl_4^{2-} &\Leftrightarrow 2 Hg \downarrow + SnCl_6^{2-}. \end{aligned}$$

Не растворившийся при действии кислот остаток (**AgCl**) промывают дистиллированной водой и обрабатывают несколькими каплями 25 % раствора аммиака при слабом нагревании. В центрифугате, содержащем $\mathbf{Ag(NH_3)_2}^+$, обнаруживают серебро (реакции 2.4.2).

3. АНАЛИЗ РАСТВОРА СМЕСИ КАТИОНОВ III И IV АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

3.1. ДРОБНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНА КАЛЬЦИЯ Ca²⁺

Несколько капель исходного раствора обрабатывают при нагревании $1M H_2SO_4$ до кислой реакции по лакмусу. Смесь быстро центрифугируют, каплю горячего раствора помещают на стеклянную пластинку и через несколько минут наблюдают под микроскопом. В присутствии кальция образуются кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в виде игл и розеток:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \Leftrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$$
.

3.2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ Ш АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Раствор, содержащий катионы III и IV аналитических групп, обрабатывают раствором 1М H_2SO_4 до полноты осаждения сульфатов группы. Смесь нагревают на водяной бане, центрифугируют и промывают разбавленным раствором промывной жидкости открывают ионы Ca^{2+} реакцией (3.2.3.1). Для полноты осаждения сульфата кальция к прозрачному центрифугату добавляют несколько капель этилового спирта. Если при этом наблюдается помутнение раствора, проводят повторное центрифугирование. Процедуру повторяют до прекращения образования осадка. Осадок сульфатов катионов III группы анализируют по схеме III.

Для перевода в раствор катионов III аналитической группы используют операцию карбонизации. Осадок сульфатов **BaSO**₄, **SrSO**₄ и **CaSO**₄ превращают в карбонаты:

$$BaSO_4 \downarrow + CO_3^2 \Leftrightarrow BaCO_3 + SO_4^2$$
,

которые легко растворяются даже в слабой СН₃СООН.

С этой целью к осадку приливают 2-3 мл концентрированного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , нагревают смесь при перемешивании почти до кипения не менее 5 минут. Затем осадок центрифугируют, раствор отделяют от осадка с помощью капилляра с каучуковым наконечником, прибавляют новую порцию раствора соды и снова нагревают. Чтобы превратить сульфаты в карбонаты в количестве, достаточном для проведения анализа, необходимо сменить раствор соды не менее пяти раз. Операцию карбонизации проводят до тех пор, пока в последней порции центрифугата не будут обнаруживаться сульфат-ионы. Для проверки полноты карбонизации отбирают 2 капли последней порции содового раствора, подкисляют 2M **HCl** до $pH\sim3$ (по универсальному индикатору) и добавляют

раствор $BaCl_2$. Отсутствие белого осадка $BaSO_4$ свидетельствует о полном превращении осадка сульфатов катионов III аналитической группы в карбонаты.

Осадок карбонатов промывают дистиллированной водой до тех пор, пока не будет полностью отмыта сода (испытание хлористым барием). Растворяют осадок в минимальном количестве 2М **СН₃СООН** при нагревании, добавляя каждую следующую каплю кислоты только после окончания выделения **СО**₂:

$$BaCO_3 \downarrow + 2CH_3COOH \Leftrightarrow Ba^{2+} + 2CH_3COO^{-} + H_2O + CO_2 \uparrow$$
.

К 2 каплям раствора добавляют 2М CH_3COONa до pH 4–6 по универсальному индикатору и в отдельной пробе обнаруживают ионы Ba^{2+} реакцией с дихроматом калия (3.2.1.1) и другими, указанными в разделе 3.2.1. Если ион Ba^{2+} обнаружен, то ко всему раствору прибавляют раствор 2М CH_3COONa до pH 4,0 и раствор $K_2Cr_2O_7$ до полного осаждения бария. Смесь нагревают, перемешивают, центрифугируют и отделяют осадок от раствора. Для устранения мешающего действия ионов $Cr_2O_7^{2-}$ центрифугат обрабатывают концентрированным раствором Na_2CO_3 , нагревают в течение 5–10 минут и отделяют осадок карбонатов $SrCO_3$ и $CaCO_3$ от раствора. Осадок 2–3 раза промывают дистиллированной водой и растворяют в минимальном количестве 2М CH_3COOH .

В одной части полученного раствора открывают ионы \mathbf{Sr}^{2+} с помощью реакций 3.2.2.

К другой части раствора добавляют равный объем насыщенного раствора ($\mathbf{NH_4}$)₂ $\mathbf{SO_4}$ и нагревают в течение 5 минут. При этом ионы \mathbf{Sr}^{2+} переходят в осадок $\mathbf{SrSO_4}$, а ионы \mathbf{Ca}^{2+} большей частью останутся в растворе в виде комплексов $\mathbf{CaSO_4}$, $\mathbf{Ca(SO_4)_2}^{2-}$. После отделения осадка в центрифугате открывают ионы \mathbf{Ca}^{2+} реакциями 3.2.3.

При отсутствии \mathbf{Ba}^{2+} в растворе сначала проводят обнаружение \mathbf{Sr}^{2+} . При наличии ионов \mathbf{Sr}^{2+} отделение их от ионов \mathbf{Ca}^{2+} необязательно, если ионы \mathbf{Ca}^{2+} обнаруживать с помощью гексацианоферроата калия $\mathbf{K_4[Fe(CN)_6]}$, с которым ион стронция не взаимодействует (реакция 3.2.3.3).

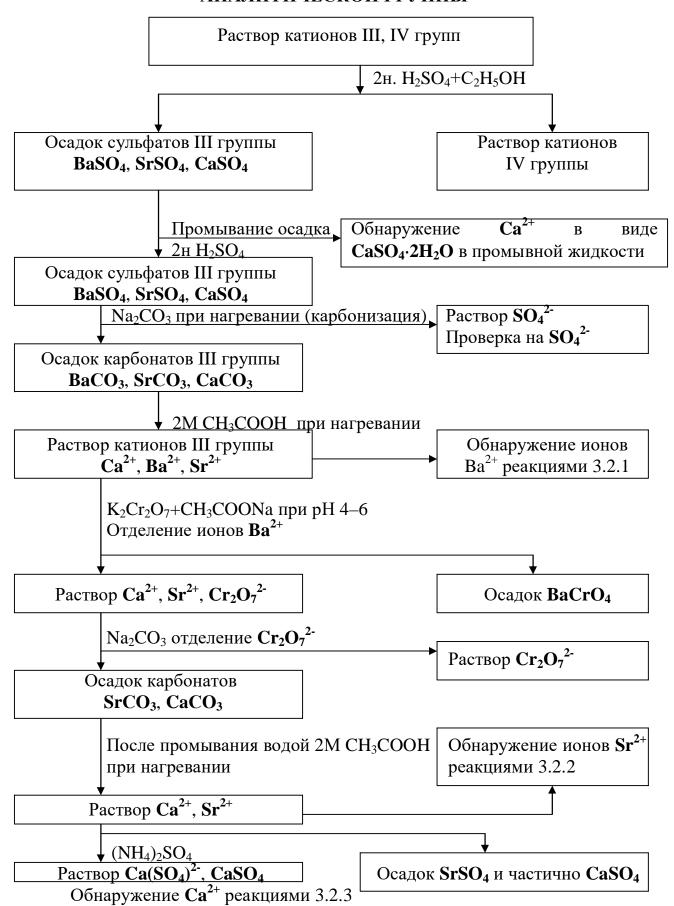
3.2.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА БАРИЯ ${\bf Ba}^{2+}$

3.2.1.1. К капле испытуемого раствора при рН не выше 4,0 (желтооранжевая окраска по универсальному индикатору) прибавляют каплю раствора дихромата калия. В присутствии ионов бария выпадает желтый осадок:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \Leftrightarrow 2BaCrO_4 \downarrow + 2H^+$$
.

3.2.1.2. На стеклянной пластинке смешивают каплю анализируемого

СХЕМА III. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



раствора и каплю раствора иодата калия КІО3. При наличии бария:

$$Ba^{2+} + 2IO_3^- \Leftrightarrow Ba(IO_3)_2 \downarrow$$

выпадают бесцветные кристаллы в виде игл с обоими заостренными концами и дендритов – пучков из игл.

3.2.1.3. На фильтровальную бумагу, пропитанную раствором родизоната натрия ($Na_2C_6O_6$), наносят каплю слабокислого анализируемого раствора. В присутствии ионов Ba^{2+} появляется красно-бурый осадок:

$$Ba^{2+} + C_6O_6^{2-} \Leftrightarrow BaC_6O_6 \downarrow$$
.

Этот осадок при смачивании его 0,5 M **HCl** переходит в ярко-красный (кислый родизонат бария).

3.2.2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА СТРОНЦИЯ ${ m Sr}^{2+}$

3.2.2.1. Каплю анализируемого раствора на стеклянной пластинке обрабатывают насыщенным раствором KIO_3 . В присутствии ионов Sr^{2+} .выпадают кристаллы иодата стронция в форме интегралов (наблюдение под микроскопом):

$$Sr^{2+} + 2IO_3^- \Leftrightarrow Sr(IO_3)_2 \downarrow$$
.

3.2.2.2. Каплю исследуемого раствора выпаривают на предметном стекле. Сухой остаток растворяют в капле раствора $Cu(NO_3)_2$ и снова упаривают досуха. После охлаждения прибавляют одну каплю 0,05 М CH_3COOH и в прозрачный раствор вносят кристаллик KNO_2 . В присутствии стронция под микроскопом видны мелкие сине-зеленые кубики тройного нитрита $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$ \downarrow

$$2K^{+} + Sr^{2+} + Cu^{2+} + 6NO_{2}^{-} \Leftrightarrow K_{2}Sr[Cu(NO_{2})_{6}] \downarrow.$$

3.2.2.3. На фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого раствора и смачивают влажное пятно каплей раствора родизоната натрия. В присутствии стронция появляется буровато-красное пятно родизоната стронция:

$$Sr^{2+} + C_6O_6^{2-} \Leftrightarrow SrC_6O_6 \downarrow$$
.

В отличие от родизоната бария под действием 0,5 M **HCl** оно обесцвечивается.

3.2.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА КАЛЬЦИЯ Ca²⁺

3.2.3.1. К капле анализируемого раствора добавляют каплю 1М H_2SO_4 , смесь нагревают, центрифугируют. Каплю центрифугата переносят на предметное стекло и ожидают начала кристаллизации. В присутствии ионов кальция выпадают кристаллы гипса в виде игл и розеток:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \Leftrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$$
.

3.2.3.2. Каплю анализируемого раствора на стеклянной пластинке обрабатывают каплей раствора KIO_3 . В присутствии ионов Ca^{2+} образуются кристаллы в виде удлиненных бипирамид и ромбов:

$$Ca^{2+} + 2IO_3 \Leftrightarrow Ca(IO_3)_2 \downarrow$$
.

3.2.3.3. К 2 каплям исследуемого раствора прибавляют по капле растворы $\mathbf{NH_4Cl}$ и $\mathbf{NH_3}$ и 2 капли раствора $\mathbf{K_4[Fe(CN)_6]}$. Полученную смесь нагревают до кипения и в присутствии \mathbf{Ca}^{2+} наблюдают образование белого осадка $\mathbf{KNH_4Ca[Fe(CN)_6]}$:

$$Ca^{2+} + K^{+} + NH_4^{+} + Fe(CN)_6^{4-} \Leftrightarrow KNH_4Ca[Fe(CN)_6] \downarrow$$
,

нерастворимого в уксусной кислоте. Это позволяет отличить его от $SrCO_3$, который может образовываться в присутствии $(NH_4)_2CO_3$, загрязняющего аммиак.

3.3. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

В сернокислом растворе катионов IV группы (схема IV) после отделения сульфатов катионов III группы можно попытаться провести дробное обнаружение ионов цинка реакциями 3.3.3. Затем раствор, содержащий катионы IV аналитической группы, обрабатывают раствором 6 М NaOH до растворения выпавших в осадок гидроксидов, добавляют несколько капель 3% раствора $\mathbf{H_2O_2}$, перемешивают и нагревают. Если в исследуемом растворе присутствует \mathbf{Cr} (III), то нагревают до полного перехода зеленой окраски $\mathbf{Cr}(\mathbf{OH})_4$ в желтую:

$$2Cr(OH)_4^- + 3H_2O_2 + OH^- \Leftrightarrow 2CrO_4^{-2} + 8H_2O.$$

Избыток пероксида водорода H_2O_2 удаляют кипячением. Для отделения ионов аллюминия к раствору при перемешивании прибавляют небольшими порциями кристаллический NH_4Cl до запаха NH_3 или до исчезновения розовой окраски фенолфталеиновой бумаги при нанесении на

нее капли смеси. Смесь нагревают. При наличии в растворе алюминия выпадает студенистый осадок гидроксида:

$$Al(OH)_4 + NH_4Cl_{\kappa} \Leftrightarrow Al(OH)_3 \downarrow + NH_3 + H_2O + Cl$$
.

Осадок отделяют центрифугированием, промывают 2-3 раза холодной дистиллированной водой и растворяют в 2 M **HCl** при нагревани. В полученном растворе обнаруживают \mathbf{Al}^{3+} реакциями 3.3.1.

Желтый цвет центрифугата, оставшегося после отделения осадка гидроксида алюминия, свидетельствует о присутствии в нем хромат-ионов $\mathbf{CrO_4}^{2-}$. Раствор, содержащий ионы $\mathbf{CrO_4}^{2-}$ и $\mathbf{Zn(NH_3)_4}^{2+}$, нагревают далее с концентрированным раствором карбоната натрия до полного удаления аммиака. При этом выпадает белый осадок ($\mathbf{ZnOH})_2\mathbf{CO_3}$, который отделяют центрифугированием. Полученный осадок растворяют в 2 М растворе \mathbf{HCl} и открывают \mathbf{Zn}^{2+} (реакциями 3.3.3).

3.3.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА АЛЮМИНИЯ Al³⁺

3.3.1.1. В пробирку помещают 3–4 капли раствора соли алюминия, прибавляют избыток концентрированного раствора $\mathbf{NH_3}$ и одну каплю раствора ализарина $\mathbf{C_{14}H_6O_2(OH)_2}$. Содержимое пробирки кипятят 1–2 минуты, охлаждают и прибавляют раствор уксусной кислоты до кислой реакции. Наблюдают образование осадка ализарината алюминия $\mathbf{Al}(\mathbf{OH})_2(\mathbf{C_{14}H_6O_3OH})$ красного цвета.

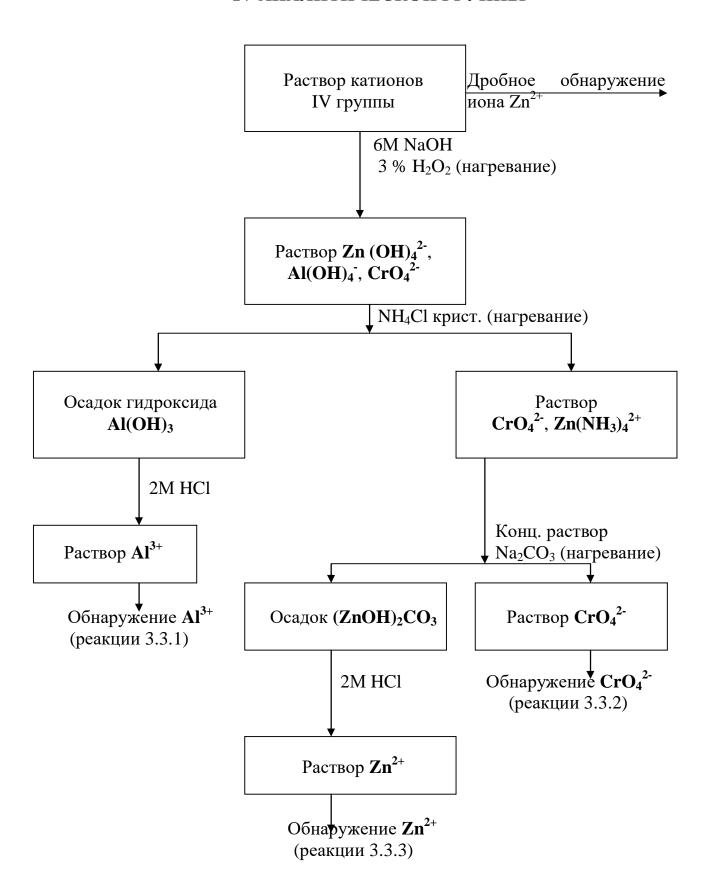
Реакцию с ализарином можно проводить также капельным способом в присутствии $K_4[Fe(CN)_6]$. Мешающие ионы связываются при этом в малорастворимые гексацианоферраты (II) и при промывании пятна водой остаются в центре в отличие от ионов Al^{3+} , которые перемещаются к периферии пятна. При обработке пятна парами аммиака и раствором ализарина на периферии наблюдается красное окрашивание вследствие образовавшегося ализарината алюминия на фоне фиолетовой окраски ализарина в среде NH_3 .

3.3.1.2. К 3–4 каплям раствора соли алюминия прибавляют 2–3 капли раствора $\mathbf{CH_3COOH}$ и 3–5 капель раствора алюминона. Нагревают смесь на кипящей водяной бане, перемешивают, прибавляют 2М $\mathbf{NH_3}$ до щелочной реакции (проба на лакмус) и 2–3 капли раствора $(\mathbf{NH_4})_2\mathbf{CO_3}$. Наблюдается образование окрашенного в красный цвет осадка:

3.3.2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА ХРОМАТА CrO₄²⁻

3.3.2.1. На фильтровальной бумаге или в пробирке смешивают по капле исследуемого раствора и уксуснокислого бензидина.

СХЕМА IV. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



В присутствии хромат-ионов наблюдается синее окрашивание. Бензидин окисляется хромат-ионами в уксуснокислых растворах до бензидиновой сини.

3.3.2.2. Две капли щелочного раствора подкисляют 1М раствором серной кислоты, охлаждают, затем вводят 3 % раствор пероксида водорода. В присутствии хромат-ионов образуется очень неустойчивая пятиокись хрома **CrO**₅ синего цвета. Окраска быстро исчезает.

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \Leftrightarrow 2CrO_5 + 5H_2O$$

3.3.2.3. Каплю щелочного раствора подкисляют уксусной кислотой (проба на лакмус), нагревают и прибавляют одну каплю раствора соли свинца. Образование желтого осадка $PbCrO_4$ указывает на присутствие иона CrO_4^{2-} :

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \Leftrightarrow PbCrO_4 \downarrow$$

3.3.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА ЦИНКА Zn²⁺

3.3.3.1. К капле исследуемого раствора на стеклянной пластинке добавляют каплю тетратиоцианомеркуриата аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Под микроскопом наблюдают образовавшиеся кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$ в форме листьев папоротника, разносторонних треугольников и клиньев:

$$Zn^{2+} + Hg(SCN)_4^{2-} \Leftrightarrow Zn[Hg(SCN)_4] \downarrow$$
.

3.3.3.2. К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют каплю раствора гексацианоферроата калия $K_4[Fe(CN)_6]$. При наличии ионов Zn^{2+} выпадает белый осадок:

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

- **3.3.3.3.** В пробирке к 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1мл ацетатного буфера (составленного из равных объемов 2 М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия) и 1–2 мл 110 % раствора дитизона (дифенилтиокарбазона), приготовленного на хлороформе. В присутствии ионов цинка \mathbf{Zn}^{2+} слой органического растворителя окрашивается в красный цвет.
- **3.3.3.4.** К 3-5 каплям исследуемого раствора добавляют 0,5 мл формиатной буферной смеси (pH \sim 2) и приливают свежеприготовленную сероводородную воду. Выпадает белый осадок сульфида цинка:

$$Zn^{2+} + H_2S \Leftrightarrow ZnS \downarrow + 2H^+$$
.

4. АНАЛИЗ РАСТВОРА СМЕСИ КАТИОНОВ V И VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

4.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Фиксируют цвет раствора смеси катионов. В растворе желтого цвета возможно присутствие $\mathbf{Fe^{3+}}$, а оранжевого – ионов $\mathbf{Fe^{3+}}$ и $\mathbf{Co^{2+}}$. Зеленый цвет указывает на наличие иона $\mathbf{Ni^{2+}}$ или смеси ионов $\mathbf{Cu^{2+}}$ и $\mathbf{Fe^{3+}}$; светло-зеленый – $\mathbf{Fe^{2+}}$, сине-зеленый или зеленовато-синий – $\mathbf{Cu^{2+}}$ и $\mathbf{Ni^{2+}}$ или $\mathbf{Fe^{3+}}$ и $\mathbf{Cu^{2+}}$; красно-фиолетовый – $\mathbf{Co^{2+}}$ + $\mathbf{Cu^{2+}}$, сине-фиолетовый – $\mathbf{Co^{2+}}$ + $\mathbf{Ni^{2+}}$. Однако в разбавленных растворах интенсивность окраски бывает недостаточна для визуального наблюдения.

4.2. ДРОБНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ V И VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

4.2.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА Fe³⁺

4.2.1.1. К капле анализируемого раствора прибавляют каплю 2M HCl и каплю раствора гексацианоферроата калия $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии ионов Fe^{3+} выпадает синий осадок ("берлинская лазурь"):

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

Если с $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется красно-бурый осадок, то это признак присутствия меди.

4.2.1.2. К капле анализируемого раствора прибавляют каплю 2M HCl и одну каплю **KSCN**. Образование красного окрашивания свидетельствует о наличии ионов \mathbf{Fe}^{3+} :

$$Fe^{3+} + nSCN^- \Leftrightarrow Fe(SCN)_n^{3-n}$$
.

При добавлении **NaF** окраска исчезает вследствие образования ${\rm FeF_6}^{3-}$.

$$Fe(SCN)_n^{3-n} + 6F \Leftrightarrow FeF_6^{3-} + nSCN$$
.

4.2.2. ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНА НИКЕЛЯ Ni^{2+}

4.2.2.1. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора Na_2HPO_4 ("подстилка"). К центру пятна прикасаются капилляром с исследуемым раствором и снова действуют каплей раствора Na_2HPO_4 для того, чтобы связать мешающие ионы в неокрашенные комплексы или

малорастворимые фосфаты. После этого обводят пятно по периферии капилляром с раствором диметилглиоксима и обрабатывают его парами аммиака. В присутствии \mathbf{Ni}^{2+} образуется розовое кольцо, а при больших количествах — все пятно окрашивается в розовый цвет.

$$N_{1}^{2+} + 2 H_{3}^{2}C^{-}C^{-}NOH$$
 $H_{3}^{2}C^{-}C^{-}NOH$
 $H_{3}^{2}C^{-}C^{-}NOH$
 $H_{3}^{2}C^{-}C^{-}NOH$
 $H_{3}^{2}C^{-}C^{-}NOH$
 $H_{3}^{2}C^{-}C^{-}NOH$
 $H_{3}^{2}C^{-}C^{-}NOH$

В присутствии ионов \mathbf{Fe}^{2+} их предварительно окисляют до \mathbf{Fe}^{3+} , добавив 2–3 капли 3 % раствора $\mathbf{H_2O_2}$.

4.2.3. ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНА РТУТИ Hg^{2+}

4.2.3.1. 2–3 капли исследуемого раствора помещают на медную пластинку (предварительно очищенную 3М **HNO**₃, промытую водой и вытертую фильтровальной бумагой). Через несколько минут смывают капли водой и пятно вытирают фильтровальной бумагой. В присутствии ртути появляется серебристый налет металлической ртути:

$$HgCl_4^{2-} + Cu \Leftrightarrow Hg \downarrow + Cu^{2+} + 4C\Gamma$$
.

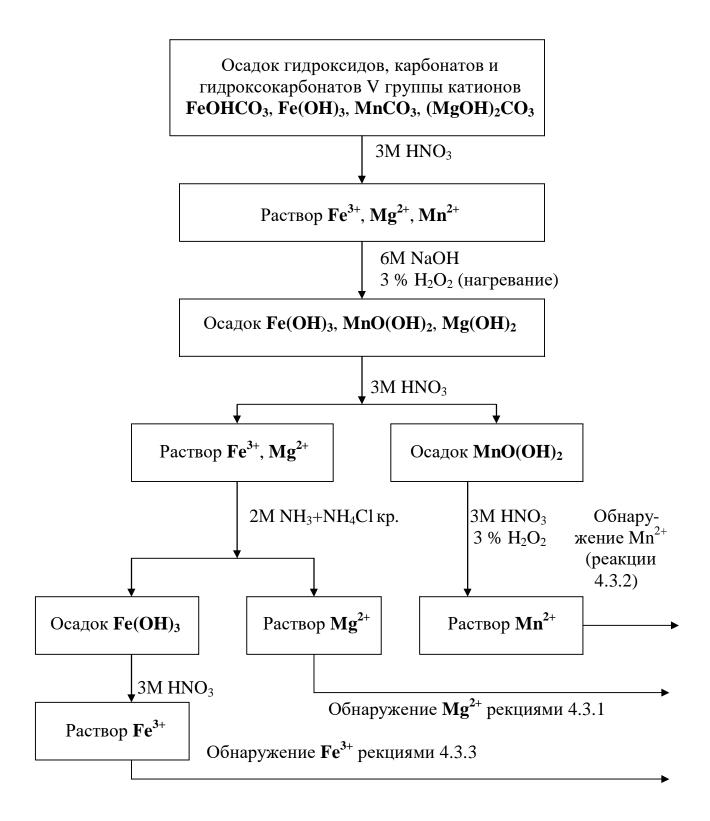
4.3. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К раствору, содержащему катионы V и VI групп, добавляют 3 капли 1М раствора $(\mathbf{NH_4})_2\mathbf{CO_3}$, а затем 1 М раствор $\mathbf{Na_2CO_3}$ до появления мути, приливают 2–3-х кратный объем 25 % раствора $\mathbf{NH_3}$, тщательно перемешивают и нагревают. Катионы V аналитической группы выпадают в осадок в виде гидроксидов, карбонатов и гидроксокарбонатов: **FeOHCO₃**, **Fe(OH)₃**, $\mathbf{MnCO_3}$, $(\mathbf{MgOH})_2\mathbf{CO_3}$. Катионы VI аналитической группы остаются в растворе в виде аммиачных комплексов:

 $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cd(NH_3)_4^{2+}$, $Co(NH_3)_6^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Hg(NH_3)_4^{2+}$.

Анализ осадка представлен схемой V. Осадок катионов V группы после центрифугирования отделяют, промывают 2M раствором $\mathbf{NH_3}$, затем водой и растворяют в 3M $\mathbf{HNO_3}$. Если осадок не растворяется, то можно добавить 2–3 капли 3 % раствора $\mathbf{H_2O_2}$. В раствор переходят ионы $\mathbf{Fe^{3+}}$, $\mathbf{Mg^{2+}}$, $\mathbf{Mn^{2+}}$. Следует отметить, что в осадке могут остаться нерастворимые в кислотах соединения \mathbf{Hg} (II). К раствору добавляют 6M \mathbf{NaOH} до щелочной среды и 3 % раствор $\mathbf{H_2O_2}$, перемешивают и нагревают. Образовавшийся осадок гидроксидов растворяют в 3M $\mathbf{HNO_3}$. В этом случае в раствор переходят только ионы $\mathbf{Fe^{3+}}$ и $\mathbf{Mg^{2+}}$; в осадке остается $\mathbf{MnO(OH)_2}$. Для разделения ионов

СХЕМА V. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



 ${\bf Fe^{3+}}$ и ${\bf Mg^{2+}}$ к раствору добавляют 2M раствор ${\bf NH_3}$ и кристаллический ${\bf NH_4Cl}$. В присутствии солей аммония осадок ${\bf Mg(OH)_2}$ не образуется, и ион магния остается в растворе, где его обнаруживают с помощью реакций 4.3.1. Осадок гидроксида железа растворяют в 3M ${\bf HNO_3}$ и в растворе открывают ионы ${\bf Fe^{3+}}$ реакциями 4.2.1.

Осадок $MnO(OH)_2$ растворяют в 3M HNO_3 с добавлением нескольких капель 3 % раствора H_2O_2 :

$$MnO(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \Leftrightarrow Mn^{2+} + 3H_2O + O_2 \uparrow$$
.

Анализируют \mathbf{Mn}^{2+} по реакциям (4.3.2).

4.3.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ ${\rm Mg}^{2+}$

4.3.1.1. Смешивают в пробирке 1–2 капли анализируемого раствора с 2–3 каплями 2M раствора HCl и 1–2 каплями раствора гидрофосфата натрия **Na₂HPO₄**. После этого прибавляют к раствору по одной капле 10 % раствора **NH₃**, **перемешивая содержимое пробирки после добавления каждой капли.** Прибавление аммиака необходимо продолжать до pH~9 (розовый цвет бумажки, смоченной фенолфталеином). Переносят палочкой каплю смеси на стеклянную пластинку. Под микроскопом наблюдают кристаллы, имеющие форму листьев папоротника, звездочек.

$$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} + 6H_2O \Leftrightarrow Mg NH_4 PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow$$
.

4.3.1.2. К капле анализируемого раствора в пробирке прибавляют каплю раствора магнезона I (п-нитробензолазорезорцина) и 2 капли 2М раствора **NaOH**. В присутствии магния раствор окрашивается в синий цвет или выпадает синий осадок.

$$Mg^{2+} + 2OH^- \Leftrightarrow Mg (OH)_2 \downarrow$$
.

Гидроксид магния адсорбирует красно-фиолетовый магнезон I, который окрашивает осадок в синий цвет.

4.3.1.3. К капле анализируемого раствора в пробирке прибавляют 25 % раствор $\mathbf{NH_3}$ до щелочной реакции и каплю спиртового раствора 8-оксихинолина, перемешивают и переносят каплю полученного раствора с осадком на стеклянную пластинку. При наличии магния под микроскопом наблюдают зеленовато-желтый осадок оксихинолята магния $\mathbf{Mg}(\mathbf{C_9H_6NO})_2$ в форме линз и розеток.

4.3.2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА МАРГАНЦА Mn²⁺

4.3.2.1. В пробирку помещают немного висмутата натрия **NaBiO**₃, прибавляют 6–8 капель 3M раствора **HNO**₃ и каплю исследуемого раствора. Смесь перемешивают и дают стоять 1–2 минуты. В присутствии марганца раствор окрашивается перманганат-ионами в фиолетово-розовый цвет:

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_{3TB} + 14H^{+} \Leftrightarrow 5Bi^{3+} + 5Na^{+} + 2MnO_{4}^{-} + 7H_{2}O.$$

4.3.2.2. Каплю исследуемого раствора наносят на фильтровальную бумажку и обрабатывают парами аммиака. В присутствии \mathbf{Mn}^{2+} образуется $\mathbf{MnO}(\mathbf{OH})_2$, который быстро окисляется кислородом воздуха в $\mathbf{MnO}(\mathbf{OH})_2$. Пятно при этом буреет. Если на пятно подействоать каплей раствора уксуснокислого бензидина, то оно посинеет.

 $C_{12}H_8(NH_2)_2 + MnO(OH)_2 \downarrow + 2CH_3COOH \Leftrightarrow C_{12}H_8(NH)_2 + Mn^{2+} + 2CH_3COO^- + 3H_2O.$

$$C_{12}H_8(NH)_2 + C_{12}H_8(NH_2)_2 \Leftrightarrow C_{12}H_8(NH)_2 - C_{12}H_8(NH_2)_2$$
.

В первой стадии реакции амидные группы -**NH**₂ бензидина окисляются в имидные группы =**NH** под действием **MnO(OH)**₂. Во второй стадии молекулы полученного вещества $C_{12}H_8(NH)_2$ соединяются со второй молекулой бензидина с образованием соединения, окрашенного в синий цвет.

4.3.2.3. На фильтровальную бумажку помещают 1 каплю раствора нитрата серебра и обрабатывают ее каплей концентрированного раствора аммиака. На пятно действуют каплей анализируемого раствора. В присутствии ионов \mathbf{Mn}^{2+} в центре пятна быстро образуется черный осадок металлического серебра, а на периферии бурое кольцо $\mathbf{MnO}(\mathbf{OH})_2$. Для ускорения реакции целесообразно подержать бумажку над кипящей водяной баней.

$$2Ag(NH_3)_2^+ + Mn^{2+} + 4OH^- \Leftrightarrow MnO(OH)_2 \downarrow + 2Ag \downarrow + 4NH_3 + H_2O.$$

4.3.2.4. В пробирку помещают немного ${\bf PbO_2}$ и прибавляют 5 капель ${\bf HNO_3}$ (I : I). Смесь перемешивают и нагревают в течение 1–2 минут. Затем прибавляют не более 1–2 капель исследуемого раствора и снова содержимое пробирки нагревают. В присутствии марганца жидкость окрашивается в фиолетово-розовый цвет, свойственный иону ${\bf MnO_4}^-$:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_{2TB} + 4H^{+} \Leftrightarrow 2MnO_{4}^{-} + 5Pb^{2+} + 2H_{2}O.$$

Поскольку оксиды свинца могут быть загрязнены соединениями марганца, необходимо проведение "холостого" опыта.

4.4. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К раствору аммиакатов VI аналитической группы (схема VI) добавляют 1 M раствор $\mathbf{H_2SO_4}$ до кислой реакции (проба на лакмус!) и **несколько кристалликов** тиосульфата натрия $\mathbf{Na_2S_2O_3}$ и длительно нагревают (для разрушения коллоидных растворов). В присутствии ионов ртути (II) и меди (II) выпадают осадки:

$$Hg^{2+} + S_2O_3^{2-} + HOH \Leftrightarrow HgS \downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+.$$

$$2Cu^{2+} + 3S_2O_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow Cu_2S \downarrow + S_4O_6^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Осадки $\mathbf{Cu_2S}$ и \mathbf{HgS} отделяют центрифугированием, промывают водой и обрабатывают при нагревании 3М $\mathbf{HNO_3}$. В полученном растворе открывают ионы $\mathbf{Cu^{2+}}$ реакциями 4.4.1. К нерастворившемуся осадку \mathbf{HgS} добавляют смесь 2М \mathbf{HCl} и 3 % раствора пероксида водорода $\mathbf{H_2O_2}$ (1:3) и нагревают:

$$HgS\downarrow + H_2O_2 + 4H^+ + 4C\Gamma \Leftrightarrow H_2[HgCl_4] + S\downarrow + 2H_2O.$$

Ртуть переходит в раствор, в котором ее обнаруживают реакциями 4.4.2.

Раствор, содержащий $Cd(S_2O_3)_2^{2-}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , H_2S , $S_2O_3^{2-}$ кипятят до полного удаления H_2S (фильтровальная бумага, смоченная раствором $Pb(NO_3)_2$, перестает чернеть). Добавляют 6М NaOH до щелочной среды. Выпавшие в осадок гидроксиды $Cd(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ промывают дистиллированной водой, центрифугируют и растворяют в 2М HCl. В полученном растворе открывают ионы Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} реакциями 4.4.3; 4.4.4; 4.4.5 соответсвенно.

4.4.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА МЕДИ Cu^{2+}

4.4.1.1. К двум-трем каплям исследуемого раствора добавляют 3-6 капель водного раствора $\mathbf{NH_3}$. Появляется синее окрашивание раствора, что свидетельствует о реакции:

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \Leftrightarrow Cu[(NH_3)_4]^{2+}$$
.

Проведению реакции мешают ионы \mathbf{Co}^{2+} и \mathbf{Ni}^{2+} .

4.4.1.2. На фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора, обрабатывают парами $\mathbf{NH_3}$, добавляют каплю рубеановодородной кислоты $\mathbf{H_2(SCNH)_2}$. Образуется темно-зеленое или черное пятно рубеаната меди:

$$Cu^{2+}$$
 + $H-S-C=NH$ $HN=C-C=NH$ S S $+2H+$

4.4.1.3. На стеклянную пластинку помещают каплю исследуемого азотнокислого раствора и прибавляют 1-2 капли раствора тетратиоцианомеркуриата аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Выпадение осадка $Cu[Hg(SCN)_4]$ в виде желто-зеленых розеток или игл с поперечными отростками указывает на присутствие меди (наблюдение под микроскопом).

$$Cu^{2+} + Hg(SCN)_4^{2-} \Leftrightarrow Cu[Hg(SCN)_4] \downarrow$$
.

4.4.1.4. К капле азотнокислого исследуемого раствора в пробирке или на фильтровальной бумаге прибавляют каплю раствора гексацианоферроата калия. Красно-бурый осадок указывает на присутствие \mathbf{Cu}^{2+} :

$$Cu^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \Leftrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$
.

4.4.2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА РТУТИ ${\bf Hg}^{2+}$

4.4.2.1. 2–3 капли исследуемого раствора помещают на медную пластинку или монету (предварительно очищенные 3М **HNO**₃, промытые водой и вытертые фильтровальной бумагой). Через несколько минут смывают капли водой и пятно вытирают фильтровальной бумагой. В присутствии ртути появляется серебристый налет металлической ртути:

$$HgCl_4^{2-} + Cu \Leftrightarrow Hg \downarrow + Cu^{2+} + 4Cl$$
.

4.4.2.2. К капле исследуемого раствора прибавляют 1-2 капли раствора хлорида олова. Появление сначала белого ($\mathbf{Hg_2Cl_2}$), а затем сереющего осадка указывает на присутствие ртути.

$$2\text{HgCl}_4^{2-} + \text{SnCl}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + \text{SnCl}_6^{2-} + 4\text{Cl}^-$$

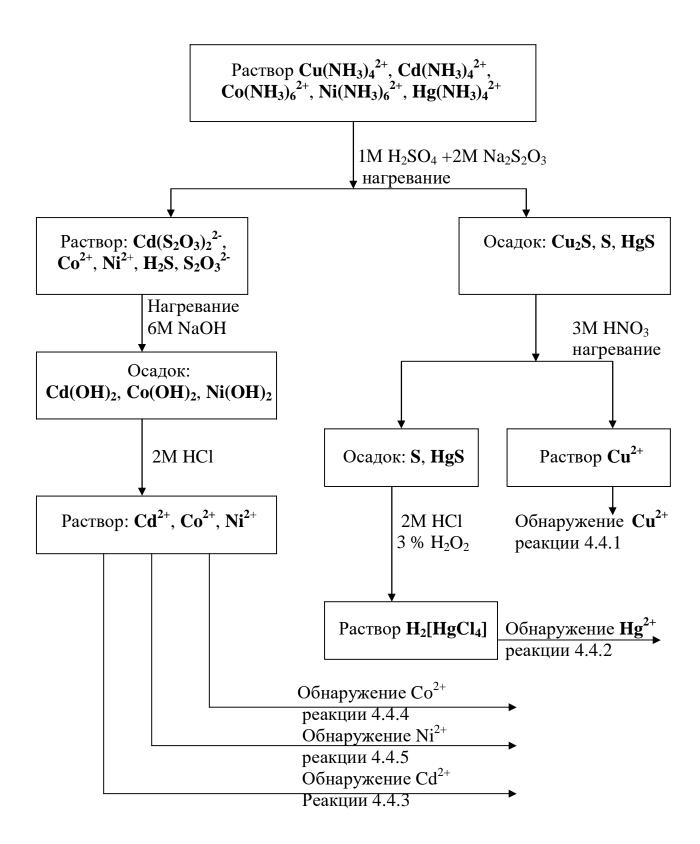
$$Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4^{2-} \Leftrightarrow 2 Hg\downarrow + SnCl_6^{2-}$$
.

4.4.2.3. К капле исследуемого раствора прибавляют каплю дифенилкарбазида и кристаллик соды. Синий или фиолетовый осадок указывает на присутствие ртути.

4.4.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА КАДМИЯ Cd^{2+}

4.4.3.1. Каплю солянокислого раствора помещают на стеклянную пластинку, прибавляют каплю раствора тетратиоцианомеркуриата аммония

СХЕМА VI. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



 $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Бесцветные кристаллы $Cd[Hg(SCN)_4]$ в виде призм с затемненными гранями указывают на присутствие кадмия.

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

- **4.4.3.2.** На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора дифенилкарбазида $(C_6H_5NHNH)_2CO$ и каплю испытуемого солянокислого раствора. Бумагу держат над концентрированным раствором аммиака. В присутствии кадмия появляется красно-фиолетовое окрашивание внутрикомплексной соли.
- **4.4.3.3.** На фильтровальную бумагу помещают каплю анализируемого раствора и каплю раствора n-нитрофенилдиазоамино-n-азобензола (кадиона) $NO_2C_6H_4N=N-NHC_6H_4-N=NC_6H_5$ и каплю 2M раствора NaOH. В присутствии кадмия пятно на бумаге окрашивается в розовый цвет. В отсутствие кадмия оно фиолетового цвета.

В условиях реакции выпадает осадок гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$, на котором адсорбируется краситель.

4.4.3.4. К 4–5 каплям солянокислого раствора (pH~2–3 по универсальному индикатору) добавляют **свежеприготовленную** сероводородную воду. В присутствии кадмия образуется желтый осадок:

$$Cd^{2+} + H_2S \Leftrightarrow CdS \downarrow + 2H^+$$
.

4.4.3.5. Каплю исследуемого раствора помещают на стеклянную пластинку или фильтровальную бумагу и прибавляют каплю $K[BiI_4]$.

Для получения $K[BiI_4]$ добавляют к раствору нитрата висмута $Bi(NO_3)_3$ раствор KI до растворения черного осадка BiI_3 .

В присутствии кадмия появляется черное пятно **BiI**₃, исчезающее при добавлении **KI**:

$$Cd^{2+} + 2[BiI_4]^{-} \Leftrightarrow CdI_2 \downarrow + 2BiI_3 \downarrow.$$

$$BiI_3 \downarrow + I^{-} \Leftrightarrow [BiI_4]^{-}.$$

4.4.4. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА КОБАЛЬТА Co²⁺

4.4.4.1. На фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора; бумагу осторожно высушивают над водяной баней и смачивают каплей спиртового раствора рубеановодородной кислоты $H_2(SCNH)_2$. В присутствии кобальта появляется бурое окрашивание $Co(SCNH)_2$.

$$Co^{2+}$$
 + $H-S-C=NH$ $HN=C-C=NH$ S S $+2H$

Если в растворе находятся кобальт и никель, то на бумаге образуются две зоны: в центре — бурое пятно рубеаната кобальта, а на периферии — синее-фиолетовое кольцо рубеаната никеля.

4.4.4.2. На стеклянной пластинке смешивают каплю солянокислого исследуемого раствора с каплей раствора тетратиоцианомеркуриата аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. В присутствии кобальта образуются темно-синие кристаллы $Co[Hg(SCN)_4]$ в форме призм, игл, розеток.

$$Co^{2+} + Hg(SCN)_4^{2-} \Leftrightarrow Co[Hg(SCN)_4] \downarrow$$
.

В присутствии иона \mathbf{Cd}^{2+} кристаллы окрашены в голубой цвет и имеют форму призм с затемненными гранями.

4.4.4.3. Каплю солянокислого раствора в пробирке нагревают и добавляют 1-2 капли раствора α -нитрозо- β -нафтола (реактив Ильинского). В присутствии кобальта выпадает красно-бурый осадок α -нитрозо- β -нафтолята кобальта:

$$Co^{3+} + 3C_{10}H_6(NO)OH \Leftrightarrow Co(C_{10}H_6(NO)O)_3 \downarrow + 3H^+.$$

При малых количествах иона \mathbf{Co}^{2+} раствор окрашивается в краснобурый цвет.

4.4.4.4. К 2–3 каплям исследуемого раствора в пробирке прибавляют несколько капель 2М $\mathbf{CH_3COOH}$ и кристаллик нитрита калия $\mathbf{KNO_2}$. Если сразу осадка не образуется, пробирке дают стоять. В присутствии кобальта образуется желтый осадок гексанитрокобальтиата калия:

$$Co^{2+}+3K^{+}+7NO_{2}^{-}+2CH_{3}COOH \Leftrightarrow K_{3}[Co(NO_{2})_{6}]\downarrow +NO\uparrow +H_{2}O+2CH_{3}COO^{-}.$$

4.4.4.5. К 2–3 каплям исследуемого раствора добавляют 1–2 капли уксусной кислоты, 2–3 капли насыщенного раствора **NH**₄**SCN**. В присутствии \mathbf{Co}^{2+} появляется синее окрашивание, связанное с образованием комплексных ионов:

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

4.4.5. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА НИКЕЛЯ (Ni²⁺)

- **4.4.5.1.** К 2–3 каплям исследуемого раствора добавляют 1–2 капли 2 % водного раствора $\mathbf{NH_3}$ (до $\mathbf{pH}\sim 9$) и 2 капли спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии ионов $\mathbf{Ni^{2+}}$ (см. 4.2.2) выпадает яркокрасный осадок.
- **4.4.5.2.** На фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора и смачивают каплей спиртового раствора рубеановодородной кислоты $\mathbf{H_2}(\mathbf{SCNH})_2$. В присутствии никеля образуется синий или фиолетовый осадок рубеаната никеля $\mathbf{Ni}(\mathbf{SCNH})_2$.

$$Ni^{2+}$$
 + $H-S-C=NH$ $HN=C-C=NH$ S S $+2H^+$

5. АНАЛИЗ РАСТВОРА СМЕСИ КАТИОНОВ I-VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

В исходном растворе N_2 1 могут присутствовать ионы: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

5.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

С помощью универсального индикатора (индикаторной бумаги) определяют рН раствора. Фиксируют цвет раствора.

Если раствор бесцветный, то в нем отсутствуют окрашенные катионы, но могут присутствовать $\mathbf{Mn^{2+}}$ и $\mathbf{Fe^{2+}}$, окраску которых трудно заметить в разбавленных растворах. В растворе желтого цвета возможно присутствие $\mathbf{Fe^{3+}}$, а оранжевого – ионов $\mathbf{Fe^{3+}}$ и $\mathbf{Co^{2+}}$. Зеленый цвет указывает на наличие иона $\mathbf{Ni^{2+}}$ или смеси ионов $\mathbf{Fe^{3+}} + \mathbf{Cu^{2+}}$; светло-зеленый – $\mathbf{Fe^{2+}}$, темно-зеленый или фиолетовый – $\mathbf{Cr^{3+}}$, сине-зеленый или зеленовато-синий $\mathbf{Cu^{2+}}$ и $\mathbf{Ni^{2+}}$; розовый – $\mathbf{Co^{2+}}$.

Однако это лишь предварительные наблюдения, облегчающие выполнение анализа. Далее устанавливают наличие или отсутствие катионов в анализируемом растворе, используя дробный или систематический анализ.

5.2. ДРОБНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ

5.2.1. Обнаружение иона натрия (Na^+)

K 3–4 каплям исследуемого раствора прибавляют 1 каплю фенолфталеина и несколько кристалликов $\mathbf{K}_2\mathbf{CO}_3$ до щелочной среды

(устойчивая красная окраска). Смесь нагревают, перемешивают, центрифугируют и отделяют раствор от осадка. Центрифугат подкисляют 2M раствором CH_3COOH до pH 4–6 по универсальному индикатору. В полученном растворе обнаруживают ионы \mathbf{Na}^+ с помощью реакции 2.3.2.

5.2.2. Обнаружение иона кальция (Ca^{2+})

Ион Ca^{2+} можно обнаружить дробным методом с помощью реакции 3.1.

5.2.3. Обнаружение иона цинка (\mathbf{Zn}^{2+})

Из исходного раствора можно обнаружить ион \mathbf{Zn}^{2+} с помощью реакций 3.3.3.3 и 3.3.3.4.

Следует отметить, что при проведении реакции 3.3.3.3 после добавления ацетатного буферного раствора смесь центрифугируют, а затем к нескольким каплям центрифугата добавляют раствор дитизона.

При выполнении реакции 3.3.3.4 следует провести проверочную реакцию на ион цинка. Для этого образовавшийся осадок обрабатывают без нагревания несколькими каплями 2M HCl, центрифугируют и в центрифугате обнаруживают ион \mathbf{Zn}^{2+} реакцией 3.3.3.1.

5.2.4. Обнаружение иона железа (Fe^{3+})

Ион \mathbf{Fe}^{3+} можно обнаружить дробным методом с помощью реакций 4.2.1.1 и 4.2.1.2.

5.2.5. Обнаружение иона никеля (Ni^{2+})

Дробное обнаружение никеля проводят, как описано в разделе 4.2.2.1.

5.2.6. Обнаружение иона марганца (\mathbf{Mn}^{2+})

Ионы \mathbf{Mn}^{2+} можно обнаружить из исходного раствора с помощью реакций 4.3.2.1. и 4.3.2.3.

5.2.7. Обнаружение иона магния (Mg^{2+})

2—3 капли исходного раствора нейтрализуют (NH_4) $_2CO_3$ и проводят полное осаждение карбонатов и гидрокарбонатов. Содержимое пробирки центрифугируют. К центрифугату добавляют 1 каплю 25 % раствора NH_3 и несколько капель 3 % раствора H_2O_2 . В присутствии ионов Mn^{2+} выпадает осадок $MnO(OH)_2$ темно-бурого цвета. После центрифугирования и отделяют раствор от осадка. В центрифугате обнаруживают ионы Mg^{2+} . Для этого к капле центрифугата добавляют каплю раствора NH_4Cl (pH 7–9 по универсальному индикатору) и каплю раствора Na_2HPO_4 . Если в растворе присутствуют ионы Mg^{2+} , то выпадает белый осадок $MgNH_4PO_4$ (см. реакцию 4.3.1.1). Каплю смеси переносят на предметное стекло и под микроскопом наблюдают белые кристаллы в виде шестилучевых звезд и листьев папоротника.

5.2.8. Обнаружение иона кадмия (Cd^{2+})

2-3 капли исходного раствора обрабатывают насыщенным раствором Na_2CO_3 до помутнения. Прибавляют каплю 3M раствора HNO_3 и добавляют кристаллический $NaNO_3$ (KNO_3) до насыщения (прекращения растворения). К полученному раствору добавляют суспензию $Zn(OH)_2$ или 0,1 г цинковой пыли и после перемешивания центрифугируют. Для получения $Zn(OH)_2$ в отдельной пробирке смешивают 4 капли раствора $Zn(NO_3)_2$ с двумя каплями 2M раствора NaOH. К центрифугату, pH которого примерно равен 6, добавляют несколько капель свежеприготовленной сероводородной воды. Наблюдают образование белого осадка ZnS, а в присутствии ионов Cd^{2+} желтого осадка CdS.

5.2.9. Обнаружение ионов ртути ($\mathbf{Hg_2}^{2+}$ и \mathbf{Hg}^{2+})

Дробное обнаружение ионов ртути проводят с помощью реакции 4.4.2.1.

5.2.10. Обнаружение иона ($\mathbf{NH_4}^+$)

Так как ионы $\mathbf{Hg_2}^{2^+}$ и \mathbf{Ag}^+ мешают обнаружению ионов $\mathbf{NH_4}^+$ (при малом содержании ион $\mathbf{NH_4}^+$ можно не обнаружить), то ионы аммония следует открывать после отделения катионов второй группы в виде хлоридов (раствор № 2) с помощью реакций 2.1.1 и 2.1.2.

5.3. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

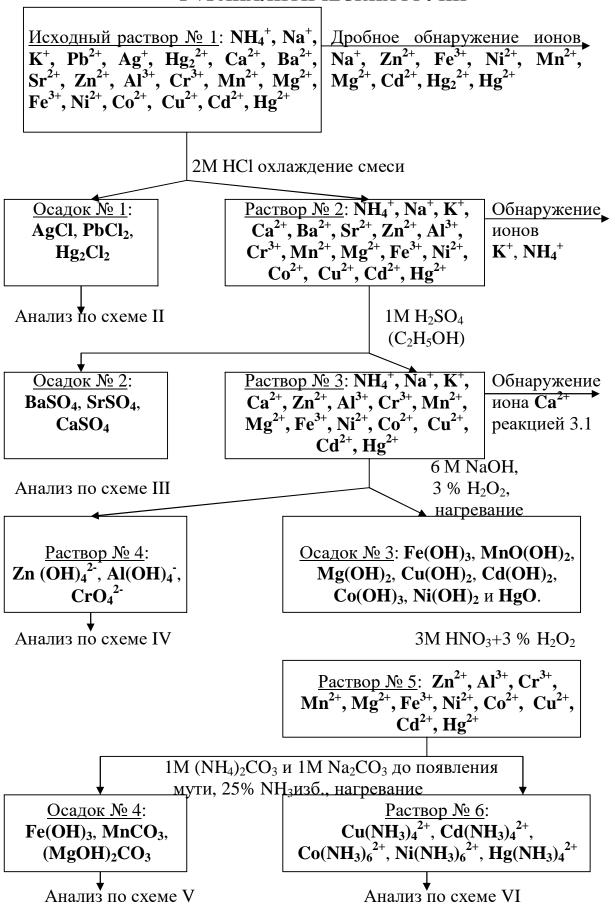
Проводят по схеме VII.

5.3.1. АНАЛИЗ ИСХОДНОГО РАСТВОРА (№ 1)

Вначале выполняют пробу на присутствие катионов II аналитической группы: $\mathbf{Pb^{2+}}$, $\mathbf{Ag^{+}}$, $\mathbf{Hg_2^{2+}}$. Для этого к нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют столько же капель 2M раствора хлороводородной кислоты. Если осадок не образуется, то катионы II аналитической группы отсутствют.

Если осадок образуется, тогда к большей части (2/3) анализируемого раствора № 1 прибавляют примерно полуторный объем 2М раствора хлороводородной кислоты. (1/3 часть исходного раствора оставляют для проверочных реакций). Полученную смесь центрифугируют, проверяют полноту осаждения хлоридов, прибавляя к прозрачному раствору 2М раствор НС1. В случае выпадения осадка кислоту добавляют до полного осаждения хлоридов. Содержимое пробирки охлаждают водопроводной водой для более полного осаждения **PbCl**₂, снова центрифугируют и быстро отделяют

СХЕМА VII. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП



центрифугат от осадка. Если $\mathbf{PbCl_2}$ осажден не полностью, тогда ионы свинца попадут в осадок сульфатов катионов III аналитической группы и будут мешать обнаружению катионов III аналитической группы. Центрифугат (раствор \mathbb{N}_2 2) содержит катионы I, III, IV, V и VI аналитических групп.

Осадок хлоридов (№ 1) промывают 2М раствором HCl. Промывную жидкость исследуют на присутствие свинца реакциями с KJ или K_2CrO_4 (2.4.1.1; 2.4.1.2). Далее осадок анализируют по схеме II, как описано в разделе 2.4.

5.3.2. АНАЛИЗ РАСТВОРА № 2

5.3.2.1. Обнаружение иона аммония ($\mathbf{NH_4}^+$) проводят, как описано в разделе 2.1.

5.3.2.2. Обнаружение иона калия (\mathbf{K}^{+})

В тех случаях, когда ионы аммония обнаружены, открытие ионов \mathbf{K}^+ проводят, как описано в разделе 2.2. Если ионы аммония не обнаружены, тогда обработку формальдегидом не проводят.

Для испытания на присутствие катионов III аналитической группы к нескольким каплям раствора № 2 при нагревании добавляют равный объем 1M раствора серной кислоты. Если осадок не образуется, то можно добавить к этому раствору 1-2 капли этанола. (В присутствии этанола снижается растворимость $CaSO_4$, и он выпадает в осадок.)

Если образуется осадок сульфатов, тогда ко всему раствору № 2 добавляется раствор 1М H_2SO_4 до полноты осаждения сульфатов катионов III аналитической группы. Содержимое пробирки центрифугируют и отделяют раствор от осадка. Центрифугат (раствор № 3) может содержать катионы I, IV, V и VI аналитических групп и частично \mathbf{Ca}^{2+} . Осадок сульфатов промывают дистиллированной водой и анализируют по схеме III, как указано в разделе 3.2.

5.3.3. АНАЛИЗ РАСТВОРА № 3

Каплю раствора № 3 помещают на стеклянную пластинку и ожидают начала кристаллизации. Если под микроскопом наблюдают образование игол и розеток, то это указывает на присутствие ионов кальция (см. реакцию 3.2.3.1).

К раствору № 3 добавляют 3–5 капель 3 % раствора H_2O_2 и 6М раствора **NaOH** по каплям при нагревании и перемешивании до рН 14. Если присутствуют ионы \mathbf{Cr}^{3+} , то зеленая окраска должна перейти в желтую. В осадок выпадают гидроксиды катионов V и VI аналитических групп: $\mathbf{Fe}(\mathbf{OH})_3$, $\mathbf{MnO}(\mathbf{OH})_2$, $\mathbf{Mg}(\mathbf{OH})_2$, $\mathbf{Cu}(\mathbf{OH})_2$, $\mathbf{Cd}(\mathbf{OH})_2$, $\mathbf{Co}(\mathbf{OH})_3$, $\mathbf{Ni}(\mathbf{OH})_2$ и \mathbf{HgO} .

Содержимое пробирки центрифугируют и раствор № 4 отделяют от осадка №3.

В растворе № 4 находятся ионы $Al(OH)_4$, $Zn(OH)_4^2$, CrO_4^2 .

Раствор № 4 анализируют, как описано в разделе 3.3 по схеме анализа IV.

Осадок № 3 промывают 2–3 раза дистиллированной водой и растворяют в 3M растворе $\mathbf{HNO_3}$ с добавлением нескольких капель (3–5 капель) 3 % раствора $\mathbf{H_2O_2}$.

В полученном растворе № 5 содержатся катионы V и VI аналитических групп.

К раствору № 5 добавляют сначала 3 капли $(NH_4)_2CO_3$, потом 1 М раствор Na_2CO_3 до появления мути, а затем 2-х кратный объем 25 % раствора NH_3 , тщательно перемешивают и недолго нагревают. В осадок №4 выпадают катионы V аналитической группы в виде $FeOHCO_3$, $Fe(OH)_3$, $MnCO_3$, $(MgOH)_2CO_3$. Катионы VI аналитической группы остаются в растворе № 6 в виде аммиакатов: $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cd(NH_3)_4^{2+}$, $Co(NH_3)_6^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Hg(NH_3)_4^{2+}$.

Содержимое пробирки центрифугируют и отделяют раствор N_{2} 6 от осадка N_{2} 4.

Раствор № 6 анализируют по схеме VI, как описано в разделе 4.4. Осадок № 4 анализируют по схеме V, как описано в разделе 4.3.

6. АНАЛИЗ АНИОНОВ

Анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга. Обычно обнаружение анионов ведут дробным методом (табл. 2).

В соответствии с этим при анализе анионов групповые реагенты используются не для разделения групп, а для установления наличия или отсутствия анионов данной группы.

Таблица 2 **КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ**

Номер группы	Анионы, образующие группу	Групповой реагент	Растворимость
I	SO ₄ ² -, CO ₃ ² -, PO ₄ ³ -	BaCl ₂ в нейтральном	Соли бария
		или щелочном ра-	малорастворимые
		створе	
II	$C\Gamma$, Br , Γ , S^2	AgNO ₃ в слабокислой	Соли серебра
		среде (разб. HNO ₃)	малорастворимые
III	NO_3 , NO_2	Группового реагента	Соли бария и серебра
		нет	растворимы

Предлагаемая методика рассчитана на анализ смеси солей, хорошо растворимых в воде, или на анализ раствора этих солей.

6.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

6.1.1. 1–2 капли исследуемого раствора помещают на бумагу, пропитанную универсальным индикатором. Сравнивают окраску индикатора со шкалой и определяют рН среды.

Если рН≈1 (среда кислая) и не наблюдается выделение пузырьков газа, то возможно отсутствие S^{2-} , NO_2^{-} , CO_3^{-2-} .

- **6.1.2.** К 2–3 каплям анализируемого раствора, имеющего нейтральную или щелочноую среду (контроль по универсальному индикатору) прибавляют 1–2 капли 1М **BaCl**₂ и перемешивают. Помутнение раствора указывает на присутствие анионов I группы.
- **6.1.3.** 2–3 капли анализируемого раствора подкисляют 2M раствором HNO_3 (смесь должна иметь кислую среду по лакмусу), добавляют 1 каплю раствора $AgNO_3$ и перемешивают. Образование осадка указывает на наличие анионов II группы.
- **6.1.4.** К 1–2 каплям раствора добавляют 1–2 капли 1М H_2SO_4 . Выделение свободного иода (бурое окрашивание раствора или образование серого осадка) и пузырьков газа свидетельствует об одновременном присутствии в растворе NO_2 и Γ :

$$2I^{-} + 2HNO_2 + 2H^{+} \Leftrightarrow I_{2(T)} + 2NO\uparrow + 2H_2O$$
.

- **6.1.5.** 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют 3 капли $1M \ H_2SO_4$ и по каплям $0,002 \ M \ KMnO_4$ до слабо-розовой окраски. Если анализируемый раствор обесцвечивает больше одной капли раствора $KMnO_4$, то это служит признаком возможного присутствия восстановителей: S^2 , $C\Gamma$, $B\Gamma$, Γ , NO_2 .
- **6.1.6.** К нескольким каплям исследуемого раствора добавляют 1М раствор $\mathbf{H_2SO_4}$ и нагревают содержимое пробирки на водяной бане. Выделение газа свидетельствует о возможном присутствии анионов $\mathbf{S^2}$, $\mathbf{NO_2}$, $\mathbf{CO_3}^2$.

6.2. АНАЛИЗ АНИОНОВ В ИССЛЕДУЕМОМ РАСТВОРЕ

6.2.1. ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

6.2.1.1. К 1–2 каплям анализируемого раствора добавляют 2–3 капли раствора $BaCl_2$. Образование осадка свидетельствует о присутствии анионов I группы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Далее в пробирку добавляют несколько капель HCl, раствор перемешивают. Нерастворяющийся полностью осадок указывает на присутствие в анализируемом растворе анионов SO_4^{2-} . В отличие от осадков $BaCO_3$ и $Ba_3(PO_4)_2$ осадок $BaSO_4$ не растворяется в кислотах.

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

6.2.1.2. К капле раствора добавляют по капле 2М CH_3COOH и $Ca(CH_3COO)_2$ (5 %). Перемешивают содержимое пробирки и каплю смеси рассматривают под микроскопом на предметном стекле.

Образование кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, имеющих форму игл, пучков игл, снежинок, свидетельствует о присутствии ионов SO_4^{2-} .

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \Leftrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$$
.

6.2.2. ОБНАРУЖЕНИЕ ФОСФАТ-ИОНА

6.2.2.1. К 1–2 каплям раствора добавляют 1–2 капли магнезиальной смеси и 1–2 капли концентрированного $\mathbf{NH_3}$ до щелочной среды (по лакмусу). Магнезиальную смесь готовят смешивая в пробирке равное количество растворов $\mathbf{NH_4Cl}$, $\mathbf{NH_3}$, $\mathbf{MgCl_2}$.

Образовавшийся белый осадок при исследовании под микроскопом имеет форму листьев папоротника, шестилучевых звезд и снежинок.

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \Leftrightarrow Mg NH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow$$
.

6.2.2.2. Каплю раствора подкисляют 2–3 каплями концентрированной $\mathbf{HNO_3}$ и нагревают раствор. К прозрачному раствору прибавляют 10 капель азотнокислого раствора молибдата аммония $((\mathbf{NH_4})_2\mathbf{MoO_4})$ и кристаллик $\mathbf{NH_4NO_3}$. Смесь нагревают. Образование желтого осадка или пожелтение раствора указывает на присутствие $\mathbf{PO_4}^{3-}$.

$$H_3PO_4 + 3NH_4^+ + 12M_0O_4^{2-} + 21H^+ \Leftrightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12M_0O_3 + 12H_2O_4 \cdot 12M_0O_4 \cdot 12M_0O_5 + 12H_2O_5 \cdot 12M_0O_5 - 12M_0O_5 - 12M_0O_5 - 12M_0O_5 - 12M_0O_5 - 12M_0$$

6.2.3 ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФИД-ИОНА

6.2.3.1. На фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора и каплю раствора $Pb(CH_3COO)_2$. Серое или черное пятно PbS указывает на присутствие сульфид-ионов:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \Leftrightarrow PbS \downarrow$$
.

6.2.3.1. На фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора и каплю нитропруссида натрия. Образование фиолетового или розового пятна $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ подтверждает наличие сульфид-ионов:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + S^{2-} \Leftrightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS].$$

6.2.4. ОБНАРУЖЕНИЕ ИОДИД-ИОНА

Анионы II группы (CI, Br, I) во многих случаях мешают обнаружению друг друга. Определение иодид-, бромид- и хлорид- ионов можно проводить, используя различие их окислительно-восстановительных свойств.

6.2.4.1. Иодид-ион окисляется легче, чем бромид- и хлорид-ионы. Анион \mathbf{I} в отличие от \mathbf{CI} и \mathbf{Br} можно окислить нитрит-ионом в кислой среде: $2\mathbf{I}$ + $2\mathbf{HNO}_2$ + $2\mathbf{H}^+ \Leftrightarrow \mathbf{I}_{2(\mathbf{r})}$ + $2\mathbf{NO}$ + $2\mathbf{H}_2\mathbf{O}$.

Выделяющийся свободный иод легко обнаружить с помощью крахмала или органического растворителя.

Реакцию проводят следующим образом: в две пробирки помещают по 1-2 капли исследуемого раствора и добавляют в каждую по капле раствора $NaNO_2$ или KNO_2 и по 1-2 капли 1M H_2SO_4 .

Затем в первую пробирку добавляют органического растворителя (CCl_4 , CH_3Cl), во вторую — каплю крахмала. Пробирки встряхивают и наблюдают в первой пробирке красную окраску органического растворителя, а во второй — синий цвет иод-крахмала.

6.2.5. ОБНАРУЖЕНИЕ БРОМИД-ИОНА

6.2.5.1. В отсутствие иодид-ионов к капле раствора добавляют 3М HNO_3 до кислой реакции (проба на лакмус) и небольшое количество MnO_2 (PbO_2). Над пробиркой помещают увлажненную флуоресцеиновую бумагу. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане. В присутствии бромидиона происходит выделение свободного брома:

$$2Br^{-} + MnO_2 + 4H^{+} \Leftrightarrow Br_2 \uparrow + Mn^{2+} + 2H_2O$$
.

Выделяющийся бром реагирует с флюоресцеином. При этом на фильтровальной бумаге образуется розовое пятно тетрабромфлуоресцеина (эозина). В избытке брома окраска может исчезнуть.

Хлорид-ионы в аналогичных условиях не окисляются двуокисью марганца (свинца) и поэтому не мешают этой реакции.

6.2.5.2. Если в растворе обнаружены иодид-ионы, то их необходимо предварительно удалить, т. к. иодиды в условиях опыта (6.2.5.1) окисляются до I_2 , который действует на флюоресцеин подобно Br_2 , и мешают определению бромид-иона. К капле исследуемого раствора прибавляют раствор Na_2CO_3 до щелочной среды и по каплям насыщенный раствор $KMnO_4$ до розовой окраски. Смесь нагревают до кипения. Иодидион в этих условиях окисляется до иодата:

$$I + 2MnO_4 + 3H_2O \Leftrightarrow IO_3 + 2MnO(OH)_2 \downarrow + 2OH^-$$
.

Отбирают 2—3 капли раствора над осадком в другую пробирку, подкисляют 3М **HNO**₃ и добавляют **PbO**₂ (**MnO**₂). Помещают над пробиркой флуоресцеиновую бумагу. В присутствии бромид-иона наблюдают появление розового пятна.

6.2.6. ОБНАРУЖЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНА

6.2.6.1. В отсутствие иодид- и бромид-ионов, к капле анализируемого раствора добавляют 1-2 капли 3M HNO_3 и 1-2 капли $Hg_2(NO_3)_2$. Образование белого осадка Hg_2Cl_2 свидетельствует о присутствии хлорид-ионов.

$$2C\Gamma + Hg_2^{2+} \Leftrightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$$
.

6.2.6.2. Если в растворе обнаружены иодид- и бромид-ионы, также осаждаемые $Hg_2(NO_3)_2$, необходимо их окислить до I_2 и Br_2 и удалить из раствора кипячением. Для этого 2–3 капли исследуемого раствора подкисляют 5–6 каплями 3М HNO_3 и добавляют избыток PbO_2 (MnO_2). Смесь кипятят не менее 10 мин. Полноту удаления иода и брома проверяют с помощью влажной иод-крахмальной бумаги, которую держат над пробиркой. Если иод и бром удалены полностью, иод-крахмальная бумага не синеет.

Когда реакция закончена, смесь центрифугируют, каплю центрифугата помещают в другую пробирку и выполняют реакцию обнаружения Cl с раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Образование белого осадка Hg_2Cl_2 указывает на присутствие хлорид-ионов.

6.2.7. ОБНАРУЖЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА

- **6.2.7.1. В отсутствие иодид–ионов** выполняют реакцию с реактивом Грисса (смесь сульфаниловой кислоты и α-нафтиламина).
- K 1–2 каплям исследуемого раствора добавляют 1–2 капли **CH₃COOH** и 5 капель свежеприготовленного реактива Грисса. В течение ~ 5 мин появляется желтое или желто-бурое окрашивание.
- **6.2.7.2.** В отсутствие иодид—ионов в пробирку с анализируемым раствором добавляют 1—2 капли 1M H_2SO_4 и 2 капли раствора KI. В присутствии иона NO_2 образуется I_2 , который окрашивает раствор в бурый цвет или выделяется в виде темно-серого осадка. При этом наблюдается также образование пузырьков газа (см. реакцию 6.2.4.1).

Добавлять крахмал или органический растворитель в данном случае не рекомендуется, т.к. в растворе иодида уже содержится незначительное количество свободного иода. Поэтому появление синей или красной окраски раствора может произойти и в отсутствие нитрит-иона.

6.2.7.3. Если в растворе обнаружены иодид–ионы, к 1-2 каплям анализируемого раствора добавляют 1-2 капли 1M H_2SO_4 . Появление пузырьков газа, бурого окрашивания и темно-серого осадка свидетельствует об одновременном присутствии в растворе NO_2^{-1} и Γ (см. реакцию 6.1.4).

6.2.8. ОБНАРУЖЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

- **6.2.8.1.** В отсутствие мешающих ионов NO_2 , I, Br выполняют реакцию с дифениламином.
- K 2–3 каплям исследуемого раствора, помещенного на стеклянную пластинку, добавляют 5 капель концентрированной $\mathbf{H_2SO_4}$ и 2 капли дифениламина. В присутствии NO_3^- ионов появляется темно-синее окрашивание.

Нитриты реагируют с дифениламином аналогично нитратам. Ионы \mathbf{J} и \mathbf{Br} окисляются смесью азотной и серной кислот.

6.2.8.2. В отсутствие мешающих ионов NO_2, Г, Вг выполняют реакцию "бурого кольца".

Каплю исследуемого раствора помещают на стеклянную пластинку и вносят в нее кристаллик сульфата железа (II). Добавляют сбоку каплю концентрированной H_2SO_4 . При наличии нитрат-иона вокруг кристаллика появляется "бурое кольцо" [Fe(NO)]SO₄:

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \Leftrightarrow 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O.$$

$$Fe^{2+} + NO + SO_4^{2-} \Leftrightarrow [Fe(NO)]SO_4.$$

6.2.8.3. В отсутствие иона NO_2^- проводят рекцию восстановления нитрата до нитрита:

$$NO_3^- + Zn + 2CH_3COOH \Leftrightarrow NO_2^- + Zn^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O.$$

и обнаруживают нитрит с реактивом Грисса (6.2.7.1) или с бензидином.

Каплю раствора помещают на стеклянную пластинку, добавляют две капли уксуснокислого раствора бензидина и несколько крупинок цинковой пыли. В присутствии нитрат-иона вокруг цинка появляется желтое окрашивание.

- **6.2.8.4.** Если в растворе присутствует ион NO_2 , его удаляют кипячением с NH_4Cl .
- 2—3 капли исследуемого раствора помещают в тигель и добавляют несколько кристалликов **NH**₄**Cl**. Смесь нагревают ~ 10 мин. При этом нитриты восстанавливаются до элементарного азота:

$$NO_2^- + NH_4^+ \Leftrightarrow N_2 + Zn^{2+} + 2H_2O$$
.

Полноту удаления NO_2 проверяют по реакции с иодидом калия (6.2.7.1) или с реактивом Грисса (6.2.7.1).

После удаления NO_2^- выполняют обнаружение NO_3^- -иона с помощью реакций 6.2.8.1-6.2.8.3.

6.2.8.5. Если в растворе присутствуют ионы Г, Вг их окисляют до I_2 и Br_2 и удаляют из раствора кипячением, как описано в разделе 6.2.6.2.

Затем проводят обнаружение NO_3 -иона с помощью реакций 6.2.8.1–6.2.8.3.

6.2.9. ОБНАРУЖЕНИЕ КАРБОНАТ-ИОНА

6.2.9.1. В отсутствие мешающих ионов NO_2 , Γ к 1–2 каплям исследуемого раствора добавляют раствор $Pb(CH_3COOH)_2$ до полноты осаждения:

$$CO_3^{2-} + Pb^{2+} \Leftrightarrow PbCO_3 \downarrow$$
.

Раствор центрифугируют и сливают, оставляя над осадком слой \sim 0,5 см. Прибавляют по каплям 3М **HNO**₃. Тонкой палочкой прокалывают слой осадка и наблюдают выделение пузырьков газа \mathbf{CO}_2 .

6.2.9.2. Если в растворе присутствуют ионы NO_2 и Г к нескольким каплям исследуемого раствора добавляют насыщенный раствор **KMnO₄** до розового окрашивания. При этом ионы NO_2 и **Г** окисляются. Из окисленного

раствора осаждают **PbCO**₃ и обнаруживают CO_3^{2-} , как описано выше в п. 6.2.9.1.

7. АНАЛИЗ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ

В качестве объектов исследования могут быть: простые вещества, соли, в том числе двойные и комплексные, оксиды, гидроксиды.

В большинстве случаев исключаются операции разделения.

Анализируемые объекты содержат, как правило, по одному катиону и аниону. Исключение составляют двойные и комплексные соли, которые могут содержать более одного катиона или аниона.

Анализ индивидуального соединения начинают с предварительных испытаний.

1. Визуальные наблюдения.

Рассматривают цвет, форму и величину кристаллов вещества. Соединения кобальта имеют синий и розовый цвет; меди — синий, зеленый; хрома — зеленый, желтый, фиолетовый; железа — буро-желтый, зеленовато-желтый, зеленый; никеля — зеленый, сине-зеленый; марганца — бледнорозовый, красно-фиолетовый.

2. Испытания на растворимость и растворение образца.

Образец измельчают в ступке и отбирают на анализ пробу массой около $0{,}03\ \Gamma.$

Пробу помещают в пробирку и растворяют в воде при нагревании. Смесь центрифугируют. Прозрачный раствор переносят в другую пробирку.

Остаток растворяют в 2 М **HCl**, центрифугируют и отделяют от осадка, который затем растворяют при нагревании в HCl конц. Далее осадок растворяют в 6 М **HNO**₃. Если после этого остается цветной осадок, то его растворяют в смеси концентрированных **HCl** и **HNO**₃ (3:1- царская водка). Как правило, при анализе индивидуальных веществ не объединяют все растворы, а используют только тот раствор, в котором произошло растворение вещества.

Сведения о растворимости некоторых солей в воде приводятся далее и позволяют упростить проведение анализа.

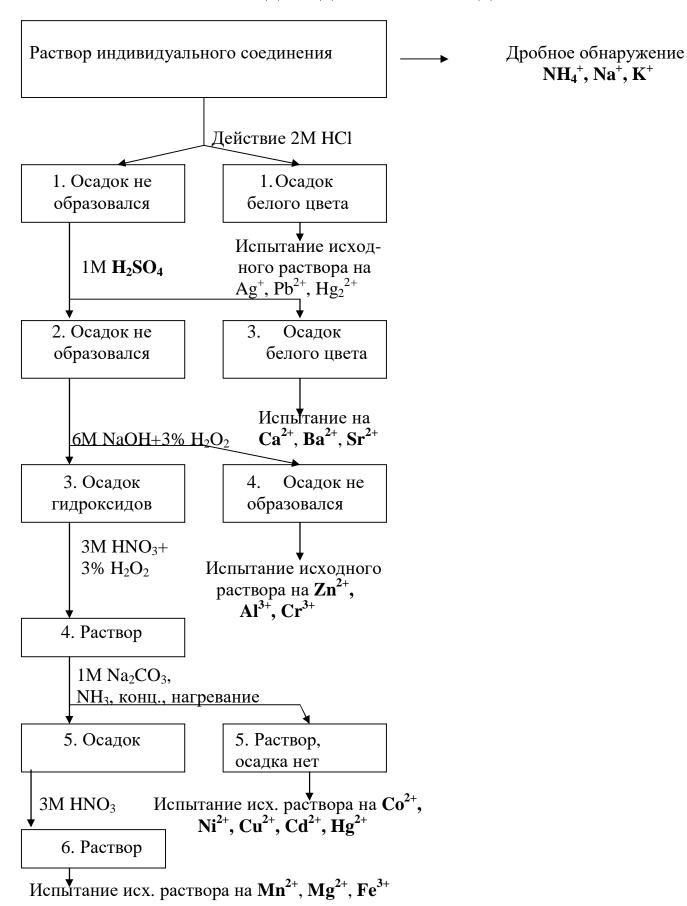
РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ В ВОДЕ

Хлориды. Растворимы все, кроме AgCl, Cu_2Cl_2 , Hg_2Cl_2 , Mg_2OCl_2 , малорастворим $PbCl_2$.

Иодиды. Растворимы все, кроме AgI, Cu_2I_2 , Hg_2I_2 , HgI_2 , PbI_2 , BiI_3 .

Нитраты. Нормальные соли все растворимы. Основные соли многих металлов (**BiONO**₃, **SbONO**₃ и др.) нерастворимы.

СХЕМА VIII. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ В ИНДИВИДУАЛЬНОМ СОЕДИНЕНИИ



Сульфиды. Подавляющее большинство нерастворимо. Растворимы сульфиды аммония, щелочных и щелочно–земельных металлов (за исключением **CaS**).

Сульфаты. Растворимы все, кроме $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$ и некоторых основных солей. Малорастворимы Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4 .

Карбонаты. Растворимы соли аммония и щелочных металлов. Растворимы в холодной воде гидрокарбонаты (или кислые соли): Ca(HCO₃)₂, Sr(HCO₃)₂, Ba(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂.

Фосфаты. Растворимы только соли аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты щелочно—земельных металлов.

Полученный прозрачный раствор анализируют на катионы.

Белый осадок, нерастворившийся в HCl конц., может содержать PbCl₂, AgCl, Hg₂Cl₂, BaSO₄, SrSO₄, PbSO₄, Al₂O₃.

Последовательность испытаний для заключения о принадлежности катиона к определенной аналитической группе выполняют по схеме VIII.

Сделав заключение о принадлежности катиона к группе, выполняют реакции обнаружения катионов данной группы в отдельных порциях соответствующего раствора. После обнаружения катиона анализируют анионы.

Предварительные испытания на анионы выполняют, как указано на с. 37.

Действие кислот на сухое вещество позволяет сделать выводы о присутствии некоторых анионов.

При действии 2 М **HCl** или 1 М H_2SO_4 могут выделяться такие газы, как H_2S , NO_2 , SO_2 , CO_2 .

При действии на сухое вещество H_2SO_4 конц. Могут выделяться газы и летучие вещества (HCl, SO_2 , CO_2 , NO, CO, NO₂, Cl₂, Br_2 , I_2).

Предварительные результаты необходимо подтвердить другими реакциями на соответствующие ионы.

Анионы переводят в раствор нагреванием порции 0.01-0.03 г исследуемого вещества с водой или раствором соды (Na_2CO_3).

При обработке содой идет процесс карбонизации, например:

$$BaSO_{4} \downarrow + CO_{3}^{2-} \Leftrightarrow BaCO_{3} + SO_{4}^{2-}.$$

$$Ca_{3}(PO_{4})_{2} + 3CO_{3}^{2-} \Leftrightarrow 3CaCO_{3} \downarrow + 2PO_{4}^{3-}.$$

Карбонат-ион обнаруживают в ходе предварительных испытаний из водного раствора или из порции сухого вещества (6.2.9).

Остальные анионы обнаруживают в отдельных порциях водного или содового раствора, создавая необходимые для выполнения реакций условия (pH).

Некоторые соли: галогениды серебра и ртути (I), сульфиды тяжелых металлов не реагируют с Na_2CO_3 .

Для переведения в раствор галогенид-ионов, входящих в состав малорастворимых в воде соединений, например \mathbf{AgI} , остаток после карбонизации помещают в пробирку и добавляют 1М $\mathbf{H_2SO_4}$ и цинковую пыль:

$$2AgI\downarrow + Zn \Leftrightarrow 2Ag\downarrow + Zn^{2+} + 2I^{-}$$
.

Смесь выдерживают 5–10 минут и центрифугируют. Центрифугат переносят в другую пробирку и исследуют на присутствие \mathbf{I}^{T} , \mathbf{Br}^{T} , \mathbf{CI}^{T} как указано на с. 39.

Для определения сульфида в остатке после карбонизации в пробирку с осадком добавляют цинковую пыль и 2M **HCl**. При нагревании идет реакция:

$$FeS \downarrow + Zn + 2H^+ \Leftrightarrow H_2S \uparrow + Fe + Zn^{2+}$$
.

Над пробиркой помещают фильтровальную бумагу, смоченную раствором соли свинца ($Pb(CH_3COO)_2$). Образование коричневого или черного налета свидетельствует о присутствии сульфид-иона:

$$Pb^{2+} + H_2S \Leftrightarrow PbS \downarrow + 2H^+$$
.

Обнаружение катиона и аниона позволяет сделать вывод о составе индивидуального соединения.

Приложения

Таблица I

ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

Катион	HC1	H_2SO_4	NaOH	NaOH _{изб}	NH_3	NH _{3 изб}	Na_2CO_3
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag^+	AgCl↓ белый	*Ag ₂ SO ₄ ↓	$Ag_2O\downarrow$	Ад₂О↓ черн.	Ад₂О↓ черн.	$Ag(NH_3)_2^+$	Ag ₂ CO ₃ ↓
_		белый	темно-бурый	_		бесцвет.	белый
Pb ²⁺	$^*PbCl_2 \downarrow Pb^{2+}$	PbSO₄↓ белый	$Pb(OH)_2 \downarrow$	Pb(OH) ₄ ²⁻ бесцв.	$Pb(OH)_2 \downarrow$	Pb(OH) ₂ ↓	PbCO₃↓ белый
	белый		белый		белый	белый	
${\rm Hg_2}^{2+}$	Hg ₂ Cl ₂ белый	Hg₂SO₄↓белый	Hg ₂ O↓ черный	Hg ₂ O↓ черный	$NH_2Hg_2NO_3$	$NH_2Hg_2NO_3 \rightarrow$	$Hg_2CO_3 \rightarrow$
					\rightarrow	\downarrow NH ₂ HgNO ₃ +	HgO↓+ Hg↓ +
					\downarrow NH ₂ HgNO ₃	Hg↓ черный	CO_2
					+Hg↓ черный	_	
Ca ²⁺	Ca ²⁺ бесцв	*CaSO ₄ ↓, Ca ²⁺	*Ca(OH) ₂ \downarrow ,	*Ca(OH) ₂ \downarrow ,	Ca^{2+} бесцв.	Ca ²⁺ бесцв.	CaCO₃↓
		белый	Ca ²⁺ белый	Ca ²⁺ белый	_	*Ca(OH) ₂ ↓ бел.	белый
Sr ²⁺	Sr ²⁺ бесцв.	SrSO₄↓ белый	Sr^{2+} бесцв.	Sr ²⁺ бесцв.	Sr ²⁺ бесцв.	Sr^{2+}	SrCO₃↓ белый
				*Sr(OH) ₂ ↓ бел.		бесцв.	
Ba ²⁺	Ba ²⁺ бесцв.	BaSO₄↓ белый	Ва ²⁺ бесцв.	Ва ²⁺ бесцв.	Ва ²⁺ бесцв.	Ba ²⁺	ВаСО₃↓ белый
				*Ва(ОН)₂↓ бел.		бесцв.	
Zn ²⁺	Zn ²⁺ бесцв.	Zn ²⁺ бесцв.	$Zn(OH)_2 \downarrow$	Zn(OH) ₄ ²⁻ бесцв.	Zn(OH) ₂ ↓	$\operatorname{Zn}(\operatorname{NH}_3)_4^{2+}$	$Zn_2(OH)_2CO_3$
			белый		белый	бесцв.	бесцв.
$A1^{3+}$	Al^{3+}	Al ³⁺ бесцв.	Al(OH)₃↓ бел.	Al(OH) ₄ -↓ бесцв.	Al(OH)₃↓	Al(OH)₃↓	Al(OH)₃↓ бел.
	бесцв.		студ.		бел. студ.	бел. студ.	студ.
Cr ³⁺	Cr ³⁺	Cr ³⁺	Cr(OH) ₃ ↓	Cr(OH) ₄ -↓	Cr(OH) ₃ ↓	Cr(OH) ₃ ↓	$Cr(OH)_3 \downarrow$
	зеленый,	зеленый,	темно-зеленый	зеленый	темно-	темно-зеленый	темно-зеленый
	фиолетовый	фиолетовый			зеленый		
Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe(OH) ₃ ↓	Fe(OH) ₃ ↓	Fe(OH) ₃ ↓	Fe(OH) ₃ ↓	Fe(OH) ₃ ↓
	желтый	бледно-желтый	красно-бурый	красно-бурый	красно-	красно-бурый	красно-бурый
					бурый		

Окончание табл. І

1	2	3	4	5	6	7	8
Mg ²⁺	Mg ²⁺ бесцв.	${ m Mg}^{2+}$ бесцв.	Mg(OH) ₂ ↓ белый	Mg(OH)₂↓ белый	Mg(OH)₂↓ белый	Mg(OH) ₂ ↓ белый	(MgOH) ₂ CO ₃ белый
Mn ²⁺	Mn ²⁺ бледно- розовый	Mn ²⁺ бледно- розовый	$Mn(OH)_2$ бел. $ \xrightarrow{O_2} \rightarrow MnO(OH)_2 \downarrow $ бурый	Мп(ОН) $_2$ ↓ бел. $\stackrel{O_2}{\longrightarrow}$ МпО(ОН) $_2$ ↓ бурый	*Mn(OH) $_2$ бел. $\xrightarrow{o_2}$ MnO(OH) $_2$ фурый	*М $n(OH)_2$ бел. $ \xrightarrow{o_2} \longrightarrow MnO(OH)_2 \downarrow $ бурый	Mn CO ₃ ↓ + (MnOH) ₂ CO ₃ ↓ белый
Cu ²⁺	Cu ²⁺ голубой	Cu ²⁺ голубой	Cu(OH) ₂ ↓ бледно-синий	Cu(OH) ₂ ↓ сине- зелёный	Сине- зелёный осадок основных солей	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ ярко-синий	Светло-голубой осадок основных солей
Ni ²⁺	Ni ²⁺ изумрудно- зелёный	Ni ²⁺ изумрудно- зелёный	Ni(OH) ₂ ↓ зелёный	Ni(OH) ₂ ↓ зелёный	Зелёный осадок основных солей	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ сине- фиолетовый	Светло-зеленый осадок основных солей
Co ²⁺	Со ²⁺ розовый	Со ²⁺ розовый	Синий осадок основных солей	$Co(OH)_2 \downarrow$ розовый $\xrightarrow{O_2}$ \rightarrow $Co(OH)_3 \downarrow_{\text{бурый}}$	Синий осадок основных солей	Co(NH ₃) ₆ ²⁺ грязно-желтый	Синий осадок основных солей
Cd ²⁺	Cd ²⁺ бесцв.	Cd ²⁺ бесцв.	Cd(OH) ₂ ↓ белый, студ.	Cd(OH) ₂ ↓ белый, студ.	Cd(OH)₂↓ белый, студ.	Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ бесцв.	(CdOH) ₂ CO ₃ ↓ белый
Hg ²⁺	HgCl ₂ бесцв.	Hg ²⁺ бесцв.	HgO↓ желтый	HgO↓ желтый	NH ₂ Hg ₂ ONO ₃ белый	NH₂HgCl↓ белый	HgCO ₃ , HgO↓ красно-бурый

^{*}Осадок выпадает не полностью.

ВАЖНЕЙШИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Реагент	Комплексное соединение
1	2
О ОН О ОН О ализарин	H-O-Al-O-H O O O O
OH H ₄ NOOC — COONH ₄ HO COONH ₄ алюминон	OH H ₄ NOOC C—O OH HO COONH ₄
	M S-C-N=N H-N-N
—N=N С=О —N-N Н Н дифенилкарбазид	M—O-C-N=N H-N-N
ОН 8-оксихинолин	

1	2
О=N ОН ОН ОН ОН ОН ОН ОН ОН ОН ОН ОН ОН ОН	$O=N\longrightarrow M$

Таблица III

ХАРАКТЕРНЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

кристаллы K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]	кристаллы NaZn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ ·H ₂ O
кристаллы CaSO ₄ ·2H ₂ O	кристаллы MgNH₃PO₄ ·6H2O
кристаллы MgNH3PO4 ·6H2O при медленной кристаллизации	кристаллы Zn[Hg(SCN) ₄]
	The stands of th

кристаллы CoHg(SCN)	кристаллы Sr(IO ₃) ₂
кристаллы Cu[Hg(SCN) ₄]·H ₂ O	Реакция на Zn ²⁺ с (NH ₃) ₂ [Hg(SCN) ₄] и CuSO ₄
кристаллы Ca(IO ₃) ₂	кристаллы $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Кн.1 / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева.- М.: Высш. шк.., 1996.
- 2. Пономарев, В.Д. Аналитическая химия. Ч.1. / В.Д. Пономарев.— М.: Высш. шк.., 1982.
- 3. Химические методы анализа / В.И. Посыпайко [и др.].– М.: Высш. шк., 1989.