

БІЛЬЧЕНКО М.М.

**Лабораторний практикум
з аналітичної хімії**

Якісний аналіз

Суми

Видавництво СумДПУ ім. А.С. Макаренка

2010

УДК 543.2 (075.8)

ББК 24.4я 73

Б 61

Рекомендовано до друку вченою радою Сумського державного педагогічного університету ім. А.С. Макаренка
(протокол № 10 від 26.04.2010 року)

Рецензенти:

Лебедєв С.Ю. – кандидат хімічних наук, доцент, зав. кафедрою хімії Сумського державного університету;

Скляр А.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Сумського державного педагогічного університету ім. А.С. Макаренка

Більченко М. М.

Б61 Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – Суми : Видавництво СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2010. – 152 с.

Навчальний посібник укладений у відповідності до програми курсу аналітичної хімії для студентів природничих факультетів, які навчаються за напрямками підготовки – хімія, біологія, екологія. В основу лабораторного практикуму з якісного аналізу покладена кислотно-лужна класифікація катіонів із застосуванням напівмікрометоду хімічного аналізу. У посібнику розглядаються якісні реакції катіонів та аніонів, наведені схеми систематичного аналізу їх сумішей. Посібник містить завдання для контролю самостійної роботи студентів, а також методичні рекомендації до лабораторних занять.

УДК 543.2 (075.8)

ББК 24.4я 73

© Більченко М. М., 2010

© Видавництво СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2010

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
1. Загальні правила виконання лабораторних робіт	8
2. Правила техніки безпеки в хімічній лабораторії	11
3. Якісні аналітичні реакції	13
4. Кислотно-лужна класифікація катіонів	17
5. ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ: Na⁺, K⁺, NH₄⁺	21
Практична робота 1. Систематичний аналіз суміші катіонів першої аналітичної групи	26
6. ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ: Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺	28
Практична робота 2. Систематичний аналіз суміші катіонів другої аналітичної групи	34
7. ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ: Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺	36
Практична робота 3. Систематичний аналіз суміші катіонів третьої групи	41
Практична робота 4. Систематичний аналіз суміші катіонів першої, другої і третьої аналітичних груп	42
8. ЧЕТВЕРТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ: Zn²⁺; Al³⁺, Cr³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, As³⁺, As⁵⁺	47
Практична робота 5. Систематичний аналіз суміші катіонів четвертої аналітичної групи	56
9. П'ЯТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ: Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Bi³⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺	59
Практична робота 6. Систематичний аналіз суміші катіонів п'ятої аналітичної групи	67

10. ШОСТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ: Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺	69
Практична робота 7. Систематичний аналіз суміші катіонів шостої аналітичної групи	76
Практична робота 8. Систематичний аналіз суміші катіонів четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп	77
Практична робота 9. Аналіз суміші катіонів шести аналітичних груп	79
11. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ АНІОНІВ	83
11.1. ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ: SO₄²⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, SiO₃²⁻	84
11.2. ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ: Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻	88
11.3. ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ: NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻	93
Практична робота 10. Аналіз суміші аніонів першої, другої та третьої аналітичних груп	98
12. Практична робота 11. Аналіз сухої речовини.....	103
13. Контрольні завдання – тести	110
14. Методичні рекомендації до лабораторних занять. Якісний аналіз	115
ДОДАТКИ	141
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	149

ПЕРЕДМОВА

Аналітична хімія – це наука про методи визначення хімічного складу речовини та її структури. Аналітична хімія є фундаментальною хімічною наукою, що складає теоретичну основу хімічного аналізу. Аналітична хімія створює теоретичну базу, а також методи і засоби хімічного аналізу і забезпечує його здійснення.

Предметом аналітичної хімії є розробка та удосконалення методів аналізу, впровадження їх у практику, а також формування теоретичних основ аналітичних методів. Розробка принципово нових методів аналізу з використанням сучасних досягнень науки і техніки – це один із суттєво важливих пріоритетних напрямів аналітичної хімії.

Теоретичну основу аналітичної хімії складають фундаментальні закони природознавства: закони збереженні маси речовини і енергії, закон сталості складу, періодичний закон Д.І. Менделєєва та ін. Аналітична хімія тісно взаємопов'язана з іншими природничими науками і технікою, вона має риси міждисциплінарної науки. Взаємний зв'язок полягає у тому, що аналітична хімія користується теоретичними і практичними результатами різних наук, що її збагачує та розширює можливості. Разом з тим, аналітична хімія забезпечує природничі і технічні науки методами аналізу, зумовлюючи їх успішний розвиток.

Сьогодні аналітична хімія характеризується багатьма змінами: розширюється арсенал методів аналізу з тенденцією у напрямку фізичних і біологічних; відбувається подальша автоматизація аналізу; створюються та розвиваються методи і прийоми локального, неруйнівного, безперервного аналізу; з'являються нові можливості для підвищення чутливості і точності аналізу; значно посилюється роль аналітичного контролю продуктів споживання та об'єктів довкілля.

За внутрішньою структурою аналітична хімія поділяється на якісний та кількісний аналізи. При встановленні хімічного складу речовини якісний аналіз завжди передує кількісному, його результати впливають на вибір методів кількісного визначення.

Методи хімічного аналізу поділяють на фізичні, фізико-хімічні та хімічні. Фізичні та фізико-хімічні методи ґрунтуються на вимірюванні фізичних характеристик системи, які є функцією складу речовини.

Хімічні методи аналізу ґрунтуються на перетвореннях до нових сполук, які характеризуються певними особливими властивостями. Якісні аналітичні реакції виконують, у більшості випадків, у розчинах, «мокрим» шляхом. Звичайно, застосування мають тільки ті реакції, які супроводжуються помітними зовнішніми ефектами: зміна забарвлення розчину, утворення або розчинення осаду, виділення газу. Аналітичні реакції застосовують для виявлення («відкриття») йонів у суміші, або ідентифікації – підтвердження попереднього результату. Реакції осадження застосовують ще і для розділення сумішей, відокремлення одного або декількох йонів від інших компонентів суміші. Якісне виявлення йонів у розчині виконують дробним і систематичним методами. Дробний метод полягає в тому, що кожний йон виявляють характерними (специфічними) реакціями у присутності інших йонів; систематичний – суміш йонів розділяють на окремі групи (груповими реагентами), в межах яких потім виявляють окремі йони. Систематичний метод передбачає виконання аналізу у певній послідовності (за схемою), що зумовлює його виконання більш ефективним і точним.

Навчальний посібник укладений у відповідності до навчальної програми з аналітичної хімії для студентів природничих факультетів, яка передбачає опанування якісного аналізу за кислотно-лужною класифікацією катіонів. Основу лабораторного практикуму складають хімічні методи якісного аналізу, що надає

можливість встановлення взаємозв'язку теорії хімічних процесів з практикою хімічного експерименту.

Посібник може бути використаний студентами аграрних та медичних факультетів.

У навчальному посібнику використані сучасна хімічна термінологія і номенклатура хімічних елементів і їх сполук, міжнародна система фізико-хімічних одиниць СІ.

1. ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Лабораторні роботи з аналітичної хімії є складовою частиною програми навчальної дисципліни. Метою лабораторного практикуму є одержання студентами нових знань, отримання навичок моделювання та проведення аналітичного експерименту, наукове пояснення результатів хімічного аналізу.

На початку лабораторного практикуму студент повинен бути ознайомлений з правилами техніки безпеки роботи у хімічній лабораторії, а також повинен володіти основними прийомами техніки хімічного експерименту.

Успішне виконання лабораторної роботи передбачає достатню теоретичну підготовку студента, яка досягається на практичних заняттях і за рахунок самостійної роботи. Проведення хімічного аналізу потребує впевненого розуміння процесів, на яких ґрунтуються хіміко-аналітичні операції.

Важливу роль, інколи навіть визначальну, відіграє вміння експериментатора використовувати обладнання та реактиви, підтримувати у належному порядку робоче місце, а також раціонально планувати робочий час.

Для успішного виконання лабораторних робіт слід дотримуватись таких правил та рекомендацій:

- запорукою досягнення мети лабораторної роботи є чистота і порядок на робочому місці, ретельність та охайність у виконанні експериментальних операцій;

- лабораторне обладнання, хімічний посуд повинні відповідати вимогам методики аналізу. Скляний посуд необхідно тримати чистим, перед початком роботи – ретельно мити миючими засобами. Необхідно слідкувати за чистотою реактивів загального та індивідуального користування. Слід пам'ятати – одна із причин похибки у результаті аналізу – це забруднені реактиви та посуд;

– під час виконання роботи треба бути уважними і зосередженими. Необережність, неуважність, порушення правил поведінки можуть призвести не лише до помилок у роботі, але і до нещасного випадку;

– у роботі з реактивами слід знати їх хімічні та фізичні властивості. Звертають увагу на кваліфікацію реактивів, для сухих речовин беруть до уваги наявність кристалізаційної води, для рідин та розчинів – на густину та концентрацію;

– для приготування розчинів використовують спеціальний, вимірювальний посуд, попередньо ознайомившись з прийомами роботи з посудом спеціального призначення. Приготування розчинів у великих кількостях не допускається;

– розчинення летких, отруйних речовин, а також розбавлення концентрованих розчинів кислот та лугів виконують у витяжній шафі, дбаючи про безпеку особисту та інших присутніх у лабораторії;

– слідкуйте за тим, щоб усі реактивні банки і склянки мали етикетки з написом назви речовини та її вмісту;

– приступаючи до виконання лабораторної роботи необхідно повністю уявляти хід роботи і бути переконаним у повному розумінні деталей експерименту. При виконанні роботи необхідно дотримуватись схеми аналізу, як у послідовності так і в умовах виконання дослідів. Можливі зміни у методиці аналізу можуть бути внесені тільки з дозволу викладача;

– під час виконання аналітичних реакцій напівмікрометодом слід дотримуватись певних вимог: аналітичні операції виконують з малими кількостями речовини та об'ємами розчинів. Для виконання якісних реакцій використовують крапельний метод, аналітичні реагенти прибавляють по краплях, 3 – 5 краплі для проведення однієї якісної реакції. Якісні реакції виконують у пробірках для напівмікрометоду або на пластинках з гніздами для крапельного аналізу;

– для фільтрування водних розчинів використовують як звичайні скляні лійки та паперові фільтри так і лійки Бюхнера для фільтрування під вакуумом. Розміри лійки залежать від кількості розчину та осаду.

– для відокремлення осаду від розчину краще користуватись центрифугою та спеціальним посудом: конусоподібними пробірками і крапельними піпетками;

– раціонально використовуйте робочий час, деякі операції експерименту можуть бути поєднані у часі, якщо це не суперечить правилам техніки безпеки;

– під час виконання аналізу уважно спостерігайте за перебігом досліду (аналітичної реакції) відзначайте всі зміни, робіть висновки та узагальнення?

– результати визначень і спостережень потрібно реєструвати у робочому журналі не користуючись чернетками та не покладаючись на пам'ять;

– результати якісного аналізу рекомендується подавати у формі таблиці – протоколу аналізу.

Лабораторна робота вважається завершеною після складання викладачу усного звіту про результати хімічного аналізу та висновки.

Результати виконання лабораторної роботи оцінює викладач, враховуючи теоретичний рівень підготовки студента, правильність виконання якісного аналізу та отриманих результатів, складання схеми аналізу та протокольного звіту.

2. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Робота в хімічній лабораторії передбачає використання хімічних реактивів, які є отруйними та вогнебезпечними. Під час виконання експериментальних робіт користуються водою, газом та електроприладами, тому на початку лабораторного практикуму студенти повинні отримати вказівки викладача щодо особливостей роботи в хімічній лабораторії та інструкцію з правил техніки безпеки.

Правила техніки безпеки містять такі вимоги та рекомендації:

1. Необхідно знати місцезнаходження у лабораторії та вміти застосовувати найпростіші засоби пожежогасіння та надання першої медичної допомоги.

2. У хімічній лабораторії заборонено працювати та залишатися одному.

3. У хімічній лабораторії слід працювати у спецодязі (халаті).

4. У лабораторії заборонено виконувати досліди, які не передбачені лабораторною роботою.

5. Лабораторне обладнання, прилади, установки спеціального призначення використовуються за дозволом викладача чи лаборанта після ознайомлення з порядком роботи.

6. Досліди із застосуванням концентрованих розчинів кислот, а також інших реагентів, які містять леткі токсичні речовини, амоніак, бром, хлор, оксиди Нітрогену, оксиди Сульфуру та інші, необхідно виконувати у витяжній шафі.

7. Не можна залишати без нагляду електронагрівальні прилади, водяні бані, газові пальники з полум'ям.

8. Неприпустимим є виконання дослідів із вогнебезпечними речовинами поблизу пальника з відкритим полум'ям. Слід пам'ятати, що деякі газуваті речовини (водень, ацетилен, сірководень, спирти т.і.) утворюють з повітрям

вибухові суміші. Працювати з такими речовинами необхідно в умовах витяжної вентиляції.

9. Гарячі предмети слід ставити на керамічну плитку чи спеціальні термостійкі підставки.

10. При нагріванні розчинів у пробірці слід користуватися пробіркотримачем, уникаючи місцевого перегріву рідини. Нагрівання безпечніше здійснювати у водяній бані.

11. При вимірюванні об'єму летких і отруйних рідин слід користуватися мірними циліндрами і піпетками з гумовою грушею.

12. Для виконання операцій із термічними ефектами (нагрівання, приготування розчинів) використовуйте тільки термостійкий тонкостінний скляний та фарфоровий посуд.

13. Нагрівання водних розчинів слід здійснювати у скляному термостійкому посуді на електроплитках.

14. У випадку попадання на шкіру розчину концентрованої кислоти, уражену ділянку тіла ретельно витріть сухою серветкою і змийте великою кількістю води, після чого промийте розбавленим розчином питної соди. Розчин лугу змивайте до зникнення відчуття мильної слизькості. У разі відчуття опіку необхідно звернутися до лікаря.

15. Потрібно економно витрачати хімічні реактиви, дистильовану воду, електроенергію, газ.

16. У лабораторії не слід вживати їжу, а також пити воду з хімічного посуду.

17. Після закінчення лабораторної роботи необхідно навести порядок на робочому місці і ретельно вимити руки.

Студенти, які свідомо порушують правила техніки безпеки, до роботи у хімічній лабораторії не допускаються.

3. ЯКІСНІ АНАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ

Для визначення якісного складу речовини використовують її фізичні та хімічні властивості на яких і ґрунтуються методи аналізу. В основі хімічних методів аналізу – хімічні реакції, що відбуваються з утворенням характерних сполук, які можуть бути ідентифіковані.

Такі хімічні реакції мають назву – **якісні аналітичні реакції**, а речовини (сполуки), які викликають такі перетворення, називаються аналітичними реактивами.

Якісні аналітичні реакції обов'язково супроводжуються зовнішніми ефектами: зміна забарвлення розчину, утворення осаду, газуватої речовини, які мають колір або запах.

Комплекс таких ознак складає органолептичну характеристику якісної реакції.

За призначенням та за можливостями виконувати певні аналітичні завдання аналітичні реакції і реактиви розрізняють як характерні, специфічні, групові, селективні.

Характерними реакціями називають такі якісні реакції, які з певними йонами утворюють продукти з характерними властивостями – зовнішніми ознаками, як то забарвлення і структура осаду, утворення гакуватої речовини тощо.

Специфічними реакціями називають такі реакції, які властиві тільки для певного типу йонів. Такі реакції супроводжуються утворенням продуктів з особливо характерними зовнішніми властивостями, які дають можливість спостерігати їх в присутності інших речовин. Аналітичні реактиви, які викликають такі реакції називаються специфічними. Специфічні реактиви дають можливість виявити певний йон в присутності інших йонів.

Груповими аналітичними реакціями називають реакції взаємодії аналітичного реагента з групою близьких за властивостями йонів, унаслідок чого утворюються продукти з подібними властивостями. Аналітичні реактиви, які діють на

групу йонів називаються груповими.

Аналітичні реакції і реагенти, які взаємодіють з обмеженим числом йонів, називаються **селективними**. Селективні реагенти діють на йони в присутності інших. Ступінь селективності реагенту визначається числом йонів, які вступають з ним у взаємодію.

Здатність до специфічної і селективної дії є однією з найважливіших характеристик аналітичних реагентів.

Хімічні реакції, які використовують у якісному аналізі для виявлення йонів, мають відповідати певним вимогам: мати досить велику швидкість; продукт реакції повинен бути стійким за умов її виконання; реакція повинна бути достатньо чутливою.

Чутливість реакції – це найменша кількість речовини (йона, сполуки), яка може бути визначена (відкрита) даним реагентом за певних умов. В практиці якісного аналізу чутливість аналітичних реакцій має велике значення. В залежності від чутливості реакції визначається кількість аналітичного реагенту, концентрація і об'єм досліджуваного розчину.

Чутливість реакції визначається за допомогою трьох взаємопов'язаних кількісних показників: відкритий мінімум речовини (m), гранична концентрація або граничне розбавлення ($C_{гр.}$), мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину (V_{min}).

Відкритий мінімум – найменша кількість речовин, яка може бути визначена даним реагентом у певних умовах (мкг);

Гранична концентрація – відношення маси речовини, яка визначається до маси або об'єму найбільшої кількості розчинника (г/мл);

Величина обернена граничній концентрації, називається граничним розбавленням.

Мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину – це об'єм розчину, який містить відкритий мінімум речовини (мл).

Ці показники зв'язані співвідношенням:

$$m = C_{гр.} \cdot V_{min} \cdot 10^6, \text{ мкг.}$$

На чутливість аналітичних реакцій впливають умови проведення реакції, концентрація взаємодіючих реагентів, присутність інших речовин. Змінюючи умови і використовуючи їх як чинники, впливають на чутливість аналітичних реакцій.

Якісний аналіз може виконуватись систематичним або дробним шляхом.

Систематичний хід аналізу полягає у тому, що виявлення компонентів відбувається у певній послідовності аналітичних реакцій та операцій, за допомогою яких об'єкт аналізу розподіляється на групи складових частин з подальшим визначенням індивідуальних компонентів (йонів) за допомогою характерних якісних реакцій. В умовах систематичного аналізу застосовують групові реагенти – речовини, які визначають або відокремлюють одночасно декілька компонентів (групу йонів).

Дробний хід аналізу полягає у тому, що кожен йон суміші виявляють за допомогою окремої аналітичної реакції у присутності інших йонів. Для проведення дробного аналізу використовують селективно діючі аналітичні реагенти. Дробний хід аналізу зазвичай не передбачає послідовність виконання якісних реакцій.

Дробний аналіз дуже зручний і практичний, але його проведення вимагає наявності широкої вибірки селективно діючих та селективних аналітичних реагентів, що не завжди є можливим.

Якісний аналіз дробним методом порівняно із систематичним виконується швидко. Він дозволяє відкривати йони у розчині без попередніх операцій відокремлення, маскування тощо. Якісні реакції легко відтворюються і можливе їх повторення.

Аналітичні визначення як правило проводять у розчинах (застаріла назва – «мокрый» спосіб). Хоча інколи застосовують «сухий» спосіб, коли об'єкт аналізу і аналітичний реагент знаходяться у твердому порошкоподібному стані. «Сухим» способом аналіз виконують застосовуючи пірохімічні методи та розтирання речовини. Пірохімічний аналіз здійснюють нагріваючи речовини у полум'ї пальника. За іншого випадку,

тверду речовину, яку досліджують разом з речовиною-реагентом, розтирають у фарфоровій ступці. В результаті реакції утворюється забарвлена речовина, що дає можливість зробити певні висновки. Ці способи хімічного аналізу досить давно відомі, але на сьогодні рідко застосовуються.

4. КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ НА АНАЛІТИЧНІ ГРУПИ. КИСЛОТНО-ЛУЖНА КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ

Для зручності проведення хімічного аналізу катіони поділяють на окремі аналітичні групи. Аналітична група – це група катіонів, яка з певним реактивом (за певних умов) утворює продукти реакції зі схожими властивостями. Найбільш відомі три основні класифікації катіонів: сульфідна, аміачно-фосфатна та кислотно-лужна.

Сульфідна система аналізу катіонів.

Сульфідна система є класичною. В її основу покладено розчинність сульфідів, хлоридів і карбонатів. На підставі їх різної розчинності катіони класифікують на п'ять аналітичних груп. Достатньо повно сульфідна система аналізу катіонів викладена у підручнику А.П. Крешкова «Основы аналитической химии».

До першої аналітичної групи відносять катіони лужних металів: K^+ , Na^+ , а також NH_4^+ , Mg^{2+} . Ця група не має групового реагенту. Кожен катіон відкривається своїми характерними реакціями у певній послідовності.

Друга аналітична група включає катіони лужноземельних металів: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Вони утворюють осад з груповим реагентом – $(NH_4)_2CO_3$ в аміачному буферному розчині у вигляді $MeCO_3$. Катіони цієї групи не осаджуються H_2S , $(NH_4)_2S$.

Третя аналітична група включає катіони: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Ці катіони утворюють осад у вигляді сульфідів або гідроксидів при дії $(NH_4)_2S$ у середовищі з $pH = 7-9$. Катіони третьої групи не утворюють сульфідів у кислому середовищі.

До четвертої групи відносять катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} та ін. Всі катіони четвертої групи утворюють малорозчинні сульфідні осадки у кислому середовищі при $pH = 0,5-1$. Сульфідні осадки цих катіонів малорозчинні у воді і мінеральних кислотах. Груповий

реагент – H_2S у хлориднокислому середовищі.

До п'ятої аналітичної групи відносять катіони Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Груповий реагент – 2 н. розчин HCl , хлориди малорозчинні у воді і розбавлених кислотах.

Сульфідна система аналізу катіонів має такі недоліки:

– розчинність сульфідів катіонів третьої і четвертої групи дуже близька, що зумовлює їх неповне розділення, завдяки явищу співосадження;

– повний цикл аналізу за сульфідною системою вимагає значних витрат часу (до 30 годин);

– застосування H_2S вимагає спеціально обладнаної кімнати з активною витяжною системою.

Амоніачно-фосфатна система аналізу.

За цією системою катіони поділяють на п'ять аналітичних груп.

До першої групи відносять катіони Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Вони не мають групового реагенту.

До другої групи відносять катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} . Груповий реагент – амоній гідрогенфосфат. В аміачному середовищі катіони утворюють малорозчинні фосфати.

До третьої групи відносять катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , фосфати яких розчинні у розчині аміаку, утворюючи аміакати $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$.

Четверта група включає катіони Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . При нагріванні в нітратнокислому середовищі ці йони утворюють малорозчинні осади метастанатної і метастибатної кислот.

До п'ятої групи відносять катіони Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , які утворюють малорозчинні хлориди під дією 2 н. розчину HCl .

За методикою проведення ця система більш проста порівняно із сульфідною, але аналітичні реакції менш чутливі.

Кислотно-лужна система аналізу катіонів.

Ця система аналізу розроблена і впроваджена у навчальний практикум проф. С.Д. Бесковим та О.О. Слизковською. За кислотно-лужною системою катіони класифіковані на шість аналітичних груп за їх відношенням до розчинів хлоридної та сульфатної кислот і розчинів гідроксидів натрію, калію та амоніаку.

Кислотно-лужна система катіонів створена на підставі основних хімічних властивостей сполук: кислотно-основних, окисно-відновних, здатності до комплексоутворення.

Кислотно-лужна класифікація катіонів створена доцільно і природно взаємопов'язана з періодичною класифікацією хімічних елементів. Аналітичні групи катіонів близькі до груп періодичної системи, що є дуже важливим і дає змогу закладати в теоретичні основи якісного аналізу фундаментальні положення загальної хімії та знання неорганічної хімії. За кислотно-лужною класифікацією враховується поділ елементів на s-, p-, d-елементи, метали і неметали, речовини – окисники і відновники.

За цією системою є можливість використання дробного методу.

Порівняно із сульфідною вона є менш затратною у часі та більш безпечною.

За кислотно-лужною класифікацією катіони розподіляються на шість аналітичних груп в залежності від їх відношення до групових реагентів – кислот, лугів та розчину амоніаку (табл. 1).

Перша група катіонів (K^+ , Na^+ , NH_4^+) не має групового реактиву; катіони цієї групи не осаджуються ні мінеральними кислотами, ні лугами.

Катіони другої групи (Ag^+ , Pb^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$) осаджуються хлоридною кислотою, утворюючи малорозчинні хлориди..

Катіони третьої групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) осаджуються сульфатною кислотою, утворюють малорозчинні сульфати.

Четверту групу утворюють катіони (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}), сполуки яких характеризуються кислотно-основною амфотерністю, їх основи розчинні у лужному середовищі.

Катіони п'ятої групи (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}) утворюють основи малорозчинні у воді і лужному середовищі.

Шосту групу утворюють катіони (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), які є активними комплексоутворювачами, їх основи розчинні у 25 %- ному розчині амоніаку, утворюючи аміакати.

Таблиця 1. Кислотно-лужна класифікація катіонів

Аналітична група	Характеристика катіонів групи	Груповий реагент	Характеристика сполук, що утворюються
I Na^+ , K^+ , NH_4^+	Хлориди, сульфати, основи розчинні у воді	немає	У розчині: Na^+ , K^+ , NH_4^+
II Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Хлориди і сульфати малорозчинні у воді	2 н. розчин HCl	Осади $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2
III Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	Сульфати малорозчинні у воді і кислотах	2 н. розчин H_2SO_4	Дрібнокристалічні осади $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$
IV Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	Основи малорозчинні у воді, амфотерні – розчинні у лугах	4 н. розчин NaOH, KOH	Утворюються осади $Me(OH)_n$, у лужному розчині: AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO^{2-} , SnO^{2-} , AsO_3^{3-}
V Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Основи малорозчинні у воді та надлишку лугу	2 н. розчин NaOH, KOH або надлишок 25% -го розчину NH_3	Осади $Me(OH)_n$
VI Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Основи малорозчинні у воді, але розчинні у розчині амоніаку	Надлишок 20-25% розчину NH_3	Утворюються аміакати $[Me(NH_3)_n]^{2+}$

5. ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА

КАТІОНІВ: Na^+ , K^+ , NH_4^+

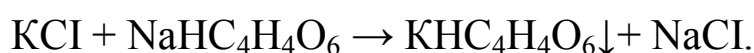
Загальна характеристика групи

До першої аналітичної групи катіонів відносять катіони Калію, Натрію, амонію. Вони характеризуються тим, що більшість їх солей та гідроксиди добре розчинні у воді. У водному розчині катіони Натрію, Калію, амонію не дають забарвлення. Групового реактиву катіони першої групи не мають. Солі амонію, на відміну від солей Натрію і Калію, у сухому вигляді термічно не стійкі, розкладаються з утворенням амоніаку. У якісному аналізі катіонів першої групи як характерні реактиви використовують комплексні та гідрогенвмісні солі, які утворюють з ними малорозчинні сполуки. Осадження проводять у слабокислому або нейтральному середовищі. Більшість реакцій є малочутливими.

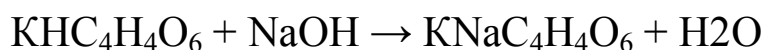
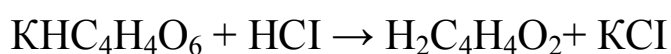
Якісні аналітичні реакції катіонів

Реакції катіона K^+

1. Натрій гідрогентартрат $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ з розчинами солей Калію утворює білий кристалічний осад:



Утворений осад – кисла сіль винної кислоти; сама винна кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, її середні солі ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), подвійна сіль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, а також натрій гідрогентартрат $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ добре розчинні у воді. Гідрогентартрати калію $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ і амонію $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – малорозчинні сполуки. При дії сильної кислоти або лугу калій гідрогентартрат розчиняється. Реакції розчинення відбуваються за такими рівняннями:



Слід пам'ятати, що калій гідрогентартрат розчиняється при нагріванні розчину, реакція його утворення відбувається в

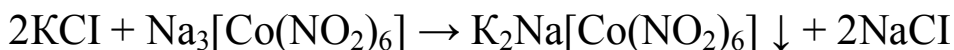
концентрованих розчинах солей калію. Тому під час виявленні йонів K^+ за допомогою натрій гідрогентартрату треба дотримуватись таких умов: а) реакцію проводити в слабокислому середовищі; б) концентрація йонів K^+ повинна бути достатньо великою; в) реакцію потрібно проводити у холоді; г) за відсутності йонів NH_4^+ .

Реакція малочутлива ($c_{гр.} = 500$ мг/л).

Дослід. До 3-4 крапель розчину солі Калію додають 2-3 краплі 1 М розчину $NaHC_4H_4O_6$.

Осад утворюється не одразу: щоб почалась кристалізація утвореного перенасиченого розчину, треба скляною паличкою потерти стінки пробірки. Впевнюються, що осад кристалічний, і досліджують, як впливають кислоти (HCl) та луги (NaOH) на його розчинність.

2. Комплексна сіль натрій гексанітритокобальтат(III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ з катіонами K^+ утворює жовтий дрібнокристалічний осад подвійної комплексної солі $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



Присутність лугів заважає реакції, тому що луги розкладають реактив з утворенням темно-бурого осаду $Co(OH)_3$:



Катіон NH_4^+ утворює такий же осад з реактивом, як і катіон K^+ . Утворенню подвійної солі $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ заважають і сильні кислоти, тому реакцію виявлення йонів K^+ за допомогою натрій гексанітритокобальтату (III) треба проводити за таких умов: а) у слабокислому середовищі; б) за відсутності катіона амонію.

Реакція досить чутлива ($c_{гр.} = 50$ мг/л).

Дослід. До 3-4 крапель розчину солі Калію, в якому немає йонів амонію, додають декілька крапель 2 н. розчину ацетатної кислоти до кислої реакції і 2-3 краплі розчину натрій гексанітритокобальтату (III). Утворення яскраво-жовтого осаду – ознака наявності йонів Калію. Осад досліджують на вплив лугу, сильної кислоти, нагрівання.

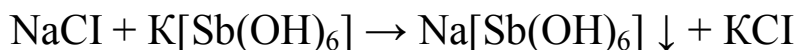
Розчин реактиву $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ готують таким чином: розчиняють 30 г кобальт(II) нітрату ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у 60 мл води. Окремо в 100 мл води розчиняють 50 г натрій нітриту. Обидва розчини змішують і додають до суміші 10 мл розчину безводної ацетатної кислоти. Суміш відстоюють протягом доби, відфільтровують і зберігають у склянках з темного скла, але не більше двох тижнів.

3. Забарвлення полум'я. Солі калію забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника у фіолетовий колір.

Дослід. Платиновий (або сталевий) дріт змочують розчином солі Калію і переносять його в полум'я пальника. Блідо-фіолетове забарвлення полум'я свідчить про наявність йонів Калію.

Реакції катіона Na^+

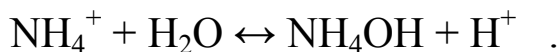
1. Комплексна сіль калій гексагідроксостибат (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ з розчинами солей натрію у нейтральному або слаболужному середовищі утворює білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибату (V):



Осад натрій гексагідроксостибату (V) у кислому середовищі не утворюється, тому що реактив $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ розкладається кислотами, утворюючи аморфний осад метастибатної кислоти:



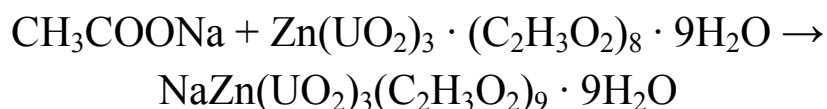
Солі амонію також заважають проведенню реакції, тому що внаслідок гідролізу утворюють кисле середовище:



При проведенні цієї реакції потрібно дотримуватись таких умов: а) концентрація солі натрію в розчині повинна бути досить високою (розведені розчини концентрують випарюванням); б) реакцію проводять у холоді; в) солі амонію повинні бути відсутніми; г) реакцію треба проводити в нейтральному або слаболужному середовищі.

Дослід. До 3-4 крапель нейтрального або слаболужного розчину солі Натрію додають 2-3 краплі розчину $K[Sb(OH)_6]$. Для прискорення реакції слід потерти скляною паличкою стінки пробірки. Утворення кристалічного осаду свідчить про присутність іонів Na^+ . Досліджують розчинність осаду в кислотах і при нагріванні.

2. Цинк-уранілацетат $Zn(UO_2)_3 \cdot (C_2H_3O_2)_8$ є подвійною сіллю цинку та катіона уранілу UO_2^{2+} з ацетатною кислотою. У нейтральному або слабокислому середовищі (ацетатоокислому) з солями Натрію він утворює зеленувато-жовтий кристалічний осад натрій-цинк-уранілацетат $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 9H_2O$:



Дослід. До 3-5 крапель досліджуваного розчину (якщо розчин кислий – нейтралізують амоніаком, надлишок амоніаку – оцтовою кислотою) додають 3-5 крапель розчину цинк-уранілацетату і труть стінки пробірки скляною паличкою. Утворення кристалічного зеленувато-жовтого осаду свідчить про наявність іонів Na^+ .

3. Забарвлення полум'я. Солі Натрію забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника в жовтий колір. Ця реакція дуже чутлива і характерна для натрію.

Дослід. Платинову дротинку змочують досліджуваним розчином або наносять на неї суху речовину і потім вносять у полум'я. Забарвлення полум'я в жовтий колір свідчить про наявність іонів Na^+

Реакції катіона NH_4^+

1. Солі амонію при нагріванні з розчинами лугів утворюють амоніак:



Амоніак можна виявити за запахом і відповідними реакціями:

– червоний лакмусовий папірець, змочений водою, синіє у парах амоніаку, що вказує на його присутність:



– скляна паличка, змочена концентрованою хлоридною кислотою і внесена у пробірку, спричиняє появу білого «димув» внаслідок утворення дрібнокристалічного амоній хлориду:



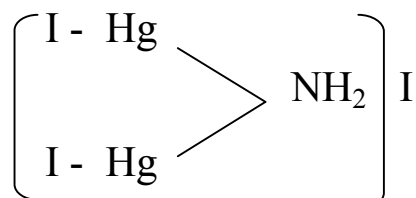
Умови проведення реакції: а) лужне середовище; б) нагрівання.

Дослід. До 3-4 крапель досліджуваного розчину додають 2-3 краплі 2 н. розчину натрій гідроксиду. На отвір пробірки кладуть змочений водою лакмусовий папірець і нагрівають пробірку. За наявності йонів NH_4^+ лакмусовий папірець синіє. Можна виявити йони амонію і за появою білого «димув» при внесенні у пробірку скляної палички, змоченої концентрованою хлоридною кислотою.

2. Реактив Несслера (розчин комплексної солі $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ з KOH) утворює з катіоном амонію червоно-бурий осад $[\text{Hg}_2\text{I}_2\text{NH}_2]\text{I}$:



Графічна формула комплексної сполуки може бути представлена у формі:



Реакція дуже чутлива і може бути використана для виявлення навіть «слідів» йонів NH_4^+ , $c_{\text{гр.}} = 20$ мг/л.

Умови проведення досліду: а) необхідно брати надлишок реактиву Несслера, тому що осад розчиняється в солях амонію; б) виявленню йонів NH_4^+ заважають катіони Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Дослід. На пластинку для краплинного аналізу наносять краплю солі амонію і додають 1-2 краплі реактиву Несслера. Утворюється осад червоно-бурого (цеглистого) кольору.

3. Натрій гідрогентартрат $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ утворює з йоном амонію білий осад амоній гідрогентартрату, стійкий у нейтральному і слабо кислому середовищі.

4. Натрій гексанітритокобальтат (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ при взаємодії з йонами амонію утворює жовтий кристалічний осад амоній натрій гексанітритокобальтат (III). Реакцію проводять у нейтральному середовищі.

Аналітичні реакції (3, 4) за умовами проведення, а також властивості продуктів схожі на аналогічні реакції виявлення йонів K^+ , що заважає їх визначенню в умовах сумісної присутності катіонів.

Практична робота 1.

Аналіз суміші катіонів першої аналітичної групи

Хід роботи. Досліджуваний розчин суміші катіонів поділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину розчину, другу використовують при потребі для перевірки правильності результатів, третю залишають як контрольну.

Спочатку виявляють присутність йонів амонію NH_4^+ . Для цього в окрему пробірку відбирають декілька крапель досліджуваного розчину і проводять реакцію з NaOH , характерну для йонів NH_4^+ .

Якщо йони NH_4^+ виявлені, то перед тим як виявляти катіони калію, катіони амонію потрібно видалити. Відливають 2 – 3 мл досліджуваного розчину в фарфорову чашку, випаровують з нього воду, і сухий залишок прожарюють до припинення утворення білого «димув» (дисперсії солей амонію). Після прожарювання чашку охолоджують, приливають 1 – 2 мл води, розчиняють твердий залишок і фільтрують. Добутий фільтрат розливають у дві

пробірки. В одній пробірці виявляють катіон K^+ (краще це зробити за допомогою натрій гексанітрикобальтату (III)), а у другій – катіон Na^+ (за допомогою калій гексагідроксостибату (V)).

Якщо в досліджуваному розчині йонів NH_4^+ не виявлено, то катіони K^+ і Na^+ виявляють характерними реакціями дробним методом, безпосередньо в окремих порціях вихідного розчину.

Результати і висновки якісного аналізу досліджуваного розчину заносять до протоколу аналізу за формою, яка наведена у методичних рекомендаціях до лабораторних занять.

Контрольні запитання

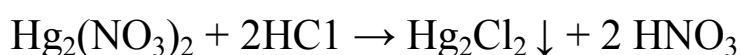
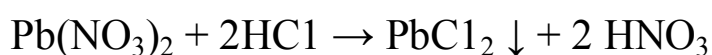
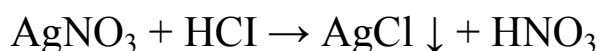
1. Чому перша група катіонів не має групового реагента?
2. Чому реакцію виявлення йонів K^+ за допомогою натрій гідрогентартрату треба проводити: а) у слабкокислому середовищі; б) за відсутності йонів амонію?
3. Чому реакцію виявлення катіона Na^+ за допомогою калій гексагідроксостибату (V) необхідно проводити в нейтральному або слаболужному середовищі?
4. Запишіть рівняння термічної дисоціації солей амонію: NH_4Cl , $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3 .
5. За допомогою якої специфічної реакції можна виявити катіон NH_4^+ ?
6. Напишіть формули малорозчинних солей Калію, Натрію, амонію.

6. ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА

КАТІОНІВ: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

Загальна характеристика групи

До другої аналітичної групи відносять катіони Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , які при взаємодії з хлоридною кислотою утворюють осадки малорозчинних хлоридів білого кольору:



Таким чином, катіони другої аналітичної групи можна відокремити хлоридною кислотою від катіонів усіх інших аналітичних груп. Як груповий реагент використовують 2М розчин хлоридної кислоти.

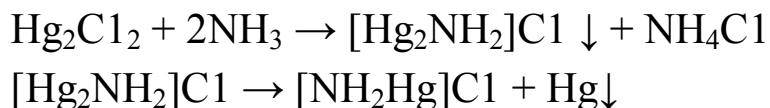
У присутності концентрованої хлоридної кислоти або її надлишку відбувається реакція комплексоутворення і розчинення осадів з утворенням сполук: $\text{H}[\text{AgCl}_2]$, $\text{H}[\text{PbCl}_3]$, $\text{H}[\text{HgCl}_2]$.

Розчинність у воді хлоридів катіонів другої аналітичної групи різна: розчинність плюмбум хлориду значно більша розчинності хлоридів аргентуму(I) і меркурію (I). (Розчинність PbCl_2 при 20°C – 11,0 г/л, AgCl – $1,8 \cdot 10^{-3}$ г/л, Hg_2Cl_2 – $2,0 \cdot 10^{-4}$ г/л). Крім цього, при нагріванні розчину до 100°C розчинність плюмбум хлориду зростає у три рази (розчинність хлоридів аргентуму(I) та меркурію (I) практично не змінюється). Цю властивість використовують у систематичному аналізі для відокремлення катіонів Pb^{2+} від Ag^+ і Hg_2^{2+} .

Аргентум хлорид добре розчиняється в розчині амоніаку з утворенням комплексної солі -аміакату.

Меркурій (I) хлорид при взаємодії з розчином амоніаку утворює димеркурій амід хлорид, який розкладається на малорозчинний меркурій амід хлорид білого кольору і вільну

металічну ртуть чорного кольору за таким рівнянням реакції:

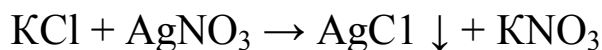


Реакції взаємодії хлоридів аргентуму(I) та меркурію (I) з амоніаком дають можливість відокремити катіон Hg_2^{2+} від катіона Ag^+ .

Якісні реакції катіонів

Реакції катіона Ag^+

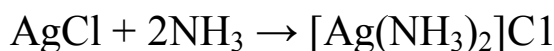
1. Хлоридна кислота і розчинні хлориди утворюють з катіоном Ag^+ білий осад аргентум хлориду :



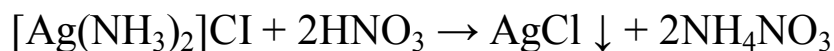
AgCl – білий, сирнистий осад, на світлі внаслідок фотохімічної реакції та утворення тонкодисперсного срібла – чорніє

Аргентум хлорид не розчиняється у розведених сильних кислотах (HNO_3 і H_2SO_4), легко розчиняється в розчинах амоніаку, амоній карбонату, калій ціаніду, натрій тіосульфату. При нагріванні аргентум хлорид розчиняється в концентрованих розчинах хлоридів лужних металів і в концентрованій хлоридній кислоті з утворенням комплексних іонів $[\text{AgCl}_3]^{2-}$.

Реакція розчинення аргентум хлориду в амоніаку з утворенням комплексного аміаку відбувається за таким рівнянням:



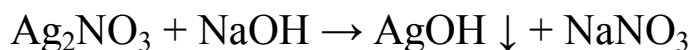
Якщо до утвореного амоніачного розчину додати нітратну кислоту, то знову утворюється осад аргентум хлориду :



Дослід. До 3 крапель досліджуваного розчину додають 3 краплі розведеної хлоридної кислоти, утвореному осадку дають відстоятися 1 – 2 хв., рідину над осадом зливають або відбирають піпеткою і додають краплями розчин амоніаку до повного розчинення осадку і появи запаху амоніаку. Прозорий амоніачний

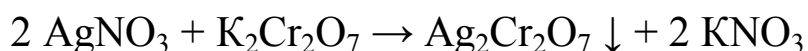
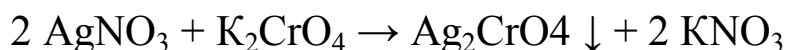
розчин підкислюють 2 н. розчином HNO_3 . У присутності йонів Ag^+ утворюється білий осад аргентум хлориду .

2. Їдкі луги утворюють з катіоном Ag^+ осад аргентум гідроксиду AgOH , який швидко розкладається з утворенням бурого осаду Ag_2O :



Дослід. До 2-3 крапель розчину аргентум нітрату добавляють 3 краплі розчину натрій гідроксиду. Утворюється темно-бурий осад.

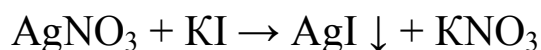
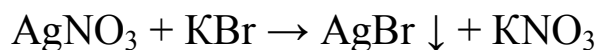
3. Калій хромат K_2CrO_4 і калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ утворюють з катіоном аргентуму (I) відповідно цеглисто-червоний осад аргентум(I) хромату Ag_2CrO_4 і темно-червоний осад дихромату $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Осади добре розчиняються в розчині нітратної кислоти й амоніаку, погано – в ацетатній кислоті.

Дослід. До 1-3 крапель досліджуваного розчину добавляють 3 краплі розчину калій хромату. Утворення темно-червоного осаду, нерозчинного в ацетатній кислоті, свідчить про наявність катіонів Ag^+ . Досліджують розчинність осаду в розчині амоніаку та нітратній кислоті.

4. Калій бромід та калій йодид утворюють з аргентум(I) - іоном відповідно блідо-жовтий осад аргентум броміду AgBr та жовтий осад аргентум йодиду AgI :



Аргентум бромід не розчиняється у розведеній нітратній кислоті, погано розчиняється в амоніаку, добре – у розчині натрій тіосульфату, утворюючи комплексну сполуку:



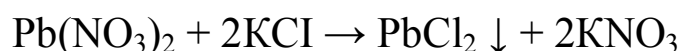
На відміну від аргентум хлориду, аргентум йодид практично не розчиняється в амоніаку і добре розчиняється у натрій тіосульфаті з утворенням комплексної сполуки.

5. Дифенілтіокарбазон (дитизон) H_2Dz утворює з Ag^+ малорозчинну сполуку фіолетового кольору загальної формули $AgHDz$.

Дослід. У пробірці до 2 – 3 крапель розчину солі аргентуму прибавляють 2 краплі розчину дитизону та 3 краплі органічного розчинника (хлороформу) і добре перемішують. У шарі органічного розчинника збирається дрібнокристалічний осад фіолетового кольору.

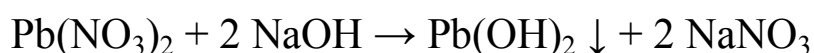
Реакції катіона Pb^{2+}

1. Хлоридна кислота і розчинні хлориди утворюють з катіоном Pb^{2+} білий осад плюмбум хлориду $PbCl_2$, який добре розчиняється в гарячій воді:



Плюмбум хлорид гірше розчиняється у розбавленій хлоридній кислоті або в розчині натрій хлориду, ніж у воді, що пояснюється ефектом дії однойменного йону.

2. Їдкі луги в еквівалентній кількості осаджують йон Pb^{2+} у вигляді плюмбум (II) гідроксиду білого кольору:



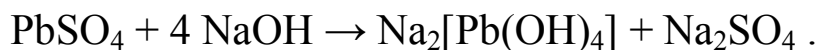
При дії надлишку лугу плюмбум гідроксид, як амфотерна основа розчиняється з утворенням розчинного комплексного йону тетрагідроксоплюмбату(II):



Плюмбуму (II) гідроксид добре розчиняється і в нітратній кислоті.

Дослід. У пробірці до 3-4 крапель розчину $Pb(NO_3)_2$ поступово добавляють краплями 2 н. розчин $NaOH$. Спостерігають утворення білого осаду, який розчиняється у надлишку лугу.

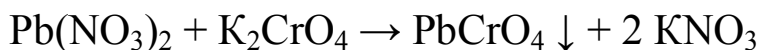
3. Сульфатна кислота і розчинні сульфати осаджують катіон Pb^{2+} у вигляді білого осаду PbSO_4 , який не розчиняється у розведеній сульфатній кислоті. Плюмбум сульфат легко розчиняється в лугах при нагріванні з утворенням гідроксокомплексів:



У гарячих концентрованих розчинах амоній ацетату PbSO_4 розчиняється з утворенням комплексної сполуки амоній тетраацетоплюмбат (II):



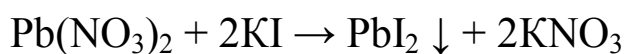
4. Калій хромат K_2CrO_4 і калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ утворюють з катіоном Pb^{2+} жовтий дрібнокристалічний осад плюмбум(II) хромату:



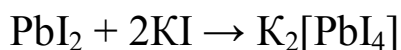
Осад плюмбум(II) хромату добре розчиняється в їдких лугах, з утворенням гідроксокомплексів, погано розчиняється у розведеній нітратній кислоті і практично не розчиняється у воді.

Дослід. У пробірці до 3-4 крапель розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ додають 3 краплі розчину калій хромату. Утворюється жовтий осад плюмбум(II) хромату. При дії калій дихромату треба створити ацетатне середовище для зміщення гідролітичної рівноваги.

5. Калій йодид KI з катіоном Pb^{2+} утворює жовтий осад плюмбум йодиду:



Плюмбум йодид розчиняється в надлишку калій йодиду з утворенням комплексної солі $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$:

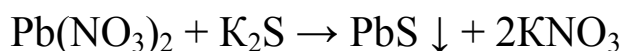


Плюмбум йодид розчиняється у гарячій воді. Після охолодження він знову випадає в осад у вигляді золотистих кристалів. Цією реакцією виявляють йон Pb^{2+} у присутності катіонів усіх аналітичних груп.

Дослід. Отримайте осад PbI_2 , візьміть частину його додайте декілька крапель води і близько 1 мл 2 н. розчину ацетатної

кислоти. Одержану суміш обережно нагрійте до розчинення осаду. При охолодженні одержаного насиченого розчину знову утворюється плюмбум йодид у формі дрібних золотистих кристалів.

6. Калій сульфід або гідроген сульфід H_2S осаджує катіон Pb^{2+} з нейтрального або слабокислого розчинів у вигляді чорного плюмбум сульфїду :



Осад плюмбум сульфїду не розчиняється у розбавлених кислотах (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH) і їдких лугах. Він легко розчиняється у гарячій розведеній нітратній кислоті за таким рівнянням:



Дослід. До 3- 4 крапель розчину солі Плюмбуму додають 3 краплі розчину натрій сульфїду. Утворюється осад чорного кольору, який випробовують на розчинність у кислотах. Слід мати на увазі, що плюмбум сульфїд добре розчиняється у розбавленій нітратній кислоті при нагріванні з утворенням оксидів Нітрогену.

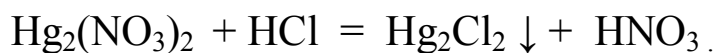
7. Дифенілтіокарбазон (дитизон) $\text{S} = \text{C} = \text{N}_2(\text{NH})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ утворює з катіоном Pb^{2+} комплексну сполуку червоно-коричневого кольору. Реакція досить чутлива. Граничне розбавлення розчину 1 : 1250000. Виявленню Pb^{2+} заважають йони, які також утворюють забарвлені комплексні сполуки: Ag^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} .

Дослід. У пробірці до 3-4 крапель розчину солі Плюмбуму додають декілька крапель розчину дитизону і спостерігають появу червоного забарвлення.

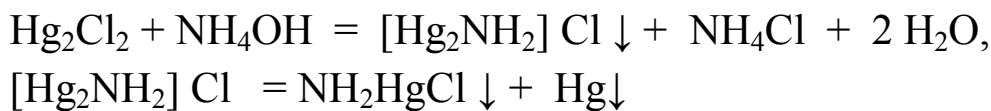
Реакції катіона Hg_2^{2+}

(Всі сполуки Меркурію(I) отруйні !)

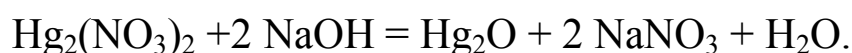
1. Хлоридна кислота та її розчинні солі з катіоном Hg_2^{2+} утворюють малорозчинний осад білого кольору Hg_2Cl_2 (каломель):



Якщо до утвореного осаду додати концентрований розчин амоніаку, то спостерігається його почорніння, внаслідок утворення металічної ртуті:

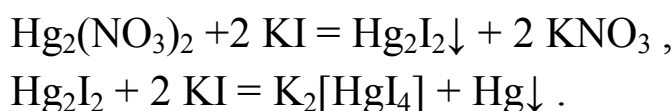


1. Гідроксиди Натрію і Калію утворюють при взаємодії з катіоном Hg_2^{2+} чорний осад Hg_2O :



2. Калій хромат утворює з катіоном Hg_2^{2+} малорозчинний меркурій (I) хромат, який при нагріванні має червоний колір.

3. Калій йодид з Hg_2^{2+} – іоном утворює зелений осад Hg_2I_2 , який у надлишку йодид – іонів дисмутує з утворенням металічної ртуті:



Практична робота 2.

Аналіз суміші катіонів другої аналітичної групи

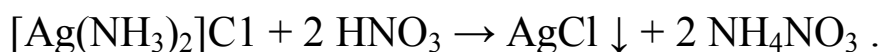
Немає жодного реактиву, яким можна було б виявити той чи інший катіон другої аналітичної групи в присутності інших катіонів цієї ж групи. Тому для аналізу катіонів другої аналітичної групи необхідно поступово виділити кожний катіон із суміші, а потім його виявляти, тобто аналіз виконують систематичним методом.

Хід роботи. Досліджуваний розчин ділять на три частини і працюють з однією з них. У пробірку вміщують досліджуваний розчин, додають 2н. розчин хлоридної кислоти. Утворений осад хлоридів центрифугують (фільтрують) і промивають холодною водою. Центрифугат (фільтрат) та промивні води не використовують. Промитий осад оброблюють гарячою водою; плумбум хлорид переходить у розчин, а хлориди аргентуму і меркурію (I) залишаються в осаді.

У центрифугаті (фільтраті), відкривають катіон Pb^{2+} , краще це зробити за допомогою калій йодиду. За наявності йона Pb^{2+} утворюється жовтий осад PbI_2 , який при нагріванні розчиняється, а при охолодженні в ацетатоокислому середовищі знову випадає у вигляді золотистих кристалів.

В осаді виявляють катіони Ag^+ та $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Для цього до осаду приливають краплями розчин амоніаку. Якщо присутні катіони Hg_2^{2+} , то осад почорніє. Аргентум хлорид під дією амоніаку переходить, у розчин у вигляді комплексного аміакату $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, а сіль HgNH_2Cl і ртуть залишаються в осаді. Осад відокремлюють.

Центрифугат (фільтрат) розділяють на дві частини, до однієї з них добавляють розчин калій йодиду, а до іншої – нітратної кислоти. При наявності йонів Ag^+ у першому випадку утворюється жовтий осад AgI , у другому – білий осад AgCl .



Результати аналізу заносять до протоколу.

Контрольні запитання

1. Якими реакціями можна відокремити хлориди катіонів другої аналітичної групи? Запишіть рівняння реакцій можливої взаємодії.
2. Якого типу хімічні реакції використовують для виявлення Pb^{2+} ?
3. Чому аргентум хлорид добре розчиняється у розчині амоніаку, а аргентум бромід – погано?
4. Які реакції виявлення катіона Ag^+ є найбільш чутливі?
5. За допомогою яких реакцій можна відокремити аргентум (I) сульфат і плюмбум сульфат?
6. За допомогою якого аналітичного реактиву – HCl , KI , Na_2S можна найповніше осадити катіон Pb^{2+} ?
7. У яких аналітичних реакціях використовують кислотно-основну амфотерність сполук Плюмбуму?

7. ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

Загальна характеристика групи

До третьої аналітичної групи відносять катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , утворені елементами однієї підгрупи Періодичної системи. Солі хлоридної і нітратної кислот добре розчинні, гідроксиди мають лужні властивості. Катіони Барію, Стронцію, Кальцію у водних розчинах безбарвні. Забарвлені солі утворюються завдяки забарвленню аніонів, які входять до їх складу.

Розбавлена сульфатна кислота може бути груповим реактивом на катіони третьої аналітичної групи: йон SO_4^{2-} утворює з катіонами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} малорозчинні сполуки, білі осадки. З підвищенням температури розчинність солей $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ мало змінюється. Розчинність сульфатів зменшується в напрямку від $CaSO_4$, $SrSO_4$ до $BaSO_4$. Осадження Ca^{2+} відбувається не повністю, оскільки добуток розчинності кальцій сульфату за температури 25 °C дорівнює $2,5 \cdot 10^{-5}$. Підвищення температури сприяє повноті осадження та збільшенню розмірів кристалів, тому осадження сульфатів виконують при нагріванні на водяній бані. Збільшення кількості осаду сульфатів відбувається також при додаванні до насиченого розчину кількох крапель етанолу або ацетону.

Карбонати лужних металів або амонію осаджують з нейтральних розчинів катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} у вигляді білих аморфних осадків – карбонатів, які добре розчиняються у сильних мінеральних кислотах та в ацетатній кислоті.

Амоній оксалат $(NH_4)_2C_2O_4$ утворює з катіонами третьої групи дрібнокристалічні осадки білого кольору – оксалати, розчинність яких збільшується у напрямку CaC_2O_4 – SrC_2O_4 – BaC_2O_4 .

Хромати лужних металів або амонію з катіонами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} утворюють малорозчинні хромати, які розчинні у хлоридній

кислоті. Барій хромат нерозчинний в ацетатній кислоті.

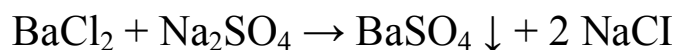
Гідроксиди Калію і Натрію при взаємодії з солями катіонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} утворюють білі осад, розчинність яких у напрямку $Ba(OH)_2 - Sr(OH)_2 - Ca(OH)_2$ зменшується.

Якісні реакції катіонів

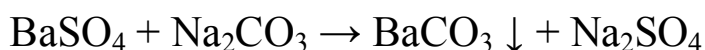
Реакції катіона Ba^{2+}

Для виявлення йонів Барію використовують реакції утворення малорозчинних забарвлених сполук:

1. Сульфатна кислота і розчинні сульфати утворюють з йонами Ba^{2+} білий дрібнокристалічний осад $BaSO_4$, який є малорозчинним у воді:

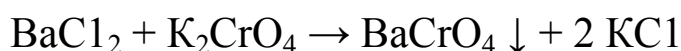


Реакція утворення барій сульфату дуже чутлива, але виявленню йона Ba^{2+} заважають йони Sr^{2+} і Ca^{2+} , які теж утворюють малорозчинні сульфати. Барій сульфат не розчиняється у розведених кислотах і лугах, ця сіль помітно розчиняється в концентрованій сульфатній кислоті з утворенням барій гідрогенсульфату $Ba(HSO_4)_2$. Барій сульфат переводять у розчин нагріванням його з насиченим розчином натрій карбонату, в результаті чого утворюється барій карбонат, який розчиняють у ацетатній кислоті:



Дослід. У пробірці до 2-3 крапель солі Барію додають стільки ж розчину сульфатної кислоти. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду.

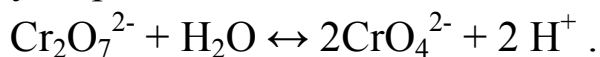
2. Калій хромат K_2CrO_4 утворює з катіонами Ba^{2+} жовтий осад барій хромату, який не розчиняється в ацетатній кислоті:



Аналогічні малорозчинні сполуки, жовті осад утворюються при взаємодії калій хромату з йонами Sr^{2+} та Ca^{2+} , але осади стронцій хромату і кальцій хромату на відміну від $BaCrO_4$

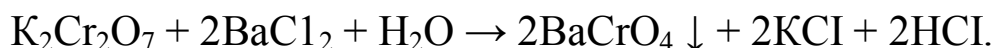
розчиняються в ацетатній кислоті.

3. Калій дихромат $K_2Cr_2O_7$ з іонами Ba^{2+} утворює жовтий осад барій хромату $BaCrO_4$. Утворення хромату можна пояснити тим, що в розчині $K_2Cr_2O_7$, крім йонів $Cr_2O_7^{2-}$, у результаті реакції гідролізу утворюються йони CrO_4^{2-} .



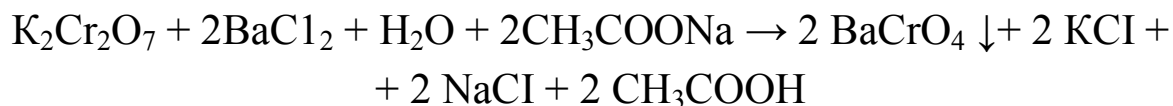
Барій хромат менш розчинний ніж $BaCr_2O_7$ і саме тому випадає в осад $BaCrO_4$, а не $BaCr_2O_7$.

Загальне рівняння реакції матиме такий вигляд:



З рівняння видно, що в процесі реакції утворюється хлоридна кислота; осад $BaCrO_4$ розчиняється в сильних кислотах, тому реакція не доходить до кінця. Щоб досягти повноти осадження барію, до розчину додають, крім $K_2Cr_2O_7$, натрій ацетат. Сильна кислота (HCl) замінюється слабкою (CH_3COOH), у якій барій хромат не розчиняється.

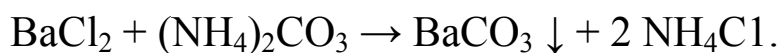
Отже, рівняння реакції можна записати так:



Ця реакція є характерною для виявлення йонів Ba^{2+} .

Дослід. Відберіть у пробірку 3 краплі досліджуваного розчину, додайте 3 краплі розчину калій дихромату, перемішайте і додайте 4 краплі 2 н. розчину натрій ацетату, доки оранжевий колір розчину (над осадом) не зміниться на жовтий. У присутності йонів Ba^{2+} утворюється жовтий осад, нерозчинний в ацетатній кислоті.

4. Натрій карбонат Na_2CO_3 осаджує з нейтральних або лужних розчинів солей Барію білий аморфний осад $BaCO_3$, який при кип'ятінні стає кристалічним:



Барій карбонат розчиняється у мінеральних (крім H_2SO_4) та ацетатній кислотах.

Дослід. У пробірці до 2-3 крапель солі Барію додають 3 краплі розчину натрій карбонату. Утворюється білий кристалічний осад. Досліджують розчинність осаду в хлоридній і ацетатній кислотах.

5. Забарвлення полум'я. Леткі солі барію забарвлюють безбарвне полум'я в жовто-зелений колір.

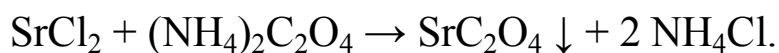
Реакції катіона Sr^{2+}

1. Сульфатна кислота і добре розчинні сульфати осаджують йони стронцію у вигляді білого кристалічного осаду SrSO_4 , який мало розчинний у кислотах. Стронцій сульфат переводять у розчин так як і BaSO_4 .

2. Гіпсова вода (насичений розчин CaSO_4) утворює з катіоном Sr^{2+} осад стронцій сульфату, тому що розчинність гіпсу значно більша, ніж розчинність стронцій сульфату. Гіпсова вода є характерним реактивом для виявлення йонів Sr^{2+} , проте цій реакції заважають йони Ba^{2+} , тому їх відокремлюють за допомогою калій дихромату.

Дослід. До 3 крапель досліджуваного розчину додають 3-4 краплі гіпсової води, нагрівають на водяній бані і спостерігають утворення осаду. Під час проведенні досліду обов'язково дотримуйтесь таких умов: а) реакцію з гіпсовою водою проводять лише за відсутності йонів Ba^{2+} ; б) нагрівання прискорює утворення осаду; в) осад SrSO_4 з'являється не одразу, а протягом 10 – 15 хв.

3. Амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ утворює з катіоном Sr^{2+} осад білого кольору:



Стронцій оксалат добре розчиняється в мінеральних і ацетатній кислотах.

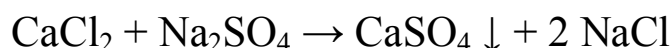
Дослід. До 3 крапель солі Стронцію додають таку ж кількість розчину амоній оксалату. Утворений осад білого кольору випробовують на розчинність у хлоридній і ацетатній кислотах.

4. Забарвлення полум'я. Леткі солі стронцію забарвлюють безбарвне полум'я в малиново-червоний колір.

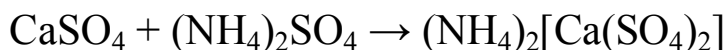
Дослід. Платинову дротинку занурюють спочатку в хлоридну кислоту, потім у досліджуваний розчин і вносять в полум'я. Спостерігають забарвлення.

Реакції катіона Ca^{2+}

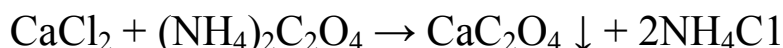
1. Сульфатна кислота і розчинні сульфати осаджують катіон Ca^{2+} тільки з концентрованих розчинів солей кальцію, утворюючи білий осад CaSO_4 :



Кальцій сульфат краще розчиняється в кислотах, ніж сульфати стронцію та барію. Кальцій сульфат розчиняється в розчині амоній сульфату з утворенням комплексної солі:



2. Амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ утворює з катіоном Ca^{2+} білий кристалічний осад, який розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в ацетатній кислоті. Реакція утворення кальцій оксалату відбувається за рівнянням:



Ця реакція важлива для виявлення йонів Ba^{2+} , Ca^{2+} . Її проведенню заважають йони Ba^{2+} і Sr^{2+} , тому необхідно додержуватися таких умов: а) осадження краще проводити спочатку при $\text{pH} = 6 - 7$, а потім при $\text{pH} = 7 - 8$; б) йони Ba^{2+} і Sr^{2+} повинні бути відсутніми.

Розчинність оксалатів зменшується від барій оксалату до кальцій оксалату.

$$\text{ДР} (\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}, \text{ ДР} (\text{Sr C}_2\text{O}_4) = 1,6 \cdot 10^{-7},$$

$$\text{ДР} (\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Усі оксалати розчиняються у мінеральних кислотах; кальцій оксалат не розчиняється в ацетатній кислоті, а оксалати барію і стронцію розчиняються.

Дослід. У три пробірки наливають відповідно по 3 краплі розчинів: у першу – барій хлориду, у другу – стронцій хлориду, у третю – кальцій хлориду. В кожен пробірку наливають по 3 краплі розчину амоній оксалату. Спостерігають утворення білих кристалічних осадів в усіх трьох пробірках. Досліджують осад оксалатів на розчинність в ацетатній та мінеральних кислотах.

3. Мікрокристалоскопічна реакція. На предметному склі до краплі розчину солі кальцію додають краплю розведеної сульфатної кислоти і спостерігають під мікроскопом утворення кристалів гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які мають форму голок.

4. Забарвлення полум'я. Леткі солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я в цегляно-червоний колір.

Практична робота 3.

Аналіз суміші катіонів третьої групи

Хід роботи. Розчин для аналізу розділяють на дві частини: робочий і контрольний. Дією групового реагенту встановлюють наявність катіонів третьої аналітичної групи. З досліджуваного розчину суміші катіонів третьої аналітичної групи відокремлюють катіон Ba^{2+} від катіонів Sr^{2+} , Ca^{2+} , додаючи ацетатну кислоту і розчин калій хромату. При цьому катіони Ba^{2+} переходять в осад BaCrO_4 , а катіони Sr^{2+} і Ca^{2+} залишаються у розчині. Осад відфільтровують і перевіряють повноту відокремлення. До частини фільтрату приливають гіпсової води, і суміш нагрівають на водяній бані 7 – 10 хв.; якщо після відстоювання випадає осад, то в розчині присутні катіони Sr^{2+} . До фільтрату, який не містить гіпсової води, додають розчин натрій карбонату і відокремлюють осад карбонатів стронцію і кальцію, які промивають дистильованою водою і розчиняють в оцтовій кислоті. До розчину додають амоній сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; катіони Sr^{2+} переходять в осад у вигляді SrSO_4 , катіони Ca^{2+} залишаються у розчині.

Виявлення йонів Ba^{2+} . У пробірку приливають 4–5 крапель досліджуваного розчину, додають 3–4 краплі ацетатної кислоти і 3–4 краплі розчину калій хромату. Утворення жовтого осаду свідчить про наявність у розчині катіонів Ba^{2+} . Катіони Ba^{2+} відокремлюють за допомогою калій хромату і ацетатної кислоти, осад відфільтровують.

Виявлення йонів Sr^{2+} . Фільтрат перевіряють на повноту осадження йонів Ba^{2+} . До 4–5 крапель фільтрату в пробірці приливають кілька крапель «гіпсової води», нагрівають на водяній бані, відстоюють. Утворення білого осаду свідчить про наявність катіонів Sr^{2+} .

Виявлення йонів Ca^{2+} . У пробірку відбирають 4 – 5 крапель фільтрату (після відокремлення катіонів Ba^{2+}), додають стільки ж розчину натрій карбонату. Утворені осад карбонатів кальцію і стронцію відокремлюють, промивають водою, розчиняють в ацетатній кислоті і додають розчин амоній сульфату. Катіон Sr^{2+} утворює при цьому осад стронцій сульфату, його відфільтровують, а у фільтраті залишається велика кількість йонів Ca^{2+} . Фільтрат розділяють на дві частини, до однієї додають $(NH_4)_2C_2O_4$. Поява осаду свідчить про наявність йонів Ca^{2+} у розчині. Другу частину фільтрату використовують для перевірки правильності результатів.

Практична робота 4.

Аналіз суміші катіонів першої, другої і третьої аналітичних груп

Досліджуваний розчин, що містить суміш катіонів перших трьох аналітичних груп, може бути з осадом і без осаду. Осад може складатись із хлоридів $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 або із сульфатів $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, або їх суміші. Тому розрізняють два випадки: аналіз розчину без осаду і аналіз розчину з осадом.

Систематичний хід аналізу розчину без осаду (табл. 2).

Таблиця 2. Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої, другої та третьої аналітичних груп (розчин без осаду)

1. В окремій пробі виявляють катіон NH_4^+ нагріванням з розчином NaOH .	
2. У досліджуваній розчин додають 10 н. розчин HCl , центрифугують (фільтрують), промивають осад 0,6 %-ним розчином HCl .	
3. Осад (I) AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 аналізують.	4. Центрифугат (фільтрат) (I) містить катіони Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Додають $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, дають відстоятись і центрифугують (фільтрують).
5. Осад (II) BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 обробляють гарячим 30%-ним розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (для видалення PbSO_4). Центрифугують (фільтрують), осад промивають водою.	6. Центрифугат (фільтрат) (II) K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} : а) відкривають Ca^{2+} в окремій пробі оксалатом амонію. Перевіряють на забарвлення полум'я; б) у присутності катіона Ca^{2+} відкривають катіон Na^+ із окремої проби центрифугату, додаючи K_2CO_3 . Осад CaCO_3 відокремлюють і відкривають катіон Na^+ розчином $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ і за забарвленням полум'я;
7. Осад (III) BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 . Переводять у карбонати обробкою K_2CO_3 і аналізують.	в) у присутності катіону Ca^{2+} відкривають катіон K^+ . Випарюють частину центрифугату у фарфоровій чашці, видаляють йон NH_4^+ , розчиняють у гарячій воді залишок, додають Na_2CO_3 , видаляють CaCO_3 і відкривають катіон K^+ розчином $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ у слабоацетатному середовищі.
8. Центрифугат (фільтрат) (III) відкидають.	

В окремій пробі виявляють катіон амонію NH_4^+ нагріванням з розчином гідроксиду натрію. Після цього досліджуваний розчин розділяють на дві частини. Першу використовують для систематичного аналізу, другу – для контрольних визначень.

У пробірку приливають 1,5 мл досліджуваного розчину, додають кілька крапель (3 – 4) концентрованої хлоридної кислоти, перемішують і центрифугують. Осад (хлориди аргентуму, свинцю, ртуті (I)) промивають підкисленою водою і аналізують на присутність катіонів другої аналітичної групи.

Центрифугат (I) містить катіони першої та третьої аналітичних груп і невелику кількість катіонів Pb^{2+} , які не повністю осаджені хлоридною кислотою. До цього центрифугату приливають 0,5 мл розчину сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, нагрівають 5 хв. на водяній бані, відстоюють осад і

центрифугують. Осад (II) (сульфати барію, стронцію, кальцію, плюмбуму) обробляють 30 %-ним гарячим розчином амоній ацетату, при цьому сульфат плюмбуму розчиняється з утворенням комплексного тетраацетоплюмбату амонію, а в осаді (III) залишаються лише сульфати третьої аналітичної групи.

Осад (III) промивають дистильованою водою, переносять у фарфорову чашку, додають 4–5 мл розчину карбонату калію (10 н.), кип'ятять 4–5 хв. Після охолодження у фарфорову чашку додають 2 мл води, відстоюють і зливають прозору рідину. Знову додають 4–5 мл розчину карбонату калію, нагрівають і центрифугують. Осад (III) сульфатів третьої аналітичної групи таким чином переводять в осад у вигляді карбонатів цих же катіонів. Осад карбонатів барію, стронцію, кальцію відмивають теплою водою від йонів SO_4^{2-} , потім розчиняють його в оцтовій кислоті. Катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} виявляють, як це описано раніше. Центрифугат (II) може містити катіони NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , їх виявляють за допомогою характерних реакцій.

В окремій пробі виявляють катіон амонію нагріванням з розчином їдкового луку.

Систематичний аналіз розчину з осадом (табл. 3).

Розчин з осадом перемішують і розділяють на дві частини. Першу використовують для аналізу, другу – для контрольних визначень. Досліджувана суміш може містити в собі такі катіони: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

Спочатку осаджують катіони другої аналітичної групи. Для цього в окрему пробірку наливають 1,5 мл досліджуваного розчину разом з осадом і додають 5–6 крапель концентрованої хлоридної кислоти. Перевіряють на повноту осадження. Осад центрифугують, фільтрують, промивають водою, підкисленою хлоридною кислотою. Осад (I) на фільтрі може містити такі солі: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 , а центрифугат (I) – катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} .

Таблиця 3. Схема аналізу суміші катіонів першої, другої та третьої аналітичних груп (розчин з осадом)

1. В окремій пробі виявляють катіон NH_4^+ нагріванням з NaOH .	
2. До досліджуваного розчину додають 10 н. розчин HCl і центрифугують (фільтрують), промивають осад 0,5 %-ним розчином HCl або водою.	
3. Осад (I) може містити солі Hg_2Cl_2 , AgCl , PbSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbCl_2 , BaSO_4 . Промивають гарячою водою, відокремлюють PbCl_2 , виявляють катіон Pb^{2+} з KI або K_2CrO_4 .	4. Центрифугат (I) може містити іони Pb^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Аналізують як суміш без осаду (табл. 2).
5. Осад (II) AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 . Додають концентрований розчин NH_3 , перемішують, центрифугують, промивають водою.	
6. Осад (III) BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 , $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ + Hg обробляють 30 %-ним розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, і центрифугують (фільтрують).	7. Центрифугат (II) містить $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; Ag^+ виявляють із розчину за допомогою: а) HNO_3 ; б) розчину KI .
8. Осад (IV) BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 обробляють розчином K_2CO_3 і виявляють катіони Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .	9. У центрифугаті (III) містяться іони Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, їх виявляють характерними

Фільтрат аналізують як розчин без осаду (табл. 2).

Осад (I) промивають на фільтрі гарячою водою, хлорид п्लумбуму розчиняється, і у фільтраті виявляють катіон Pb^{2+} характерними реакціями.

До осаду (II) додають 0,5 мл концентрованого розчину аміаку. При цьому аргентум хлорид розчиняється з утворенням $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, а меркурій(I) хлорид HgCl утворює осад $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ + Hg чорного кольору. Осад відокремлюють фільтруванням. У фільтраті виявляють катіон Ag^+ характерними реакціями.

Осад (III) може містити солі PbSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 і $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ + Hg . Якщо виявлено іони Ag^+ , то їх потрібно повністю видалити з осаду за допомогою амоніаку. Осад обробляють 30 %-ним розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ і нагрівають на водяній бані – п्लумбум сульфат і меркурійаміно хлорид $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ розчиняються.

Осад центрифугують, фільтрують. У фільтраті в окремих пробірках виявляють катіон Pb^{2+} за допомогою калій йодиду або калій хромату і катіон $[\text{Hg}_2]^{2+}$ відновленням до вільної ртуті.

Якщо виявлено катіон Pb^{2+} , його потрібно повністю видалити з осаду за допомогою повторних обробок амоній ацетатом. Осад (IV) (сульфати барію, стронцію, кальцію) обробляють карбонатом калію, сульфати переводять у карбонати і далі аналізують, як це описано в ході аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи

Контрольні запитання

1. У якій послідовності змінюється розчинність у воді сульфатів катіонів третьої аналітичної групи?

2. Який ви знаєте спосіб переведення у розчин BaSO_4 , CaSO_4 ?

3. Чому під час дії калій дихромату на розчин солі Барію утворюється осад барій хромату, а не дихромату?

4. Поясніть, чому не спостерігається розчинення барій карбонату у сульфатній кислоті.

5. Якими реакціями можна відокремити катіон Барію від інших катіонів третьої групи?

6. Поясніть різну розчинність оксалатів Барію, Стронцію, Кальцію в оцтовій кислоті?

8. ЧЕТВЕРТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ:



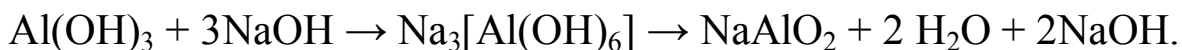
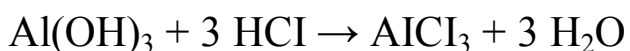
Загальна характеристика аналітичної групи

До четвертої аналітичної групи відносять катіони Zn^{2+} ; Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , які утворюють амфотерні гідроксиди (за виключенням Арсену). Груповим реактивом на ці катіони є розчини KOH , NaOH , які в еквівалентних кількостях утворюють з катіонами Zn^{2+} ; Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} білі аморфні осади, а з Cr^{3+} - осад сіро-зеленого кольору. При дії лугами у надлишку утворюються розчинні гідроксокомплекси.

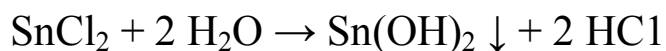
Амфотерні гідроксиди, утворені катіонами четвертої аналітичної групи, здатні дисоціювати у розчині незначною мірою як основи і як кислоти:



Сильні кислоти і основи впливають на дисоціацію амфотерних гідроксидів, зміщуючи рівновагу в той чи інший бік:



Більшість солей катіонів четвертої аналітичної групи активно гідролізують, при нагріванні та розведенні розчинів гідроліз відбувається повністю:



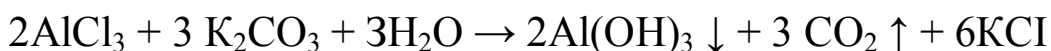
1. Для всіх катіонів четвертої аналітичної групи (за виключенням Арсену(V)) характерна реакція з їдкими лугами, внаслідок чого утворюються гідроксиди, що розчиняються у надлишку реактиву.

Дослід. У п'ять пробірок наливають відповідно по 0,5 мл розчинів алюміній хлориду, хром (III) хлориду, цинк хлориду, станум (II) хлориду, натрій гідрогенортоарсенату Na_2HAsO_4 . У кожен з пробірок додають по 0,5 мл 2М розчину натрій гідроксиду, перемішують і спостерігають утворення осадів,

відмічають колір осадів. Потім у кожен пробірку наливають ще по 1 мл їдкою лугу, перемішують і перевіряють розчинність осадів у надлишку реактиву.

2. Розчин амоніаку з катіонами утворює малорозчинні гідроксиди. При дії надлишку амоніаку цинк гідроксид розчиняється з утворенням комплексного йону $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Хром гідроксид розчиняється в амоніаку у присутності амонійних солей з утворенням комплексного йону $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

3. Розчинні карбонати (Na_2CO_3 і K_2CO_3) осаджують катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} у вигляді відповідних гідроксидів, що утворюються внаслідок гідролізу:

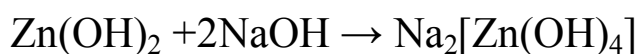
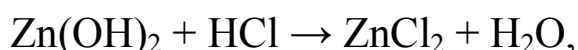
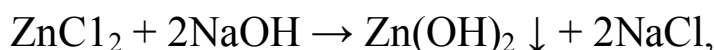


Цинк карбонат гідролізує до утворення малорозчинної основної солі $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, яка добре розчиняється у кислотах або амоніаку.

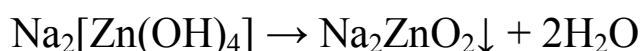
Солі Арсену при дії карбонатів осади не утворюють.

Реакції катіона Zn^{2+}

1. Натрій, калій гідроксиди з катіоном Zn^{2+} утворюють білий аморфний осад цинк гідроксиду $\text{Zn}(\text{OH})_2$, який має амфотерні властивості, розчиняється в кислотах і лугах:



Комплексна сполука натрій тетрагідроксоцинкат $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ при нагріванні розкладається з утворенням малорозчинного натрій цинкату:

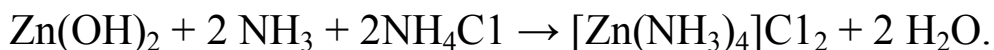
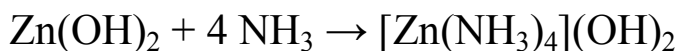


В амонійному середовищі натрій цинкат не утворюється (на відміну від алюмінатів) оскільки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ розчиняється в солях амонію.

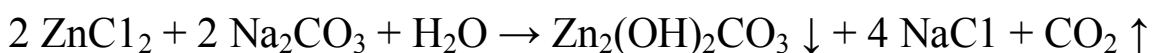
Дослід. До 3-4 крапель розчину солі Цинку добавляють повільно краплями розчин натрій гідроксиду. Спостерігають

утворення білого осаду, який розчиняється у надлишку лугу.

2. Амоніак утворює з катіоном Zn^{2+} осад гідроксиду, який розчиняється в надлишку амоніаку і в солях амонію з утворенням комплексних сполук:

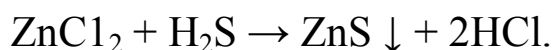


3. Карбонати лужних металів і амонію утворюють з катіоном Zn^{2+} білий осад основної солі змінного складу.



Склад основної солі залежить від концентрації розчину і від температури.

4. Сульфідна кислота та натрій сульфід NaS з йонами Zn^{2+} в ацетатному середовищі утворюють білий осад цинк сульфїду ZnS:

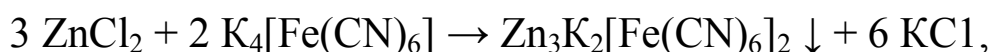


Цинк сульфїд розчиняється у мінеральних кислотах. З наведеного рівняння видно, що під час реакції утворюється хлоридна кислота, що зумовлює зворотну реакцію. Осадження йона Zn^{2+} буде практично повним, якщо до розчину солі цинку додати натрій ацетат, а потім додати сульфїдний реактив. У присутності натрій ацетату відбувається взаємодія:

$H^+ + CH_3COO^- = CH_3COOH$, яка сприяє нейтралізації сильної кислоти.

Дослід. До 3 крапель розчину солі Цинку додають 2 краплі розчину натрій ацетату і 3 краплі розчину гідроген або натрій сульфїду. Спостерігають утворення білого осаду ZnS.

5. Калій гексаціаноферат(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ утворює з катіоном Zn^{2+} білий осад комплексної солі цинку і калію



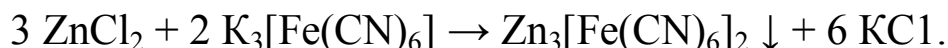
який не розчиняється в кислотах, а з лугами утворює цинкат.

За допомогою цієї реакції можна виявити катіон Цинку у присутності катіона Алюмінію.

Дослід. До 3-4 крапель солі Цинку додають 3 краплі розчину реактиву, перемішують і нагрівають. Спостерігають

утворення білого осаду, який не розчиняється у хлоридній кислоті.

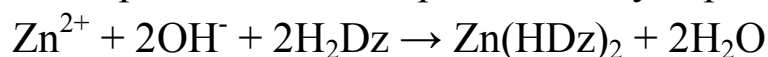
6. Калій гексаціаноферат(III) утворює з катіоном Zn^{2+} осад коричневого кольору, який розчиняється у лугах:



Дослід. До 3-4 крапель розчину солі Цинку додають 3 краплі розчину реактиву. Спостерігають утворення осаду.

7. Дифенілтіокарбазон (дитизон) у хлороформі з катіоном Zn^{2+} утворює комплексну сполуку червоного кольору. У лужному середовищі комплексна сполука забарвлює шар органічного розчинника і водний розчин, що є специфічною ознакою цієї реакції.

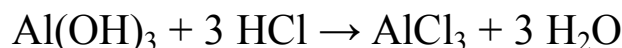
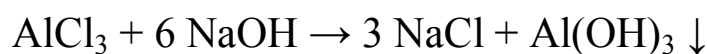
Дослід. У пробірку відбирають 3 краплі розчину солі цинку, додають розчин луку до повного розчинення осаду і 3 краплі розчину дитизону. Вміст пробірки перемішують – водний розчин і шар органічного розчинника забарвлюються у червоний колір:



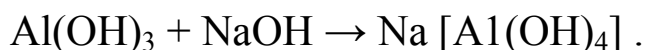
За відсутності катіону Zn^{2+} розчин забарвлюється у жовтий колір натрій дитизонату Na_2Dz .

Реакції катіона Al^{3+}

1. Їдкі луки з іонами Al^{3+} утворюють білий осад алюміній гідроксиду, який має амфотерні властивості і розчиняється в надлишку луку і в кислотах:

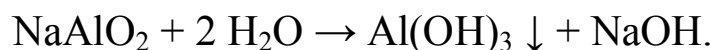


При розчиненні гідроксиду алюмінію в лугах утворюється комплексна сполука, яка може мати змінний склад: $Na[Al(OH)_4]$, $Na_3[Al(OH)_6]$:

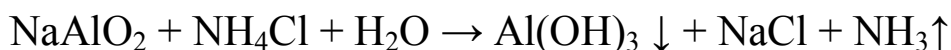


Комплексний йон $[Al(OH)_4]^-$ – це йон AlO_2^- , гідратований двома молекулами води.

Алюмінати як солі слабких кислот зазнають гідролізу:



Щоб запобігти гідролізу, в розчині повинна бути, велика концентрація гідроксид-іонів, і навпаки, щоб гідроліз довести до кінця, треба зв'язати іони OH^- . Цього досягають додаванням до розчину алюмінату твердої солі амоній хлориду. Унаслідок рівновага реакції гідролізу порушується і утворюється осад гідроксиду:

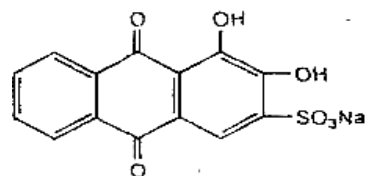


Реакція гідролізу алюмінату є характерною для виявлення іонів алюмінію.

Дослід. До 3-4 крапель досліджуваного розчину додають краплями розчин натрій гідроксиду доти, поки осад $\text{Al}(\text{OH})_3$, який утворився, повністю не розчиниться. До прозорого розчину додають невеликими порціями твердий амоній хлорид доти, поки не перестане виділятися амоніак, після цього суміш кип'ятять. У присутності Al^{3+} утворюється білий осад алюміній гідроксиду.

2. Амоніак осаджує з розчинів солей алюмінію білий осад $\text{Al}(\text{OH})_3$, який незначною мірою розчиняється у надлишку NH_3 .

3. Алізарин (1,2-диоксиантрахінон) з йонами Al^{3+} утворює комплексну сполуку $\text{AlOH}[\text{C}_{14}\text{O}_3\text{H}_6(\text{OH})_2]_2$ червоного кольору, яка не розчиняється в ацетатній кислоті. Ця



сполука називається «алюмінієвим лаком». Алізарин малорозчинний у воді, тому на практиці використовують алізариновий червоний – натрієву сіль 1,2-диоксиантрахінон-3 сульфокислоти.

Йони Fe^{3+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} заважають реакції, тому що з алізарином також утворюють забарвлені осад.

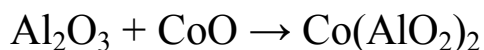
Реакцію виявлення Al^{3+} алізарином краще проводити в слабокислому розчині ($\text{pH} = 4,2 - 4,6$), за цих умов алізарин має жовтий колір. У лужному середовищі фіолетовий колір самого алізарину маскує червоне забарвлення алюмінієвого комплексу і впливає на результати аналізу.

Дослід. До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають 2 н. розчин натрій гідроксиду до лужної реакції. Якщо утворюється осад (присутні йони Fe^{3+} , Cu^{2+} тощо), його відокремлюють, і до прозорого розчину краплями додають декілька крапель 0,2 %-ного розчину алізарину; спочатку з'являється фіолетове забарвлення, потім додають краплями 2 н. розчин ацетатної кислоти доти, поки воно не зникне і в присутності катіонів Алюмінію розчин забарвлюється в залежності від концентрації в червоний колір або утворюється червоний осад.

4. Алюмінон утворює з катіоном Al^{3+} комплексну сполуку червоного кольору.

Дослід. У пробірку відбирають 3-4 краплі розчину солі алюмінію, додають 2-3 краплі 2н. розчину ацетатної кислоти і 3-4 краплі 0,1% розчину алюмініону. Суміш нагрівають на водяній бані, додають краплями розчин амоніаку до слаболужного середовища (запах амоніаку), а потім – 3-4 краплі розчину амоній карбонату. За наявності катіонів Al^{3+} утвориться осад червоного кольору.

5. Реакція сухим способом. Сполуки алюмінію при прожарюванні розкладаються з утворенням алюміній оксиду, який з солями кобальту утворює кобальт алюмінат $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ синього кольору, яка називається «тенарова синь»:



Йони Zn^{2+} заважають цій реакції, тому що з солями кобальту при прожарюванні утворюють зелену сполуку.

Дослід. Смужку фільтрувального паперу змочують досліджуваним розчином, а потім 2 – 3 краплями розчину кобальт(II) нітрату. Папір висушують, спалюють, залишок прожарюють. У присутності алюмінію сухий залишок забарвлюється в синій колір.

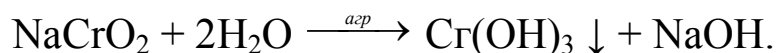
Реакції катіона Cr^{3+}

Хром у своїх сполуках може виявляти ступені окиснення +2, +3, +6 і утворює три оксиди: CrO – хром (II) оксид, основний оксид; Cr_2O_3 – хром(III) оксид, амфотерний; CrO_3 – хром (VI) оксид, кислотний оксид.

Усі сполуки хрому (II) нестійкі. Вони легко окиснюються киснем повітря і переходять у сполуки хрому (III).

1. Натрій, калій гідроксиди з йоном Cr^{3+} утворюють сіро-зелений осад хром (III)гідроксиду, який має амфотерні властивості і тому розчиняється в кислотах та надлишку лугу з утворенням комплексної сполуки, що може мати змінний склад: $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ або $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

Кислотні властивості хром (III) гідроксиду $\text{Cr}(\text{OH})_3$ слабкіші, ніж у алюміній гідроксиду $\text{Al}(\text{OH})_3$, тому хромати лужних металів (NaCrO_2 , KCrO_2) легше гідролізують, ніж алюмінати. Хромати (III) – зеленого кольору, розкладаються при кип'ятінні, особливо після розведення водою, з утворенням $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



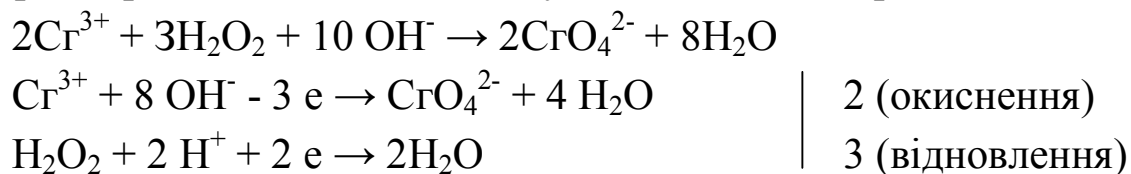
Дослід. У дві пробірки наливають відповідно по 3 краплі хром (III) хлориду і алюміній хлориду, потім в кожну пробірку додають краплями 2 н. розчин натрій гідроксиду до утворення осадів, які у надлишку лугу розчиняються. Зверніть увагу на те, що хром (III) гідроксид у надлишку лугу розчиняється, а під час нагрівання знову утворює сіро-зелений осад.

У другій пробірці утворений осад алюміній гідроксиду розчиняється в надлишку лугу, але при нагріванні осад гідроксиду алюмінію не утворюється.

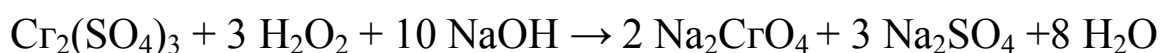
2. Амоніак осаджує йони Cr^{3+} у вигляді сіро-зеленого гідроксиду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який майже не розчиняється у солях амонію, але трохи розчиняється у надлишку амоніаку з утворенням комплексного амоніакату $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ фіолетового кольору.

3. Окиснення хрому (III) до хрому (VI). Хром (III) у лужному середовищі сильними окисниками окиснюється до йону CrO_4^{2-} , у кислому – до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

а) Окиснення катіона Cr^{3+} у лужному середовищі до йону CrO_4^{2-} . Найчастіше окиснення проводять гідроген пероксидом або натрій пероксидом. Реакція відбувається за таким рівнянням:

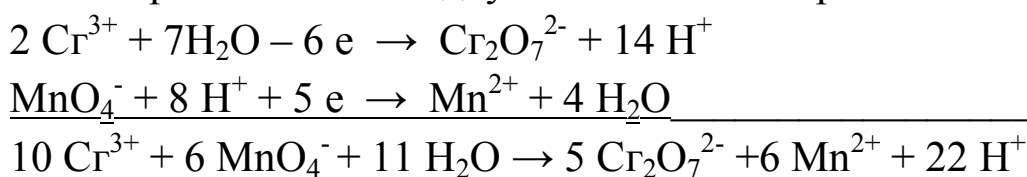


У молекулярній формі рівняння має такий вигляд:

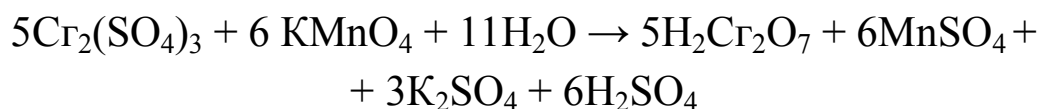


Дослід. До 3 крапель досліджуваного розчину солі хрому доливають 2 – 3 краплі концентрованого лугу, перемішують і краплями добавляють розчин гідроген пероксиду. Утворену суміш нагрівають на водяній бані. Розчин забарвлюється в жовтий колір в присутності йонів CrO_4^{2-} .

б) Окиснення катіона Cr^{3+} у кислому середовищі до йону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Для проведення реакції краще використати калій перманганат KMnO_4 або амоній пероксодисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у присутності сульфатної або нітратної кислот. Окиснення йону Cr^{3+} калій перманганатом- відбувається за таким рівнянням:



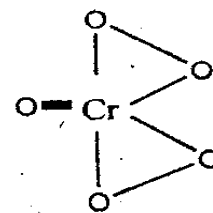
У молекулярній формі рівняння матиме такий вигляд:



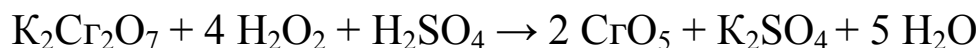
Дослід. До 3 крапель досліджуваного розчину солі хрому (III) добавляють 5 крапель 2н. розчину сульфатної кислоти, 3 краплі 0,1 н. розчину калій перманганату і суміш нагрівають на водяній бані 4 – 5 хв. У присутності хрому розчин забарвлюється у жовто - гарячий колір. Частиину розчину після охолодження досліджують на присутність йону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Для цього проводять

реакцію утворення пероксохроматної кислоти H_2CrO_6 .

4. Утворення хром(VI) пероксиду CrO_5 (пероксохроматної кислоти H_2CrO_6). Графічна формула CrO_5 :



Йони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у кислому середовищі взаємодіють з гідроген пероксидом H_2O_2 до утворення хром(VI) пероксиду синього кольору:



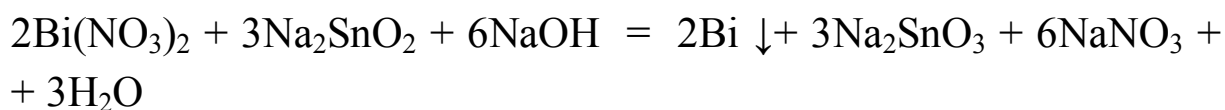
Дослід. У пробірку відбирають 3 краплі гідроген пероксиду, 3 краплі 2 н. розчину сульфатної кислоти, декілька крапель діетилового етеру або ізоамілового спирту, суміш збовтують. До суміші додають 2 – 3 краплі досліджуваного розчину і знову збовтують. Верхній шар етеру або ізоамілового спирту забарвлюється в синій колір екстрагованого хром (VI) пероксиду.

5. Реакція сухим способом - утворення «перлів». Сполуки хрому (III) забарвлюють перли бури або натрій гідрогенфосфату в смарагдово-зелений колір.

Дослід. Петлю платинового або сталювого дроту розжарюють і торкаються нею до кристалів твердої бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ або натрій гідрогенфосфату $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Прожарюють у петлі буру доти, поки не утвориться прозорий склоподібний сплав, який змочують досліджуваним розчином і знову дротинку прожарюють, поки сплав не стане прозорим. У присутності сполук хрому (III) перли забарвлюються у смарагдово-зелений колір.

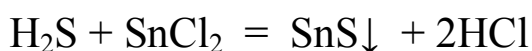
Реакції катіона Sn^{2+}

1. Солі Бісмуту(III) окиснюють у лужному середовищі Sn^{2+} до Sn^{4+} , при цьому Bi^{3+} відновлюється до вільного тонкодисперсного Bi у вигляді чорного осаду.



Дослід. У пробірку відберіть 3 краплі розчину солі Sn^{2+} додайте 3-5 крапель 2н. розчину натрій гідроксиду до утворення прозорого розчину у який додайте 2-3 краплі розчину бісмут(III) нітрату. Унаслідок окисно-відновної реакції утворюється чорний осад вільного вісмуту.

2. Гідроген сульфід H_2S або Na_2S у слабкокислому середовищі утворюють із солями Sn^{2+} малорозчинний сульфід SnS темнокоричневого кольору.



Дослід. У пробірку відберіть 3 краплі солі Sn^{2+} додайте 2-3 краплі оцтової кислоти і 3 краплі сульфідного реактиву. Утворюється коричневий осад SnS

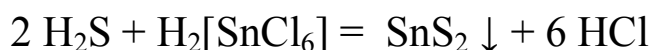
Реакції катіона Sn^{4+}

1. Гідроліз солей Sn^{4+} .



Дослід. Відберіть у пробірку 3-4 краплі солі Sn^{4+} , додайте декілька крапель води і нагрійте на водяній бані, утвориться білий осад станум (IV) гідроксиду.

2. Гідроген сульфід H_2S або Na_2S утворюють із солями Sn^{4+} малорозчинний сульфід SnS_2 жовтого кольору.



Дослід. У пробірку відберіть 3 краплі солі Sn^{4+} додайте 3 краплі сульфідного реактиву. Утворюється жовтий осад SnS_2

Осад SnS_2 розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті і в лугах.

Практична робота 5.

Аналіз суміші катіонів четвертої аналітичної групи

Хід аналізу катіонів четвертої аналітичної групи складається з трьох стадій: відокремлення та виявлення катіонів Al^{3+} і Sn (IV), відокремлення та виявлення катіонів цинку; виявлення катіонів Cr^{3+} та Арсену (IV).

До досліджуваного розчину (1 мл) додають 1 мл розчину амоніаку і стільки ж розчину гідроген пероксиду, суміш нагрівають на водяній бані протягом 5–7 хв. Утворені осаді (I) гідроксидів алюмінію та стануму (IV) відокремлюють центрифугуванням (фільтруванням). Осад (I) розчиняють у 0,5 мл хлоридної кислоти, розділяють на дві частини і виявляють алюміній і станум (IV) характерними реакціями.

Таблиця 4. Схема систематичного аналізу катіонів четвертої аналітичної групи

1. До досліджуваного розчину додають розчини NH_3 і H_2O_2 , вміст пробірки нагрівають і центрифугують (фільтрують)	
2. Осад (I) $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ обробляють HCl і визначають Al^{3+} і Sn (IV) характерними реакціями: Al^{3+} за допомогою алізарину, Sn (IV) розчином гідроген сульфиду гідрогену або відновлюють до Sn^{2+} у кислому середовищі металічним магнієм, а потім суміш обробляють розчином лугу, поки не утвориться Na_2SnO_2 , і діють вісмут нітратом.	3. Центрифугат (фільтрат) (I) CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Нейтралізують CH_3COOH , додають розчин Na_2CO_3 і центрифугують (фільтрують)
4. Осад (II) $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ розчиняють у CH_3COOH і визначають катіон Zn^{2+}	5. Центрифугат (II) CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} а) CrO_4^{2-} виявляють у вигляді CrO_5 б) AsO_4^{3-} виявляють реакцією відновлення до AsH_3

Центрифугат, що містить аніони CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , аміакат цинку $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нейтралізують ацетатної кислотою, нагрівають на водяній бані 2–3 хв., додають 0,5 мл розчину натрій карбонату і осаджують цинк у вигляді основної солі $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Осад (II) відокремлюють і розчиняють у невеликій кількості (5–6 крапель) оцтової кислоти і виявляють катіон Zn^{2+} . Фільтрат після відокремлення основної солі $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ може містити хромат- і арсенат-аніони. Хромат-аніон виявляють за допомогою реакції утворення пероксохроматної кислоти H_2CrO_6 , арсенат-аніон – відновлення до AsH_3 за допомогою водню в момент його виділення.

Контрольні запитання

1. Які властивості мають амфотерні гідроксиди? Напишіть рівняння реакцій, які б підтверджували амфотерні властивості $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

2. Яка реакція виявлення катіона цинку, на ваш погляд, є найбільш характерною?

3. За допомогою якої реакції можна виявити катіон цинку у присутності катіона алюмінію?

4. Як змінюються властивості оксидів а залежності від ступеня окиснення хрому?

5. Напишіть рівняння найбільш характерної реакції виявлення йона Cr^{3+} .

9. П'ЯТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ:



Загальна характеристика аналітичної групи

Для катіонів п'ятої аналітичної групи (окрім Mg^{2+}) властива здатність до зміни ступеня окиснення. Для них характерні окисно-відновні реакції та реакції комплексоутворення. Гідроксиди катіонів п'ятої групи малорозчинні у воді, для них, окрім $\text{Sb}(\text{OH})_3$, не характерна кислотно-основна амфотерність; вони не розчиняються у надлишку лугів. Груповим реагентом катіонів п'ятої групи є розчин NaOH або KOH . При взаємодії з розчином амоніаку катіони п'ятої групи також утворюють осаді гідроксидів. Якщо реакцію осадження проводити у присутності солей амонію, осаді ферум(II), манган(II), магній(II) гідроксидів не утворюються.

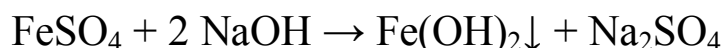
Катіони п'ятої групи при взаємодії з карбонатами утворюють малорозчинні карбонати і основні солі. При взаємодії з карбонатами Fe^{3+} унаслідок гідролізу утворює малорозчинний ферум(III) гідроксид.

Якісні реакції катіонів

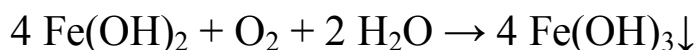
Реакції катіона Fe^{2+}

Солі Феруму (II), які містять кристалізаційну воду, мають зелений колір. У безводному стані вони жовтого або білого кольору. Сполуки Феруму (II) – сильні відновники, окиснюючись переходять у сполуки Феруму (III).

1. NaOH і KOH осаджують катіон Fe^{2+} у вигляді білого осаду ферум (II) гідроксиду:



Осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$ поступово змінює своє забарвлення, перетворюючись у червоно-бурий осад ферум (III) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

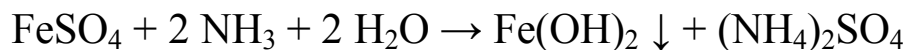


Ферум(II) гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ добре розчиняється в сильних

кислотах, але не розчиняється в лугах.

Дослід. До 3-4 крапель досліджуваного розчину додають 3 краплі розчину натрій гідроксиду. У присутності Fe^{2+} утворюється білий осад, нерозчинний у надлишку лугу.

2. Розчин амоніаку осаджує з розчинів солей ферум(II) білий осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Осадження неповне, тому що $\text{Fe}(\text{OH})_2$ розчиняється в солях амонію.



Цю реакцію треба проводити при $\text{pH} = 12 - 13$ у відсутності солей амонію та кисню повітря, щоб запобігти реакції окиснення до утворення $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Дослід. У пробірку відбирають 3-4 краплі досліджуваного розчину солі феруму(II), краплями додають розчин амоніаку, а потім додають декілька крапель 10% -го розчину солі амонію. Перевіряють утворення осаду ферум (II) гідроксиду.

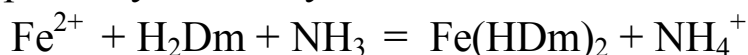
3. Калій гексаціаноферат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червона кров'яна сіль) утворює з йоном Fe^{2+} темно-синій осад комплексної солі калій ферум(II) гексаціаноферату (III) $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, що носить назву «турнбулева синь»:



Ця реакція є характерною для йона Fe^{2+} , йони Fe^{3+} та інші не заважають її проведенню. Реакція високочутлива (0,05мкг). Турнбулева синь не розчиняється у кислотах, але розкладається лугами, утворюючи малорозчинний гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

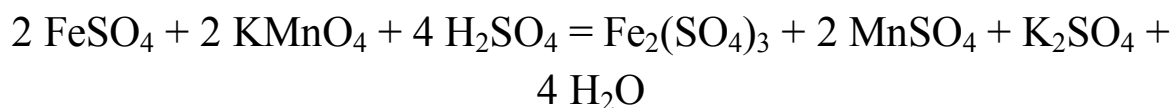
Дослід. У пробірку відбирають 3-4 краплі розчину ферум (II) сульфату, стільки ж приливають дистильованої води і 8-10 крапель розчину калій гексаціаноферату (III). Утворюється осад синього кольору, який перевіряють на розчинність у лугах та кислотах.

4. Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) утворює з катіоном комплексну сіль яскраво-червоного кольору. Реакцію проводять у присутності розчину амоніаку.



Дослід. На предметне скло капають декілька крапель солі Феруму(II), додають краплю реактива Чугаєва і краплю розчину амоніаку. Розчин забарвлюється у карміново-червоний колір.

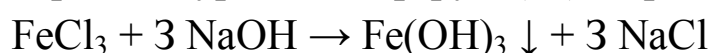
5. Забарвлені окисники (KMnO_4 , I_2) при взаємодії із солями Феруму(II) знебарвлюються внаслідок окисно-відновної реакції:



Реакції катіона Fe^{3+}

Солі Феруму(III), що містять кристалізаційну воду, мають жовтий або коричневий колір в залежності від концентрації. Солі феруму(III) гідролізують у водних розчинах і мають кислу реакцію.

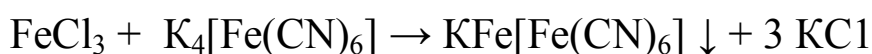
1. Їдкі луги KOH , NaOH і амоніак NH_3 утворюють з катіоном Fe^{3+} червоно-бурий осад ферум (III) гідроксиду:



Ферум(III) гідроксид розчиняється в кислотах і не розчиняється у надлишку лугу. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не розчиняється у солях амонію, і тому на відміну від $\text{Fe}(\text{OH})_2$ його можна одержати дією розчину амоніаку на солі феруму (III) у присутності солей амонію.

Дослід. У пробірку відбирають 3-4 краплі розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину їдкого лугу. Звертають увагу на характер і колір осаду. Перевіряють розчинність його у кислоті, лузі та в хлориді амонію.

2. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ («жовта кровяна сіль») утворює з катіоном Fe^{3+} комплексну сполуку калій ферум(III) гексаціаноферат (II) («берлінську блакить»). Ця реакція є характерною для катіона Fe^{3+} , катіон Fe^{2+} та інші не заважають її проведенню. Реакція відбувається за рівнянням:



При проведенні реакції слід дотримуватись таких умов: а) реакцію необхідно проводити у кислому середовищі при $\text{pH} < 3$ (надлишок лугу руйнує комплексну сіль); б) не повинно бути

надлишку $K_4[Fe(CN)_6]$, тому що за цих умов можуть утворюватись розчинні колоїдні форми «берлінської блакиті».

Дослід. У пробірку відбирають 3-4 краплі розчину солі феруму (III), додають 3 мл дистильованої води, 2-3 краплі хлоридної кислоти і 3-4 краплі розчину калій гексаціаноферату(II). Утворюється синій осад або інтенсивно синьо забарвлений розчин, залежно від концентрації йонів Fe^{3+} .

3. Калій тіоціанат або амоній тіоціанат ($KSCN$, NH_4SCN) з йонами Fe^{3+} утворює ряд забарвлених у червоний колір розчинних комплексних сполук: $[Fe(SCN)_2]^+$, $Fe(SCN)_3$, $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{2-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Ця реакція характерна для Fe^{3+} катіона, йони Fe^{2+} не заважають її проведенню. Реакція досить чутлива і її можна проводити на смужці фільтрувального паперу.

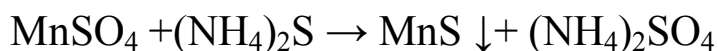
Дослід. На смужку фільтрувального паперу наносять краплю досліджуваного розчину, краплю розведеної хлоридної кислоти і 2 – 3 краплі розчину тіоціанату. У присутності солей феруму (III) на папері з'являється червона пляма.

Реакції катіона Mn^{2+}

Манган, з киснем утворює п'ять оксидів: манган(II) оксид MnO , манган(III) оксид Mn_2O_3 , манган(IV) оксид MnO_2 , манган(VI) оксид MnO_3 та манган(VII) оксид Mn_2O_7 .

Манган(II) оксид MnO (білого кольору) – єдиний оксид мангану, що завжди реагує як основний, він легко розчиняється у кислотах, утворюючи відповідні солі Мангану(II). Солі Мангану(II) у кристалічному стані і в концентрованих водних розчинах мають блідо-рожевий колір.

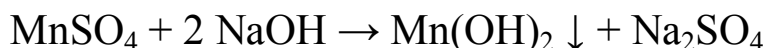
1. Амоній сульфід $(NH_4)_2S$ утворює з йонами Mn^{2+} осад водного сульфідного світло-рожевого кольору MnS п H_2O , який при нагріванні з надлишком $(NH_4)_2S$ переходить в іншу модифікацію MnS зеленого кольору:



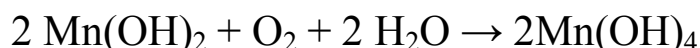
Манган(II) сульфід розчиняється у мінеральних кислотах та в ацетатній кислоті.

Дослід. У пробірку відбирають 2-3 краплі солі Мангану(II) і додають 2 краплі розчину натрій сульфіді або амоній сульфіді. Утворюється рожевий осад манган(II) сульфіді.

2. Їдкі луги KOH, NaOH осаджують йон Mn^{2+} у вигляді білого осаду $Mn(OH)_2$, який розчиняється в розведених кислотах, солях амонію і не розчиняється в лугах:



На повітрі $Mn(OH)_2$ швидко окиснюється і буріє; реакція окиснення відбувається за таким рівнянням:



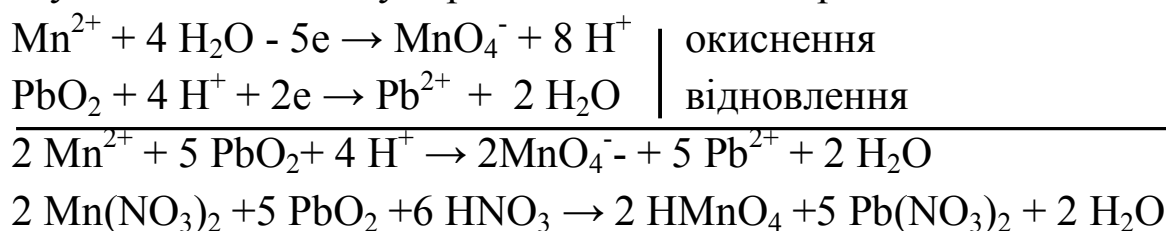
3. Амоніак осаджує катіон Mn^{2+} у вигляді $Mn(OH)_2$. У присутності солей амонію осад не утворюється.

Дослід. У пробірку відбирають 3-4 краплі розчину солі мангану (II), додають 3 краплі розчину аміаку. Утворюється білий осад манган(II) гідроксиді, розчинний у мінеральних кислотах і надлишку аміаку (особливо в присутності солей амонію).

4. Катіон Мангану(II) виявляють реакціями окиснення.

а) Окиснення катіона Mn^{2+} в аніон MnO_4^- у кислому середовищі використовується для виявлення і відокремлення мангану(II) від інших катіонів, а також для його кількісного визначення. Катіон Mn^{2+} можна окиснити амоній пероксодисульфатом $(NH_4)_2S_2O_8$, плюмбум діоксидом PbO_2 та іншими окисниками.

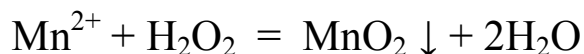
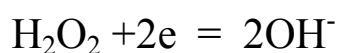
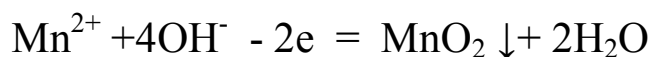
Окиснення плюмбум діоксидом солей мангану (II) відбувається в кислому середовищі за такими рівняннями:



Проведенню реакції заважають відновники (хлориди, броміді, йодиди).

Дослід. У пробірку відбирають невелику кількість PbO_2 , доливають 1 мл концентрованої нітратної кислоти, суміш обережно нагрівають до кипіння. Додавляють 2 – 3 краплі досліджуваного розчину і знову нагрівають. Після охолодження суміші додавляють 7-8 крапель води і відфільтровують (центрифугують). Забарвлення рідини над осадом у малиново-фіолетовий колір свідчить про наявність йонів MnO_4^- .

б) Окиснення Мангану(II) гідроген пероксидом у лужному середовищі:

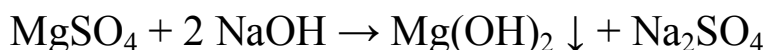


Дослід. У пробірку відбирають 3 краплі розчину солі мангану(II), додавляють по 3 краплі розчину лугу і гідроген пероксиду. Суміш нагрівають на водяній бані. Утворюється темно-бурий осад MnO_2

Реакції катіона Mg^{2+}

Для виявлення йона Mg^{2+} використовують в основному реакції утворення малорозчинних сполук.

1. Їдкі луги у відсутності солей амонію осаджують Mg^{2+} у вигляді білого аморфного осаду магній гідроксиду $Mg(OH)_2$:



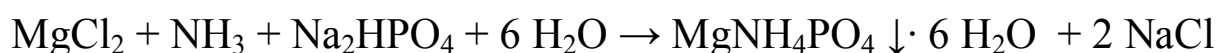
Магній гідроксид розчиняється у кислотах і солях амонію.

Дослід. Візьміть дві пробірки і наберіть по 3 краплі солі Магнію. В одну пробірку додайте 3 краплі солі амонію в іншу стільки ж дистильованої води (для вирівнювання концентрації Mg^{2+}). У кожену пробірку долийте по 3 краплі розчину $NaOH$. Білий осад утвориться тільки у другій пробірці.

2. Амоніак частково осаджує катіон Магнію з розчинів його солей. У присутності солей амонію осад не утворюється, тому що в цих умовах утворюється аміачний буферний розчин ($NH_4OH + NH_4Cl$) у якому $Mg(OH)_2$ не утворюється.

Дослід: В одну пробірку відберіть 3 краплі розчину солі Магнію, додайте 3 краплі концентрованого розчину NH_4Cl . В іншу пробірку відберіть 3 краплі розчину солі магнію, додайте 3 краплі дистильованої води. В обидві пробірки додайте розчин амоніаку. Утворення осаду спостерігають тільки в другій пробірці.

3. Натрій гідрогенфосфат Na_2HPO_4 з йонами Mg^{2+} в присутності NH_4Cl і амоніаку утворює білий кристалічний осад подвійної солі магній амоній фосфату $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$:



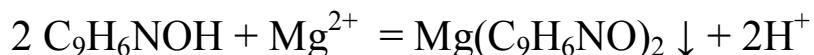
Амоній хлорид додають для того, щоб при дії амоніаку не утворився осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Крім того, амоній хлорид сприяє осадженню MgNH_4PO_4 дією однойменного йона NH_4^+ . Ця реакція є важливою для якісного виявлення і кількісного визначення магній і фосфат - іонів. Реакція досить чутлива (10 мкг).

Дослід. У пробірку відбирають 3 краплі слабкокислого розчину солі Магнію, приливають 3 краплі розчину амоніаку, 3 краплі розчину амоній хлориду і 3 краплі розчину натрій гідрогенфосфату Na_2HPO_4 . Якщо випадає осад, то додають краплями хлоридну кислоту до повного його розчинення. Після цього, енергійно струшуючи пробірку, краплями додають розчин амоніаку до появи слабкого запаху. Спостерігають утворення характерного дрібнокристалічного осаду магній-амоній фосфату MgNH_4PO_4 .

4. Магnezон I (пара-нітробензолазорезорцин) $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OH})_2$ у лужному середовищі у присутності сполук магнію забарвлює розчин у червоно-фіолетовий колір. Така реакція є наслідком адсорбції азобарвника на поверхні кристалічного осаду магній гідроксиду.

Дослід. На крапельне (предметне) скло нанесіть 2 краплі солі магнію і додайте 2 краплі лужного розчину магnezону. Суміш забарвиться у синій або червоно-фіолетовий колір. Якщо розчин солі має кислу реакцію, додайте 2-3 краплі лугу.

5. 8-оксихінолін з йонами Магнію утворює жовто-зелений кристалічний осад комплексної сполуки магній оксихінолят $Mg(Ox)_2$:



Дослід. У пробірці до 2-3 крапель солі Магнію додають по 2 краплі NH_4OH і NH_4Cl , а також 2 краплі спиртового розчину 8-оксихіноліну. Утворюється жовто-зелений осад.

Реакції катіона Bi^{3+}

1. Гідроліз солей. Гідроліз є однією з характерних властивостей солей Бісмуту(III). Гідроліз відбувається до утворення малорозчинних сполук, основних солей, при розбавленні та нагріванні розчинів його солей:



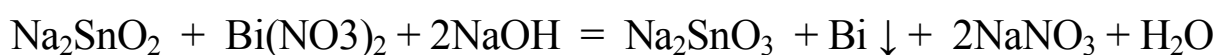
$BiOCl$ – вісмутил хлорид утворюється як осад білого кольору.

Дослід. Відберіть у пробірку 3-4 краплі розчину солі $BiCl_3$ і розбавте дистильованою водою. Утворюється білий осад.

2. Гідроксиди $NaOH$, KOH при взаємодії з солями Бісмуту(III) утворюють малорозчинний $Bi(OH)_3$ білого кольору, розчинний у кислотах і нерозчинний у лугах.

Дослід. Відберіть у пробірку 2-3 краплі розчину солі Bi^{3+} і додайте 2-3 краплі розчину лугу. Утвориться білий осад. Перевірте його на розчинність у сильних кислотах і лугах.

3. Відновлення Bi^{3+} до вільного вісмуту. Йони Bi^{3+} можуть бути відновлені солями Sn^{2+} у лужному середовищі до вільного тонко дисперсного вісмуту у вигляді чорного осаду:



Дослід. У пробірку відберіть 2-3 краплі розчину солі $SnCl_2$, додайте надлишок розчину натрій гідроксиду, з тим щоб осад, який утворюється повністю розчинився. До одержаного лужного розчину додайте 2 краплі солі Бісмут(III). Утвориться чорний осад вільного вісмуту.

Практична робота 6.

Аналіз суміші катіонів п'ятої аналітичної групи

У систематичному аналізі суміші катіонів п'ятої аналітичної групи враховуються такі їх особливості: гідроліз солей Бісмуту, нерозчинність MnO_2 у розведеній нітратній кислоті, розчинність у розчині амоній хлориду $Mg(OH)_2$ (табл. 5).

Таблиця 5. Схема систематичного аналізу катіонів п'ятої аналітичної групи

1. Якщо катіони п'ятої аналітичної групи містяться у вигляді осаду гідроксидів, то його розчиняють в розчині HCl	
2. Відкривають йон Fe^{2+} за допомогою $K_3[Fe(CN)_6]$, а йон Fe^{3+} за допомогою $K_4[Fe(CN)_6]$ в окремих пробах	
3. Хлоридноокислий розчин нейтралізують 0,5 н. розчином $NaOH$ до появи слабкої каламуті, яку потім розчиняють, додаваючи кілька крапель HCl . Розводять п'ятикратним об'ємом дистильованої води, центрифугують (фільтрують)	
4. Осад (I) $BiOCl$, розчиняють в HCl і виявляють іон Bi^{3+} характерною реакцією	5. Центрифугат (фільтрат) (I) Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} . Усі катіони осаджують $NaOH$, додаваючи H_2O ; нагрівають (фільтрують), центрифугують
6. Осад (II) $Fe(OH)_3$, MnO_2 , $Mg(OH)_2$, $Bi(OH)_3$ обробляють розчином амоній хлориду	7. Центрифугат (фільтрат) (III) $MgCl_2$. Катіон Mg^{2+} виявляють за допомогою Na_2HPO_4 .
8. Осад (III) $Fe(OH)_3$, MnO_2 розчиняють у розведеній HNO_3	9. Центрифугат (IV)(фільтрат) аналізують на Fe^{3+} .
	10. Осад (IV) MnO_2 розчиняють у HCl і виявляють іон Mn^{2+}

Спочатку з окремих проб досліджуваного розчину виявляють катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} у присутності всіх інших катіонів п'ятої аналітичної групи: катіон Fe^{2+} за допомогою калій гексаціаноферату (III), Fe^{3+} – калій гексаціаноферату(II).

Якщо катіони п'ятої аналітичної групи в досліджуваному розчині містяться у вигляді осаду гідроксидів, то його розчиняють у хлоридній кислоті, доводячи рН до 4 – 6, а потім додають п'ятикратний об'єм дистильованої води. У присутності солей бісмуту утворюється осад (I) його основних солей, який

відокремлюють фільтруванням (центрифугуванням). Осад (I), що містить основні солі бісмуту, розчиняють у концентрованій хлоридній кислоті і відкривають катіони Bi^{3+} окисно-відновною реакцією з станум(II) хлоридом у лужному розчині.

Центрифугат, що містить катіони феруму(II), феруму(III), мангану(II) і магнію, обробляють розчином їдкого луку, добавляють розчин гідроген пероксиду і нагрівають. Осад (II), що утворився (містить ферум (III) гідроксид, манган диоксид, магній гідроксид), відокремлюють фільтруванням (центрифугуванням) і обробляють для розчинення магній гідроксиду розчином амоній хлориду. Йони магнію виявляють у фільтраті за допомогою натрій гідрогенфосфату або магнезону-I.

Осад (III) суміші ферум(III) гідроксиду і манган диоксиду обробляють розведеною нітратною кислотою для розчинення $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Йони Fe^{3+} виявляють у добутому розчині характерними реакціями.

Осад (IV) MnO_2 розчиняють у хлоридній або сульфатній кислоті і виявляють катіон Mn^{2+} реакцією окиснення його до аніона MnO_4^- .

Контрольні запитання

1. Які ступені окиснення виявляє Ферум у сполуках?
2. Напишіть рівняння реакції розчинення ферум(II) гідроксиду в хлоридній кислоті та в амоній хлориді .
3. Запишіть рівняння селективної реакції на виявлення йона Fe^{3+} .
4. Як змінюються кислотно-основні властивості оксидів у залежності від ступеня окиснення Мангану?
5. Чому при розчиненні осаду манган диоксиду у хлоридній кислоті утворюється сіль мангану(II)? Напишіть рівняння реакції.

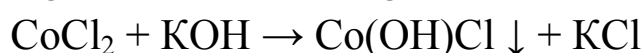
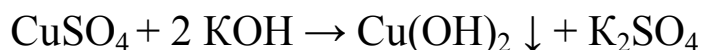
10. ШОСТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ:



Загальна характеристика аналітичної групи

До складу шостої аналітичної групи віднесені катіони металів d – елементів, які є активними комплексоутворювачами, утворюють малорозчинні гідроксиди з основними властивостями, водні розчини яких (окрім Hg^{2+} , Cd^{2+}) мають характерне забарвлення

1. Гідроксиди KOH, NaOH з катіонами Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} утворюють аморфні осади гідроксидів, з катіоном Hg^{2+} – оксид, з катіоном Co^{2+} – основні солі:

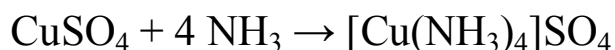


Всі ці осади розчиняються у мінеральних кислотах і надлишку амоніаку з утворенням комплексних аміакатів, сполуки меркурію(II) розчиняються у концентрованому розчині амоніаку тільки в присутності амоній хлориду.

Дослід. У п'ять пробірок наливають по 3-4 краплі розчину солей: купрум(II) сульфату, кадмій хлориду, нікол(II) хлориду, меркурій (II) хлориду, кобальт(II) хлориду і додають по 3 краплі розчину лугу, перемішують скляною паличкою.

Звертають увагу на характер і колір осадів, досліджують розчинність осадів у хлоридній кислоті і у розчині амоніаку.

2. Концентрований розчин амоніаку, взятий у надлишку, утворює з катіонами шостої аналітичної групи комплексні аміакати:



Дослід. У п'ять пробірок наливають по 3 – 4 краплі розчину солей: купруму(II) сульфату, кадмій хлориду, нікол(II) хлориду, меркурій(II) хлориду, кобальт(II) хлориду, додають краплями концентрований розчин амоніаку, спостерігаючи за утворенням

осадів, а потім за розчиненням їх у надлишку амоніаку (у пробірку з солями меркурію і кобальту добавляють кілька кристалів амоній хлориду). Порівнюють колір осадів з кольором розчинів комплексних солей.

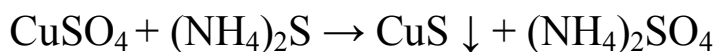
3. Гідроген сульфід та солі сульфідної кислоти осаджують катіони шостої групи у вигляді малорозчинних сульфідів; сульфід купруму(II), кобальту(II) та ніколу(II), меркурію(II) чорного кольору, кадмій сульфід – жовтого. Сульфід катіонів шостої групи розчиняються в сильних кислотах, купрум(II) сульфід розчиняється при нагріванні у розбавленій нітратній кислоті. Осад кадмій сульфиду може утворюватись у присутності ацетатної кислоти.

Якісні реакції катіонів

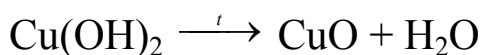
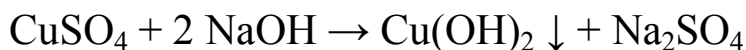
Реакції катіона Cu^{2+}

Солі Купруму(II), за винятком нітрату, хлориду, броміду, сульфату та ацетату, малорозчинні у воді. Солі Купруму(II), що містять кристалізаційну воду, – синього або зеленого кольору, безводні солі – жовтого або білого кольору. Розчини солей Купруму(II) у воді мають блакитний колір, який зумовлений забарвленням гідратованого йона Cu^{2+} .

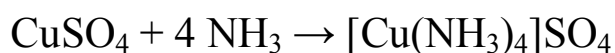
1. Гідроген сульфід, амоній сульфід утворюють з йонами Cu^{2+} чорний осад купрум(II) сульфиду, який не розчиняється у розведених хлоридній і сульфатній кислотах, але розчиняється при нагріванні у 2 н. розчині нітратної кислоти:



2. Їдкі луги утворюють з йоном Cu^{2+} блакитний осад купрум(II) гідроксиду, який при нагріванні відщеплює воду і гідроксид перетворюється у купрум (II) оксид CuO чорного кольору:



3. Амоніак у великому надлишку утворює з йонами Cu^{2+} комплексний амікат інтенсивно-синього кольору:



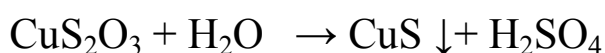
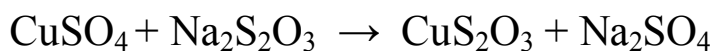
Ця реакція є характерною для іонів Cu^{2+} .

Дослід. У пробірку відбирають 3 -4 краплі досліджуваного розчину і додають краплями розчин амоніаку. У присутності іонів Cu^{2+} спочатку утворюється осад зеленого кольору (утворюється основна сіль $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$), який при дії надлишку аміаку розчиняється з утворенням інтенсивно-синьої комплексної сполуки – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

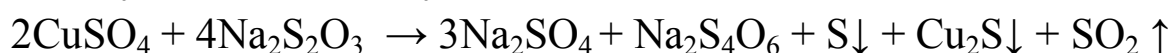
4. Натрій пероксосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при взаємодії з солями купруму(II) у кислому середовищі утворює комплексну сполуку, внаслідок чого розчин знебарвлюється. При нагріванні розчину утворюється темно-бурий осад Cu_2S .

В залежності від співвідношення реагентів реакція з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ може відбуватись з утворенням різних продуктів.

За умови еквівалентного співвідношення:

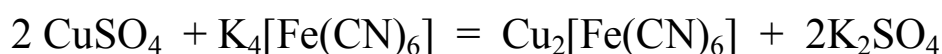


В умовах надлишку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Дослід. Відберіть у пробірку 3-4 краплі розчину купрум(II) сульфату, додайте 2-3 краплі сульфатної кислоти і 2-3 кристалика натрій тіосульфату (або декілька крапель його розчину). Одержану суміш перемішайте і нагрійте на водяній бані декілька хвилин. Утворюється темно-бурий осад Cu_2S і можливо осад сірки.

5. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при взаємодії з солями Купруму(II) утворює червоно-бурий осад купрум гексаціаноферату(II):



Осад не розчиняється у розбавлених кислотах, але може бути розчинений реакцією комплексоутворення під дією концентрованого розчину амоніаку.

Дослід. У пробірці до 3-5 крапель солі Купруму(II) додають стільки ж розчину реактиву. При перемішуванні спостерігають утворення червоно-бурого осаду.

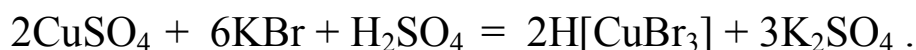
6. Калій йодид при взаємодії з солями Купруму(II) відновлює Cu^{2+} з утворенням осаду купрум(I) йодиду, який забарвлюється йодом у бурій колір:



Реакції виявлення Cu^{2+} заважають йони Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , які утворюють малорозчинні забарвлені йодиди, а також йони-окисники.

Дослід. До 2-3 крапель розчину солі Купруму(II) додайте 2-3 краплі розчину калій йодиду. Утворюється бурій осад.

7. Калій бромід KBr у присутності сульфатної кислоти утворює з катіоном Cu^{2+} комплексну сполуку карміно-червоного кольору:



Дослід. У пробірку відбирають 3-4 краплі розчину KBr у сульфатній кислоті і додають 2-3 краплі розчину солі Купруму. Унаслідок утворення комплексної сполуки $\text{H}[\text{CuBr}_3]$ H_2O , розчин забарвлюється у карміново-червоний колір.

5. Активні метали (алюміній, цинк, залізо) відновлюють катіони Cu^{2+} до вільної міді у вигляді пористої маси червоного кольору.

Дослід. На чисту, знежирену етиловим спиртом цинкову або алюмінієву пластину нанесіть підкислену сульфатною кислотою краплю розчину солі Купруму. Через деякий час на місті краплі з'явиться червоне п'ятно вільної міді.

Реакції катіона Co^{2+}

У своїх сполуках Кобальт проявляє ступені окиснення +2 і +3; найбільш стійкими є сполуки Кобальту(II).

1. Калій тіоціанат або амоній тіоціанат NH_4SCN утворює з йонами Co^{2+} забарвлену у синій колір комплексну сполуку:



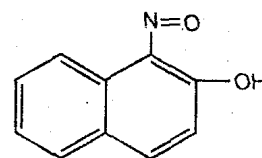
Комплексна сполука – амоній тетратіоціанокобальтат(II) стійка в органічних розчинниках. Цій реакції заважає йон Fe^{3+} , який з тіоціанат-аніоном утворює комплексну сполуку червоного кольору. У таких випадках йон Fe^{3+} маскують, додаючи до розчину амоній флуорид, який утворює з йоном Fe^{3+} досить стійку безбарвну комплексну сполуку.

Дослід. У пробірку відбирають 2-3 краплі досліджуваного розчину, додають 2 краплі насиченого розчину амоній тіоціанату, у присутності Феруму(III) - 1 - 2 кристалики натрій флуориду, 0,5 мл суміші амілового спирту і діетилового етеру (1:1) або ацетону, суміш збовтують. У присутності йонів Кобальту шар органічних розчинників після відстоювання забарвлюється у синій колір.

2. Реакція сухим способом. При сплавленні сполук кобальту з бурюю $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ утворюються перли $\text{Na}_2\text{Co}(\text{BO}_2)_4$ синього кольору. У присутності великих кількостей ніколу перли забарвлюються в бурий колір; йон Ni^{2+} заважає виявленню йона Co^{2+} .

Дослід. Петлю платинової або нержавіючої дротинки розжарюють до почорніння і торкаються нею до кристалів твердої бури. Кристалики прожарюють у полум'ї доти, поки сольова маса не перестане пінитись. Склоподібний сплав, що утворився, змочують досліджуваним розчином, і дротинку прожарюють знову, поки сплав не стане прозорим-У присутності солей кобальту перли забарвлюються у синій колір.

3. α -Нітрозо- β -нафтол (реактив Ільїнського) окиснює кобальт (II) в кобальт(III) і з ним утворює червоно-бурий осад внутрішньокмлексної солі $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOOH}]_3\text{Co}$. Осад не розчиняється у мінеральних кислотах. Такі самі реакції у присутності реактиву Ільїнського відбуваються з йонами Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , але осад цих йонів розчиняються в мінеральних кислотах.

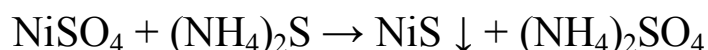


Дослід. До 3 крапель досліджуваного розчину додають 3 краплі 6 н. розчину хлоридної кислоти, суміш нагрівають до кипіння, додають 3 краплі свіжоприготовленого насиченого розчину α -нітросо- β -нафтолу в 50%-ній ацетатній кислоті і знову нагрівають. У присутності іонів Кобальту, залежно від концентрації, розчин забарвлюється у червоний колір або випадає червоно-бурий осад.

Реакції катіона Ni^{2+}

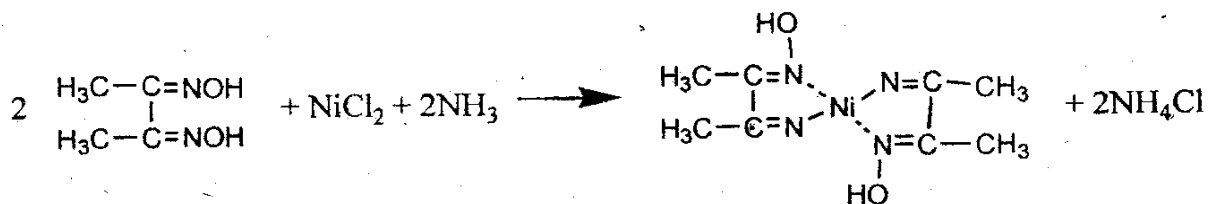
У сполуках Нікол проявляє ступені окиснення +2 і +3. Сполуки Ніколу (II) більш стійкі. Солі Ніколу, в яких міститься кристалізаційна вода, мають зелений колір. Безводні солі Ніколу забарвлені в жовтий колір. Водні розчини солей Ніколу мають зелений колір.

1. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ з йонами Ni^{2+} утворює чорний осад нікол(II) сульфід NiS :



Свіжоосаджений нікол(II) сульфід розчиняється у 2 н. розчині хлоридної кислоти в холоді.

2. Диметилглюксим (реактив Чугаєва) в аміачному середовищі утворює з йоном Ni^{2+} комплексну сполуку яскраво-червоного кольору – нікол диметилглюксимат. Рівняння реакції має такий вигляд:



Нікол диметилглюксимат не розчиняється у розведеному розчині амоніаку; розчиняється в сильних кислотах і лугах.

Реакції Ni^{2+} з диметилглюксимом заважають йони Fe^{3+} , які утворюють з розчином амоніаку гідроксид, нерозчинний у воді, а також йони Fe^{2+} , які з диметилглюксимом утворюють комплексну сіль червоного кольору. Вплив іонів Fe^{3+} можна усунути маскуванням за допомогою флуориду лужного металу, а

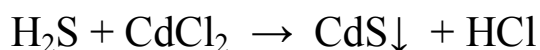
вплив йонів Fe^{2+} окисненням в йони Fe^{3+} гідроген пероксидом і подальшим маскуванням.

Дослід. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додають 3 краплі 1%-ного спиртового розчину диметилгліоксиму і розчин амоніаку до появи запаху. У присутності йонів Ніколу утворюється яскраво-червоний осад.

Реакцію можна виконати краплинним способом. Для цього на смужку фільтрувального паперу наносять краплю досліджуваного розчину, додають краплю натрій флуориду (для зв'язування йонів Fe^{3+}), 2 – 3 краплі спиртового розчину диметилгліоксиму і 1 – 2 краплі концентрованого розчину амоніаку. У присутності йонів Ніколу з'являється червоне забарвлення.

Реакції катіона Cd^{2+}

1. Гідроген сульфід або солі суфідної кислоти при взаємодії з катіоном Cd^{2+} утворюють жовтий осад кадмій сульфід:

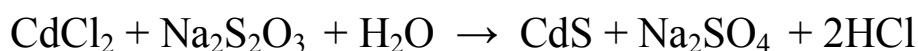


Реакцію проводять в ацетатокиислому середовищі і за відсутності окисників.

У присутності інших катіонів шостої групи реакцію виконують за певних умов, які дозволяють їх відокремити.

Дослід. У пробірку відбирають 3 краплі досліджуваного розчину, додають 4 краплі сульфатної кислоти і 2-3 кристалики натрій тіосульфату або його розчин. Суміш нагрівають на водяній бані 2-3 хвилини. Унаслідок утворюється осад Cu_2S , а в розчині залишаються йони Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . Осад відокремлюють, а до фільтрату додають 4-5 крапель суфідної кислоти або розчину сульфідів. Утворюється жовтий осад кадмій сульфід CdS .

2. Натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при взаємодії із солями Cu добутому розчиніадмію утворює осад кадмій сульфід CdS . Реакцію проводять при нагріванні:



Відкриттю катіона Cd^{2+} заважають катіони шостої аналітичної групи.

3. Калій йодид KI за участі надлишку амоніаку з катіоном Cd^{2+} утворює малорозчинну комплексну сполуку білого кольору тетраамін кадмій йодид $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4] \text{I}_2$:



Дослід. До 2-3 крапель розчину CdSO_4 добавляють 2 краплі розчину амоній нітрату, декілька крапель розчину амоніаку (до повного розчинення утвореного осаду), 3-4 краплі 30% -ного розчину KI . Через деякий час утворюється білий осад.

Практична робота 7.

Аналіз суміші катіонів шостої аналітичної групи

Таблиця 6. Схеми систематичного аналізу суміші катіонів шостої аналітичної групи

До розчину досліджуваної суміші катіонів шостої аналітичної групи доливають 2 н. розчин NH_3 , нагрівають 2 – 3 хв., охолоджують і центрифугують	
Осад (I) $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ обробляють 2 н. розчином H_2SO_4 і центрифугують	Центрифугат (I): $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нейтралізують 2 н. розчином H_2SO_4 до кислої реакції, добавляють кристали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, нагрівають і центрифугують
Осад (II) $[\text{HgNH}_3]\text{Cl}$ розчиняють у концентрованій HNO_3 і виявляють іон Hg^{2+} характерними реакціями (KI або мідь)	Центрифугат (II) CoSO_4 , йон Co^{2+} виявляють за допомогою NH_4SCN центрифугат (III) Ni^{2+} і Cd^{2+}
Осад (III) CuS розчиняють у 2 н. розчині HNO_3 і виявляють йон Cu^{2+} амоніаком	Йон Ni^{2+} виявляють реактивом Чугаєва, йон Cd^{2+} виявляють $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

До досліджуваного розчину (0,5 мл) суміші катіонів шостої аналітичної групи доливають 1 мл 2 н. розчину аміаку, перемішують і нагрівають суміш 2 – 3 хв. Осад (I), що утворився, містить основну сіль кобальту $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ та комплексну сполуку меркурію (II) $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$. Осад відокремлюють

центрифугуванням або фільтруванням. Центрифугат (фільтрат) може містити аміакати купруму (II), кадмію, ніколу(II).

До осаду (I) додають 0,25 мл 2 н. розчину сульфатної кислоти; основна сіль кобальту, розчиняється, катіон Co^{2+} виявляють амоній тіоціанатом, а меркурамонію хлорид залишається в осаді (II). Осад (II) розчиняють у 0,25 мл концентрованої нітратної кислоти і виявляють катіони Hg^{2+} характерними реакціями.

Центрифугат, що містить аміакати купруму (II), кадмію, ніколу(II) нейтралізують розчином сульфатної кислоти, додають кристалики натрій тіосульфату, нагрівають на водяній бані 3 – 4 хв. Катіон Cu^{2+} утворює з тіосульфатом осад Cu_2S , катіони Ni^{2+} і Cd^{2+} залишаються у розчині. Осад відокремлюють центрифугуванням, розчиняють купрум (I) сульфід у гарячій розведеній нітратній кислоті і виявляють катіон Cu^{2+} характерними реакціями (утворення аміакату купруму (II) синього кольору).

У центрифугаті (фільтраті), розділивши його на дві частини, виявляють катіони Cd^{2+} і Ni^{2+} характерними реакціями: Ni^{2+} – диметилгліоксимом, Cd^{2+} – натрій тіосульфатом.

Практична робота 8.

Аналіз суміші катіонів четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп

Із окремих порцій розчину суміші катіонів спочатку виявляють катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} та йон Sb^{3+} . Катіон Fe^{2+} виявляють за допомогою $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, катіон Fe^{3+} – за допомогою $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Таблиця 7. Схема систематичного аналізу катіонів четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп

1. Відкривають із окремих проб йони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+}	
2. До суміші катіонів четвертої – шостої аналітичних груп додають NaOH до лужної реакції ($\text{pH} = 10 - 12$), розчин H_2O_2 і центрифугують (фільтрують)	
3. Осад (I): гідроксиди катіонів п'ятої і шостої аналітичної груп розчиняють у HNO_3 при нагріванні, додають розчин NH_3 і NH_4Cl , перемішують, нагрівають і центрифугують (фільтрують)	4. Центрифугат (фільтрат (I)) CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , SnO_3^{2-} нейтралізують HCl ($\text{pH} = 5 - 6$) і аналізують на присутність катіонів четвертої аналітичної групи
5. Осад (II): гідроксиди катіонів п'ятої аналітичної групи. Аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів п'ятої аналітичної групи.	6. Центрифугат (II): катіони шостої аналітичної групи у вигляді аміакатів, катіон Mg^{2+} виявляють в окремій пробі характерними реакціями. Центрифугат нейтралізують до $\text{pH} = 3 - 4$ і виявляють катіони шостої аналітичної групи (табл. 6)

Якщо досліджуваний розчин містить осад, то його перемішують, відбирають 1,5 мл суміші в конічну колбу, додають 7 – 8 крапель 2 н. розчину нітратної кислоти, перемішують ще раз і нагрівають на водяній бані протягом 4 – 5 хв. Якщо осад не чорного кольору, то його відфільтровують, промивають на фільтрі розведеною нітратною кислотою і на фільтр додають кілька крапель сірководневої води. У присутності Sb^{3+} осад забарвлюється в оранжево-червоний колір. Якщо після нагрівання осад стає чорним або темно-сірим, то крім Sb^{3+} можуть бути присутні відновлені вісмут і ртуть. У цьому разі осад переносять у фарфорову чашку, розчиняють у 5 – 6 краплях концентрованої нітратної кислоти, розводять 0,5 мл дистильованої води і відкривають Sb (III), Sb (V), Hg^{2+} , Bi^{3+} характерними реакціями.

У тому випадку, коли осад повністю розчиняється в розведеній нітратній кислоті, одразу відокремлюють четверту аналітичну групу катіонів. Для цього до розчину, що містить суміш

катіонів четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп, добавляють краплями розчин їдкого лугу до лужної реакції (рН = 9 – 10), 5 – 6 крапель гідроген пероксиду, потім знову їдкого лугу до рН = 10 – 12. Суміш нагрівають на водяній бані 2 – 3 хв. і центрифугують. В осаді (I) залишаються гідроксиди катіонів п'ятої і шостої аналітичних груп, у фільтраті (I) – катіони четвертої аналітичної групи.

Фільтрат (I), що містить катіони четвертої аналітичної групи, нейтралізують хлоридною кислотою (рН = 3,4) і аналізують, як це описано в ході систематичного аналізу катіонів четвертої аналітичної групи.

Для розділення катіонів п'ятої і шостої аналітичних груп осад (I) розчиняють в нітратній кислоті, нагрівають і добавляють надлишок 25%-ного розчину аміаку та кілька кристаликів амоній хлориду. Суміш перемішують, знову нагрівають на водяній бані і центрифугують. В осаді (II) залишаються гідроксиди катіонів п'ятої аналітичної групи, його розчиняють у хлоридній кислоті і аналізують, як описано в систематичному ході аналізу катіонів п'ятої аналітичної групи.

У центрифугаті (II) залишились катіони шостої аналітичної групи у вигляді аміакатів і катіон Mg^{2+} , який виявляють в окремій пробі. Центрифугат (II) нейтралізують хлоридною кислотою і аналізують, як описано в ході аналізу катіонів шостої аналітичної групи.

Практична робота 9.

Аналіз суміші катіонів шести аналітичних груп

Перед тим як аналізувати суміш катіонів усіх аналітичних груп, необхідно зробити попередні випробовування, звернувши увагу на колір та реакцію розчину.

Якщо розчин не мав забарвлення, то можна зробити висновок про відсутність катіонів Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Нейтральне

середовище свідчить про те, що відсутні катіони Sn^{2+} , Sn (IV) , Bi^{3+} , Hg^{2+} , солі яких гідролізуються й зумовлюють кисле середовище.

В окремій пробі до досліджуваного розчину додавають сульфатну кислоту: якщо осад не утворюється, то роблять висновок про відсутність катіонів Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , а можливо, і катіона кальцію.

Якщо осад не утворюється при додаванні хлоридної кислоти, то роблять висновок про відсутність катіонів Ag^+ , Hg^{2+} , $[\text{Hg}_2^{2+}]$.

Досліджуваний розчин суміші катіонів усіх аналітичних груп може бути без осаду, а може й мати його. Розглянемо хід аналізу досліджуваного розчину в першому і другому випадках.

Аналіз розчину суміші катіонів без осаду. В окремих порціях розчину попередньо виявляють катіони Fe^{3+} , Fe^{2+} та NH_4^+ .

Потім до досліджуваного розчину додають краплями концентровану хлоридну кислоту і осаджують таким чином катіони Pb^{2+} , Ag^+ , $[\text{Hg}_2^{2+}]$, відокремлюють осад центрифугуванням (фільтруванням), промивають підкисленою водою і аналізують його на присутність катіонів другої аналітичної групи, як це описано раніш.

Із центрифугу (фільтрату) 2 н. розчином сульфатної кислоти осаджують катіони третьої аналітичної групи. Осад, що містить сульфати Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , відокремлюють центрифугуванням (фільтруванням) і аналізують на присутність катіонів третьої аналітичної групи. Центрифугат (фільтрат) ділять на дві частини: в першій виявляють катіони першої аналітичної групи, в другій – катіони четвертої, п'ятої та шостої аналітичних груп. Для цього відбирають 1 мл розчину, нейтралізують його до слабколужної реакції концентрованим амоніаком, додають 5 – 6 крапель розчину амоній карбонату. Суміш перемішують, осад центрифугують (фільтрують). Фільтрат випаровують до видалення NH_4^+ , прожарюють сухий залишок, розчиняють його в 5 – 6 краплях дистильованої води і виявляють катіони Na^+ і K^+ .

У центрифугаті після відокремлення катіонів третьої аналітичної групи виявляють катіони четвертої, п'ятої і шостої аналітичних груп. Для цього центрифугат (фільтрат) нейтралізують натрій гідроксидом до лужної реакції ($\text{pH} = 10 - 12$), додають розчин гідроген пероксиду і аналізують, як описано в систематичному ході аналізу суміші катіонів четвертої – шостої аналітичних груп (табл. 7).

Аналіз розчину суміші катіонів з осадом. Якщо досліджуваний розчин суміші катіонів усіх аналітичних груп містить осад, його можна аналізувати двома шляхами: відокремлювати осад і не відокремлювати його.

1. Аналіз суміші з відокремленням осаду. Осад відокремлюють і аналізують його. Розчин може містити суміш катіонів усіх аналітичних груп, і його аналізують окремо, як описано в ході аналізу суміші катіонів без осаду.

Осад промивають гарячою дистильованою водою (для розчинення плюмбум хлориду); у промивних водах виявляють катіон Pb^{2+} за допомогою йодиду калію. Після відокремлення катіонів Pb^{2+} осад обробляють хлоридною кислотою для виявлення Sb^{3+} . Центрифугат переносять за допомогою піпетки в окрему пробірку і розводять п'ятикратним об'ємом води.

Якщо утворюється осад, то його відфільтровують і на фільтрі обробляють двома краплями сульфідної води. У присутності йона Sb^{3+} з'являється оранжеве забарвлення. Після видалення плюмбум(II) хлориду і стибій гідроксиду виявляють катіони $[\text{Hg}_2^{2+}]$ і Ag^+ характерними реакціями.

Катіони Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} виявляють в осаді після відокремлення катіонів $[\text{Hg}_2^{2+}]$ та Ag^+ . Для цього осад після обробки розчином амоніаку промивають дистильованою водою і кілька разів обробляють гарячим 30% - ним розчином амоній ацетату до повного видалення катіонів плюмбуму і меркуамоній хлориду. Після відокремлення катіонів другої аналітичної групи

осад аналізують на присутність катіонів третьої аналітичної групи.

2. Аналіз суміші без відокремлення осаду. Розчин з осадом збовтують, одну частину суміші (3 – 4 мл) аналізують, другу зберігають для контрольних визначень. Із окремих порцій краплинним способом виявляють катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ .

Потім до досліджуваної суміші додають 8 – 9 крапель 2 н. розчину нітратної кислоти, збовтують її і нагрівають на водяній бані. Після охолодження до суміші додають 5 – 7 крапель концентрованої хлоридної кислоти, відстоюють її і центрифугують. В осаді можуть міститися катіони другої та третьої аналітичних груп у вигляді солей: PbCl_2 , PbSO_4 , AgCl , Hg_2Cl_2 , BaSO_4 , CaSO_4 . Осад аналізують за схемою (табл. 3).

У центрифугаті (фільтраті) можуть міститися катіони всіх аналітичних груп, його аналізують, як описано в ході аналізу суміші катіонів без осаду.

Контрольні запитання

1. Напишіть рівняння реакції розчинення гідроксидів купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) в амоніаку.

2. Напишіть рівняння дисоціації комплексних сполук: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Дайте сучасну назву цим сполукам.

3. Як можна виявити іони Co^{2+} за допомогою амоній тіоціанату у присутності йонів Fe^{3+} ?

4. З якою метою при проведенні реакції виявлення катіонів Co^{2+} амоній тіоціанатом застосовують органічні розчинники?

5. Як можна виявити йони Ni^{2+} за допомогою диметилглюксиму у присутності йонів Fe^{2+} ?

11. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ АНІОНІВ

Якісний аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. У більшості випадків аніони виявляють дробним методом, не виконуючи систематичний аналіз. Відокремлення аніонів здійснюють у випадку, коли виявленню одного аніона заважає інший.

Аніони поділяють на три аналітичні групи. Групові реактиви використовуються не для відокремлення групи аніонів, а для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з аніонів даної групи.

В основу класифікації аніонів покладена різна розчинність солей барію і аргентуму. За цією класифікацією аніони поділяють на три аналітичні групи (табл. 8).

Таблиця 8. Класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий	Характеристика групи
1.	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , BO_2^- , AsO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-}	BaCl_2 у нейтральному або слаболужному	Солі Барію малорозчинні у воді
2.	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3 у присутності HNO_3	Солі Аргентуму малорозчинні у воді і розведеної нітратної кислоти
3.	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Групового реактиву немає	Солі Барію і Аргентуму добре розчинні у воді

До першої аналітичної групи належать аніони, які з катіонами барію утворюють малорозчинні у воді солі. Це такі аніони: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , BO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , MnO_4^- тощо.

До другої аналітичної групи належать аніони, які з катіонами аргентум(I) утворюють солі, малорозчинні у воді і в розведеної нітратної кислоти. Це такі аніони: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- .

До третьої аналітичної групи належать аніони, які не утворюють малорозчинні солі з катіонами барію і аргентуму. Сюди

відносять аніони, які виявляють окиснювальні властивості: NO_3^- , NO_2^- , і ацетат-іон, який не є окисником. Такі аніони окисники, як CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- належать до першої аналітичної групи.

Третя аналітична група аніонів не має групового реактиву. Щоб прискорити процес виявлення аніонів третьої групи, до невеликого об'єму досліджуваного розчину додають краплями розчин дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті. У присутності аніонів-окисників у досліджуваному розчині з'являється інтенсивне синє забарвлення. Якщо такого забарвлення немає, то за відсутності хромат-іонів можна зробити висновок, що всі аніони третьої аналітичної групи, крім ацетат-аніонів, відсутні.

11.1. ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ:

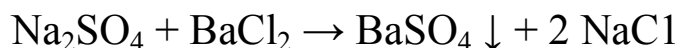
SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}

До першої аналітичної групи належать аніони, які з катіонами Ba^{2+} утворюють малорозчинні у воді солі.

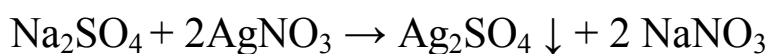
За винятком барій сульфату, вони добре розчиняються в розведених кислотах. Тому відокремити аніони цієї аналітичної групи груповим реактивом у вигляді осаду можна тільки в нейтральному або слабколужному середовищі.

Реакції сульфат-аніона SO_4^{2-}

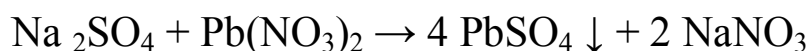
1. Барій хлорид при взаємодії із сульфат-іонами утворює білий кристалічний осад, який не розчиняється у воді і кислотах:



2. Аргентум(I) нітрат з аніонами SO_4^{2-} в концентрованих розчинах утворює білий осад аргентум(I) сульфату, який розчиняється в нітратній кислоті:



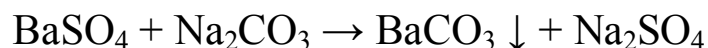
3. Плюмбум нітрат при взаємодії із сульфат-іонами утворює білий кристалічний осад:



Плюмбум сульфат практично не розчиняється у воді та в кислотах. Він добре розчиняється в розчині амоній ацетату, утворюючи досить стійкий ацетатний комплекс:



Якщо в досліджуваному розчині містяться нерозчинні сульфати, то їх переводять у розчин кип'ятінням із 3 н. розчином соди, натрій карбонату:

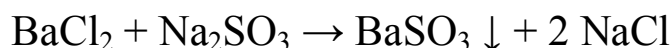


Карбонати розчиняють у хлоридній або ацетатній кислотах.

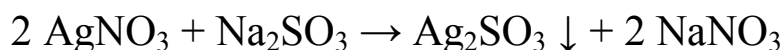
Дослід. У три пробірки наливають по 3-4 краплі розчину натрій сульфату і додають відповідно: по 3 краплі розчину барій хлориду, розчину аргентум(I) нітрату, розчину плюмбум нітрату. Звертають увагу на характер осадів і визначають їх розчинність у воді, кислотах, а плюмбум сульфату – в розчині амоній ацетату.

Реакції сульфит-аніона SO_3^{2-}

1. Барій хлорид з нейтральних розчинів сульфитів осаджує білий осад барій сульфіту, який добре розчиняється в мінеральних кислотах



2. Аргентум нітрат з аніонами SO_3^{2-} утворює білий осад аргентум сульфіту, що добре розчиняється в нітратній кислоті:

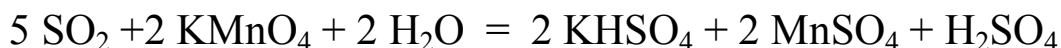
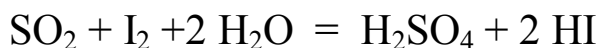


Дослід. У дві пробірки беруть по 3 краплі розчину натрій сульфіту і додають в одну пробірку 3 краплі розчину барій хлориду, в іншу – 3 краплі розчину аргентум нітрату. Спостерігають утворення білих осадів, які випробовують на розчинність у кислотах (HCl, HNO₃).

3. Розбавлені сильні кислоти H₂SO₄, HCl витискують із сульфитів сульфур (IV) оксид, який виявляють за характерним різким запахом:



Сульфур(IV) оксид можна виявити за допомогою розчинів йоду або калій перманганату, які знебарвлюються цим газом:



Дослід. У пробірку з газовивідною трубкою, зануреною у розчин йоду або калій перманганату, наливають 5 крапель розчину натрій сульфїту і додають декілька крапель хлоридної кислоти. Пробірку з сумішшю обережно нагрівають. Знебарвлення розчину йоду або калій перманганату свідчить про присутність сульфїт-іонів.

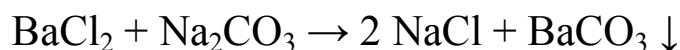
4. Сульфїти мають властивість знебарвлювати деякі барвники (фуксин, малахітовий зелений). Реакція відбувається при $\text{pH} = 7 - 8$. Кислі розчини спочатку нейтралізують натрій гідрогенкарбонатом, а лужні – пропусканням вуглекислого газу до знебарвлення фенолфталеїну.

Дослід. У пробірку вміщують декілька крапель фуксину і прибавляють 3 краплі нейтрального досліджуваного розчину. У присутності аніона SO_3^{2-} відбувається знебарвлення розчину.

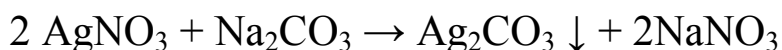
Реакції карбонат-аніона CO_3^{2-}

Карбонати лужних металів добре розчиняються у воді, решта карбонатів – малорозчинні. Усі карбонати розчиняються у мінеральних і ацетатній кислотах з утворенням вуглекислого газу.

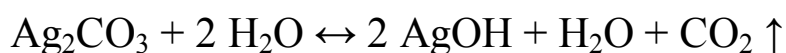
1. Барій хлорид утворює з аніоном CO_3^{2-} білий осад, який розчиняється у кислотах (крім сульфатної):



2. Аргентум нітрат утворює з аніоном CO_3^{2-} білий осад, який розчиняється у кислотах (крім хлоридної):



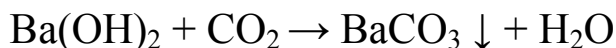
Аргентум карбонат при нагріванні (а також у надлишку аргентум нітрату) перетворюється у коричневий аргентум(I) оксид:



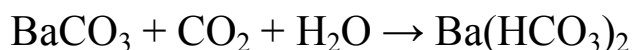
3. Мінеральні кислоти (розведені – повільно, концентровані – енергійно) розкладають солі карбонатної кислоти з виділенням вуглекислого газу:



Якщо вуглекислий газ пропустити крізь баритову воду, утворюється білий осад барій карбонату:

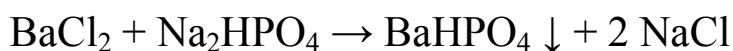


Дослід. У пробірку наливають 5-6 крапель досліджуваного розчину, підкислюють його розчином хлоридної кислоти і закривають пробкою з газовивідною трубкою, яку занурюють у пробірку з баритовою водою. У присутності карбонат-іона CO_3^{2-} у пробірці з баритовою водою утворюється білий осад барій карбонату, який при подальшому пропусканні вуглекислого газу може розчинитися (утворюється барій гідрогенкарбонат):



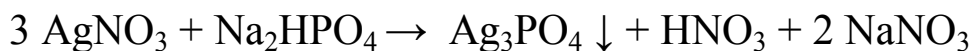
Реакції фосфат-аніона PO_4^{3-}

1. Барій хлорид утворює з аніоном PO_4^{3-} білий осад барій гідрогенфосфату BaHPO_4 , який розчиняється у сильних кислотах (крім сульфатної):

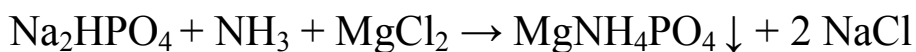


У лужних розчинах утворюється білий осад середньої солі $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

2. Аргентум нітрат з аніоном PO_4^{3-} утворює жовтий осад аргентум фосфату Ag_3PO_4 , який розчиняється в нітратній кислоті та у розчині аміаку.



3. Магnezіальна суміш (суміш MgCl_2 , NH_4Cl , NH_3) з аніоном PO_4^{3-} утворює білий кристалічний осад подвійної солі – магній-амоній-фосфату:



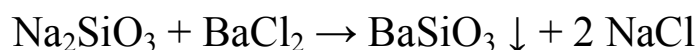
Осад розчиняється в ацетатній і мінеральних кислотах.

Дослід. До 5 крапель розчину магній хлориду доливають 3 краплі розчину амоніаку; осад магній гідроксиду, що утворився, розчиняють у розчині амоній хлориду і додають 3 краплі розчину натрій гідрогенфосфату. Спостерігають утворення білого осаду подвійної солі – магній-амоній-фосфату.

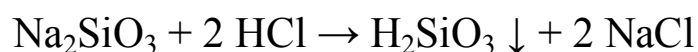
Реакції силікат-аніона SiO_3^{2-}

Лише силікати лужних металів розчиняються у воді; решта солей силікатних кислот у воді не розчиняється.

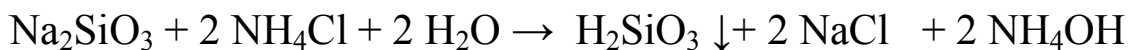
1. Барій хлорид утворює з аніонами SiO_3^{2-} білий осад барій силікату, який розкладається кислотами з утворенням драглистого осаду:



2. Розведені кислоти виділяють з концентрованих розчинів силікатів об'ємний драглистий осад метасилікатної кислоти:



3. Амонійні солі при дії на аніон SiO_3^{2-} утворюють осад кислоти більш повільно:



Нагрівання прискорює реакцію гідролізу.

Дослід. У пробірку наливають 4-5 крапель розчину натрій силікату, додають 3 краплі дистильованої води і 3-5 крапель розчину амоній хлориду. Суміш нагрівають. Спостерігають утворення драглистого осаду.

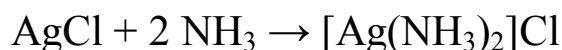
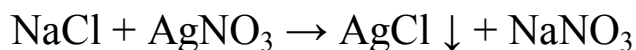
11.2. ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ:

Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}

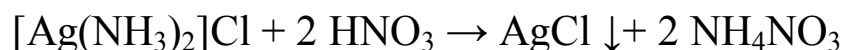
До другої аналітичної групи аніонів належать аніони, що утворюють з катіоном Ag^+ малорозчинні солі, які погано розчиняються в нітратній кислоті. Аргентум(I) галогеніди і його сульфід мають забарвлення. Груповим реактивом на аніони другої аналітичної групи є AgNO_3 в нітратнокислому середовищі.

Реакції хлорид-аніона Cl⁻

1. Аргентум нітрат AgNO₃ утворює з аніоном Cl⁻ білий сирнистий осад, який не розчиняється у розведених кислотах, який добре, розчиняється в розчині аміаку з утворенням розчинної малодисоційованої комплексної сполуки – аргентум аміакату:



При дії нітратної кислоти комплексний йон розкладається і аргентум хлорид знову випадає в осад:



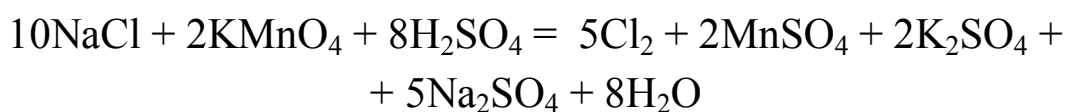
Аргентум хлорид розчиняється також у розчинах натрій тіосульфату з утворенням дуже стійких комплексних йонів [Ag(S₂O₃)₂]³⁻.

Виявленню аніона Cl⁻ аргентум нітратом заважають йони Br⁻. На відміну від аргентум хлориду (ДР(AgCl) = 1,56 · 10⁻¹⁰) аргентум йодид практично нерозчинний у розчині амоніаку (ДР (AgI) = 1,5 · 10⁻¹⁰), а аргентум бромід (ДР(AgBr) = 7,7 · 10⁻¹⁰) розчиняється в розчині аміаку і заважає виявленню аргентум нітратом. Щоб зменшити розчинність аргентум броміду, осад AgCl, AgBr, AgI обробляють 12 %-ним розчином амоній карбонату (NH₄)₂CO₃. У цих умовах концентрація амоніаку недостатня для розчинення аргентум броміду і тому тільки аргентум хлорид буде переведений у розчин у вигляді розчинної комплексної солі [Ag(NH₃)₂]Cl. Після відокремлення осаду в центрифугаті (фільтраті) виявляють аніон Cl⁻ розчином калій броміду. У присутності йонів Cl⁻ утворюється жовтуватий осад аргентум броміду.

Дослід 1. У пробірку наливають 4 краплі розчину натрій хлориду, додають 4 краплі розчину аргентум нітрату. Осад, що утворився, відокремлюють фільтруванням, розчиняють його в розчині аміаку і виявляють йон Cl⁻ дією 3 крапель 2 н. розчину нітратної кислоти.

Дослід 2. У пробірку наливають по 3 краплі розчинів калію хлориду, йодиду, броміду. Суміш підкислюють розчином нітратної кислоти і додають 5-6 крапель розчину аргентум нітрату. Осад, що утворився, відокремлюють центрифугуванням (фільтруванням), промивають гарячою водою, а потім приливають до нього 5 крапель 12 %-ного розчину амоній карбонату і перемішують. Розчин, фільтрат, ділять на дві частини: в одній виявляють йон Cl^- додаванням калій броміду (утворюється жовтуватий осад AgBr), в іншій – йон Cl^- за допомогою 2 н. розчину нітратної кислоти (утворюється білий осад аргентум хлориду AgCl).

2. Сильні окисники з високим окиснювальним потенціалом окиснюють хлорид-іони до вільного хлору. Так, манган діоксид MnO_2 , плюмбум діоксид PbO_2 , калій перманганат KMnO_4 окиснюють хлорид-іон у кислому середовищі:



Утворення хлору можна виявити за допомогою йод-крохмального індикатора: $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = \text{I}_2 + 2\text{KCl}$.

Аніони I^- , Br^- заважають проведенню цієї реакції.

Дослід. У пробірку відбирають 3-4 краплі розчину калій хлориду, 3 краплі сульфатної кислоти і додають кілька крапель розчину калій перманганату. Суміш обережно нагрівають і спостерігають знебарвлення розчину.

Реакції бромід -аніона Br^-

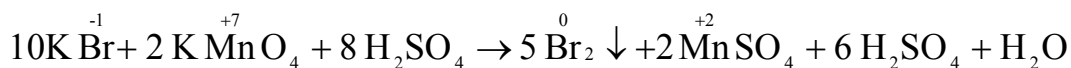
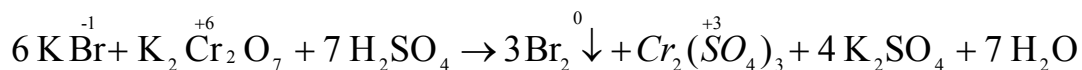
1. Аргентум нітрат утворює з аніонами Br^- осад аргентум броміду AgBr , жовтого кольору, який не розчиняється в нітратній кислоті, а розчиняється у концентрованих розчинах амоніаку, натрій тіосульфату та в ціанідах з утворенням таких комплексних сполук: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

2. Водорозчинений хлор «хлорна вода» окиснює в кислому середовищі броміди до вільного броду, який добре екстрагується

корбон тетрахлоридом, бензолом або хлороформом, забарвлюючи їх у червоно-коричневий (бурий) колір. Реакція відбувається при рН = 5 – 7; при дії надлишку хлорної води розчин жовтіє, внаслідок утворення бром хлориду.

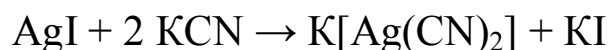
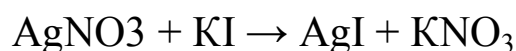
Дослід. У пробірку наливають 3-4 краплі розчину натрій броміду NaBr, підкислюють кількома краплями 2 н. розчину сульфатної кислоти, додають 3-4 краплі хлорної води. Розчин забарвлюється в бурий колір. Додають 2 мл бензолу і суміш збовтують; бром переходить у шар бензолу, утворюючи червоно-буре кільце.

3. Сильні окисники (калій дихромат, калій перманганат) окиснюють броміди до вільного брому:

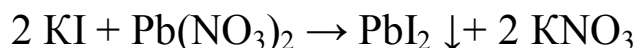


Реакції йодид-аніона I⁻

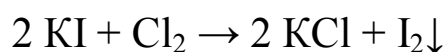
1. Аргентум нітрат утворює з аніоном I⁻ жовтий осад аргентум йодиду, який не розчиняється в нітратній кислоті і в розчині амоніаку (цим він відрізняється від хлоридів і бромідів), а розчиняється в розчині натрій тіосульфату і в розчинах ціанідів:



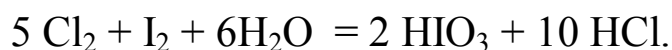
2. Солі плюмбуму утворюють з аніоном I⁻ яскраво-жовтий осад плюмбум йодиду, який добре розчиняється в гарячій воді:



3. Хлорна вода, як і для аніонів Br⁻, є найважливішим реактивом для виявлення аніонів I⁻. Унаслідок дії хлорної води на розчини йодидів у кислому середовищі відбувається окиснення аніонів I⁻ до вільного йоду, який забарвлює крохмаль у синій колір, а екстрагуючись в органічних розчинниках, забарвлює їх у фіолетовий колір:



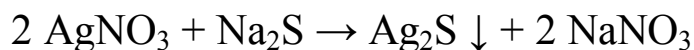
За надлишку хлорної води фіолетове забарвлення зникає внаслідок утворення йодатної кислоти HIO_3 :



Дослід. У пробірку наливають по 5 крапель розчинів калій йодиду і броміду, підкислюють 2 н. розчином сульфатної кислоти, приливають 1 мл бензолу і краплями додають хлорну воду, кожного разу збовтуючи суміш. Відповідно до окисно-відновних потенціалів, спочатку окиснюється аніон I^- , з'являється характерне для йоду фіолетове забарвлення бензольного кільця. При подальшому додаванні хлорної води фіолетове забарвлення зникає внаслідок окиснення йоду в йодатну кислоту HIO_3 , а бензольне кільце стає червоно-бурим від бромиду. Аніони S^{2-} та SO_3^{2-} , як сильні відновники заважають проведенню цієї реакції.

Реакції сульфід-аніона S^{2-}

1. Аргентум нітрат AgNO_3 утворює з аніонами S^{2-} чорний осад Ag_2S :

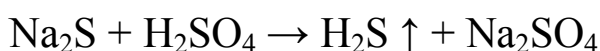


Аргентум(I) сульфід не розчиняється у розведеної нітратній кислоті в холоді, але добре розчиняється в ній при нагріванні, а також розчиняється в концентрованих нітратній і сульфатній кислотах при нагріванні. Аргентум(I) сульфід не розчиняється в розчині аміаку.

Дослід. У пробірку вміщують 3-4 краплі розчину аргентум нітрату і добавляють 2-3 краплі розчину натрій сульфідиду. Утворюється чорний осад Ag_2S . Осад випробовують на розчинність у розбавленій нітратній кислоті і в розчині амоніаку.

!!! Дослід виконують у витяжній шафі.

2. Сильні кислоти (H_2SO_4 , HCl) при дії на сульфідиди розкладають їх з утворенням гідроген сульфідиду:

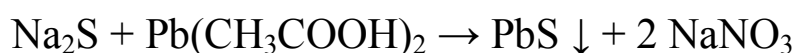


Гідроген сульфід можна виявити за характерним запахом, а також за почорнінням паперу, змоченого розчином плюмбум (II) ацетату.

Дослід. У пробірку вміщують декілька крапель розчину натрій сульфідіду і додають декілька крапель сульфатної кислоти. Смужка фільтрувального паперу, змочена розчином плюмбум(II) ацетату, при внесенні у пробірку, чорніє.

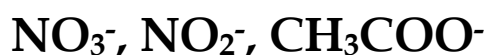
!!! Дослід виконують у витяжній шафі.

3. Солі Плюмбуму(II) утворюють із сульфід-іонами чорний осад PbS:



Дослід. У пробірку вміщують 3-4 краплі розчину натрій сульфідіду і додають 3 краплі розчину плюмбум(II) ацетату. Утворюється осад чорного кольору.

11.3. ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ:



До третьої аналітичної групи належать такі аніони: нітрат NO_3^- , нітрит NO_2^- , гіпохлорит ClO^- , хлорат ClO_3^- , перхлорат ClO_4^- , ацетат CH_3COO^- . Характерною особливістю аніонів цієї аналітичної групи є те, що вони не осаджуються барій хлоридом і аргентум нітратом і не мають групового реактиву. Крім ацетат-іонів, усі аніони третьої аналітичної групи є окисниками. Тому їх можна виявити за допомогою реакцій взаємодії з відновниками і з дифеніламіном, який у сильноокислому середовищі утворює з окисниками сполуку синього кольору. Аніони третьої групи групового реактиву не мають.

Реакції нітрат-аніона NO_3^-

1. Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ у сильноокислому середовищі з аніоном NO_3^- утворює сполуку інтенсивно-синього кольору, яка при подальшому окисненні переходить у сполуку білого кольору.

Розчин дифеніламіну готують так: 0,5 г реактиву розчиняють у суміші 20 мл дистильованої води і 100 мл концентрованої сульфатної кислоти.

Дослід. По стінках пробірки капають декілька крапель досліджуваного розчину і по стінках пробірки краплями добавляють розчин дифеніламіну. У присутності аніона NO_3^- на стінках пробірки в розчині утворюється сполука синього кольору. При збовтуванні розчину синє забарвлення зникає внаслідок подальшого окиснення дифеніламіну.

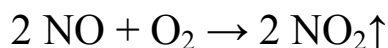
Цю реакцію зручно виконувати на крапельному склі.

Окисники заважають проведенню реакції. Реакції заважають також йони- відновники (I^- , S^{2-} , SO_3^{2-}).

2. Мідь у концентрованій сульфатній кислоті відновлює нітрат-іон до нітроген (II) оксиду:



Завдяки дії кисню повітря, нітроген (II) оксид перетворюється на нітроген (IV) оксид:

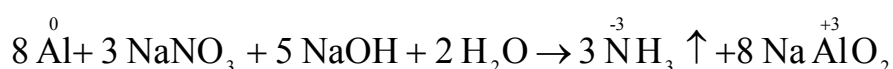


При проведенні цієї реакції необхідно дотримуватись таких умов: мідні стружки повинні бути очищені; якщо в досліджуваному розчині містяться йони NO_2^- , то їх видаляють нагріванням з невеликою кількістю амоній хлориду.

Дослід. До 3-4 крапель розчину калій нітрату приливають кілька крапель концентрованої сульфатної кислоти, добавляють до суміші мідні стружки і нагрівають. Спостерігають за виділенням нітроген (IV) оксиду.

!!! Дослід виконують у витяжній шафі.

3. Металічні алюміній, магній, цинк у лужному середовищі відновлюють нітрат-іон до амоніаку:

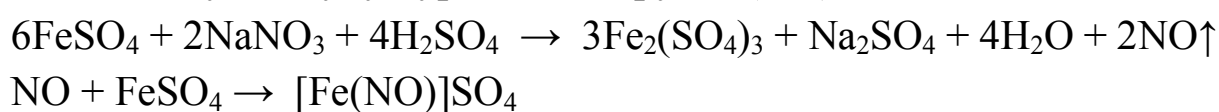


Амоніак виявляють за запахом або за допомогою змоченого водою червоного лакмусового папірця. Аніони NO_2^- , катіони

NH_4^+ заважають проведенню цієї реакції.

Дослід. У пробірку вміщують 3-4 краплі розчину калій нітрату і додають 5 крапель 6 н. розчину натрій гідроксиду. До суміші додають шматочок алюмінію. У пробірку вносять змочений водою червоний лакмусовий папірець. Спостерігають виділення амоніаку.

4. Ферум(II) хлорид у середовищі концентрованої сульфатної кислоти при взаємодії з нітрат –іоном утворює комплексну сполуку бурого кольору $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$:

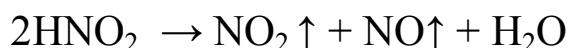
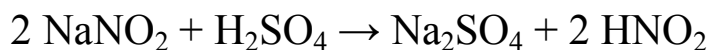


Дослід. На крапельне скло нанесіть краплю розчину натрій нітрату, туди ж внесіть кристалик або краплю концентрованого розчину ферум(II) сульфату і краплю концентрованої сульфатної кислоти. Розчин стає бурого кольору внаслідок утворення комплексної сполуки $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.

Реакції нітрит-аніона NO_2^-

Більшість нітритів добре розчиняються у воді, за винятком аргентум нітриту. Нітритна кислота HNO_2 виявляє властивості окисника і відновника, залежно від того, з якою речовиною вона взаємодіє. Реакції, характерні для аніона NO_3^- , характерні також і для аніона NO_2^- . Але аніон NO_2^- можна відрізнити від аніона NO_3^- за допомогою таких аналітичних реакцій.

1. Розбавлені сильні кислоти (H_2SO_4) розкладають усі нітрити в холоді з утворенням оксидів нітрогену:



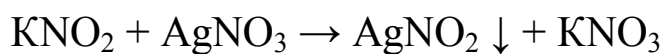
2. Калій йодид у кислому середовищі окиснюється нітритами до вільного йоду (за цією реакцією нітрит-іон відрізняється від нітрату):



Цій реакції заважають інші окисники, крім нітрат-іонів (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , ClO_4^-), які у кислому середовищі також виділяють йод з калій йодиду.

Дослід. У пробірку вміщують 4 краплі розчину натрій нітриту, 2-3 краплі сульфатної кислоти і додають 3-4 краплі розчину калій йодиду. Спостерігають утворення йоду (індикація «крохмальним» папірцем).

3. Аргентум нітрат AgNO_3 при взаємодії з нітритами утворює малорозчинний аргентум нітрит у вигляді білих тонких голчатих кристалів:



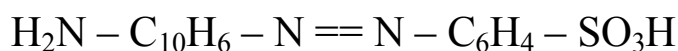
При нагріванні розчинність аргентум нітриту збільшується.

4. Калій перманганат у кислому середовищі окиснює нітрит до нітрату:



Дослід. У пробірку вміщують 4-5 крапель розчину калій нітриту, додають 2-3 краплі сульфатної кислоти і краплями розбавлений розчин калій перманганату. При перемішуванні розчин знебарвлюється.

5. Сульфанілова кислота $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ і α -нафтиламін $\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{NH}_2$ при взаємодії з нітрит-аніонами утворюють азобарвник червоного кольору такого складу:



Цю реакцію доцільно проводити в умовах малого вмісту йонів NO_2^- у досліджуваному розчині і відсутності окисників, які могли б окиснити йон NO_2^- . *Дослід.* На предметне скельце наносять краплю нейтрального або ацетатнокислого досліджуваного розчину, додають краплями розчин сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну. У присутності йона NO_2^- з'являється характерне червоне забарвлення.

!!! Реакцію виконують у витяжній шафі.

6. Амоній хлорид взаємодіє з нітрит -іоном при нагріванні у присутності розведеної ацетатної кислоти:



Цю реакцію використовують для видалення з розчину нітрит-іонів у присутності нітратів.

Дослід. До 3-4 крапель розчину натрій нітриту додають 3-4 краплі розчину амоній хлориду і обережно нагрівають. Амоній нітрит, що утворився в результаті реакції між натрій нітритом і амоній хлоридом, розкладається з утворенням вільного азоту.

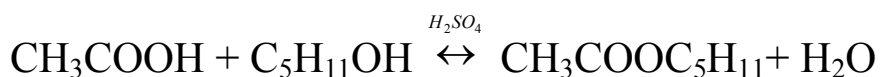
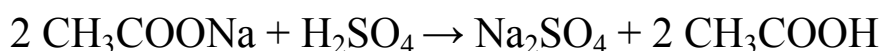
Реакції ацетат-аніона CH_3COO^-

Ацетати добре розчинні у воді, крім солей аргентуму(I) і меркурію (I).

1. Розбавлена сульфатна кислота витискує ацетатну кислоту із ацетатів; ацетатну кислоту розпізнають за її запахом.

Дослід. До 4 мл розчину натрій ацетату додають кілька крапель сульфатної кислоти і обережно нагрівають. Ацетатну кислоту виявляють за запахом.

2. Спирти з ацетатною кислотою утворюють етери з характерним запахом. При взаємодії амілового спирту з розчинами ацетатів у присутності концентрованої сульфатної кислоти утворюється етер амілацетат, який легко розпізнати за фруктовим запахом, який він має:

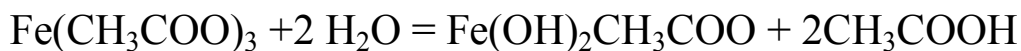


Дослід. До 5 крапель розчину натрій ацетату додають 3 краплі концентрованої сульфатної кислоти і 3-4 краплі амілового спирту, суміш нагрівають на водяній бані протягом 4 – 5 хв. Після цього суміш виливають у стакан з холодною водою. Спостерігають утворення амілацетату з характерним запахом «грушевої есенції».

Етиловий спирт при взаємодії з оцтовою кислотою утворює етер етилацетат, який має характерний фруктовий запах. Дослід

проводять за тих же умов.

3. Ферум (III) хлорид при взаємодії з ацетатами утворює ферум(III) ацетат, який при нагріванні і розбавленні водою легко гідролізує з утворенням осаду основної солі:



Дослід. До 3-4 крапель розчину натрій ацетату додають 3 краплі розчину FeCl_3 . Утворюється червоно-коричневий ферум(III) ацетат, який при розбавленні водою і нагріванні перетворюється в осад основної солі $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

Практична робота 10.

Аналіз суміші аніонів першої, другої та третьої аналітичних груп

Аналіз суміші аніонів розпочинають з визначення наявності тієї чи іншої групи аніонів. Після цього за допомогою окремих реакцій виявляють усі аніони. Крім групових реактивів, є ряд спроб, за допомогою яких можна зробити висновок про відсутність або наявність тих чи інших аніонів. Для цього виконують попередні дослідження.

1. Випробування реакції середовища досліджуваного розчину. Залежно від реакції розчину можна зробити висновки про наявність чи відсутність багатьох іонів. Якщо реакція досліджуваного розчину кисла, то в розчині немає аніонів CO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

2. Якщо реакція розчину лужна, то виявляють аніони летких кислот. Для цього у пробірку вносять кілька крапель досліджуваного розчину, кілька крапель 2 н. розчину сульфатної кислоти, суміш перемішують і нагрівають. Виділення газу свідчить про наявність одного або кількох аніонів: CO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. За запахом і кольором газів, що виділяються, виявляють окремі аніони. Якщо при добавлянні сульфатної кислоти газ не виділяється, то це свідчить про відсутність аніонів CO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

3. Виявлення аніонів-окисників. Якщо досліджуваний розчин безбарвний, то в ньому відсутні йони MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} . У пробірку, вміщують 5 крапель досліджуваного розчину, підкислюють 2 н. розчином сульфатної кислоти, додають 2 – 3 краплі 1 % - ного розчину крохмалю і 2-3 краплі розчину калій йодиду. Синє забарвлення розчину свідчить про наявність аніонів-окисників.

4. Виявлення аніонів-відновників. До 5 крапель досліджуваного розчину додають 2 н. розчин сульфатної кислоти до нейтральної реакції. Потім додають ще 2-3 краплі надлишку кислоти і краплями 0,1 н. розчин калій перманганату. Знебарвлення розчину перманганату свідчить про наявність аніонів-відновників (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^-) якщо ж знебарвлення відбувається лише при нагріванні, то присутні оксалат-аніони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

5. Виявлення аніонів першої аналітичної групи. До 5 крапель нейтрального досліджуваного розчину додають 5 крапель розчину барій хлориду. Утворення осаду свідчить про присутність аніонів першої аналітичної групи. У цьому випадку проводять характерні реакції на виявлення кожного аніона цієї групи.

6. Виявлення аніонів другої аналітичної групи. До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають кілька крапель нітратної кислоти і декілька крапель розчину аргентум нітрату. Утворення осаду свідчить про присутність аніонів другої аналітичної групи; в окремих пробах виконують характерні реакції на виявлення кожного аніона цієї групи.

Виявлення окремих аніонів.

1. Аніон SO_4^{2-} виявляють із окремої проби дією барій хлориду в кислому середовищі (підкислюють хлоридною або нітратною кислотою).

2. Аніон SO_3^{2-} виявляють із окремої порції досліджуваного розчину дією сульфатної кислоти при нагріванні. Сірчистий газ SO_2 , що виділяється, пропускають крізь розчин калій перманганату.

Якщо в розчині присутні аніони NO_2^- , то їх треба видалити, щоб вони не заважали виявленню аніонів SO_3^{2-} . Для цього до 5 – 6 крапель досліджуваного розчину додають 5 – 6 крапель барій хлориду. Осад, що утворився, відокремлюють, промивають і розчиняють у 3-4 краплях 2 н. розчину хлоридної кислоти. Газ, що виділяється, досліджують на сульфур (IV) оксид.

3. Аніон CO_3^{2-} виявляють із окремої порції розчину за допомогою характерних реакцій (дією хлоридної кислоти і пропусканням виділеного газу крізь баритову воду). Якщо в досліджуваному розчині присутні аніони SO_3^{2-} , які заважають виявленню іона CO_3^{2-} , то їх окиснюють до SO_4^{2-} , додаючи 8 % -ний розчин гідроген пероксиду.

4. Аніон SiO_3^{2-} виявляють із окремої проби за допомогою реакції гідролізу з амоній хлоридом до утворення гель-осаду метасилікатної кислоти.

5. Аніон PO_4^{3-} виявляють із окремої проби розчину магnezіальною сумішшю. Якщо в досліджуваному розчині присутні аніони другої аналітичної групи і аніон SO_3^{2-} , то виявлення аніона PO_4^{3-} виконують таким чином. До 5 крапель досліджуваного розчину приливають стільки ж розчину барій хлориду. Осад відокремлюють центрифугуванням (фільтруванням), промивають водою і розчиняють у 2 н. розчині хлоридної кислоти. Якщо розчин має кислу реакцію, його нейтралізують розчином амоніаку до $\text{pH} = 7 - 8$, додають кілька кристаликів амоній хлориду, вміст пробірки нагрівають. Якщо унаслідок цих дій утворюється осад силікатних кислот, його відфільтровують і виявляють у фільтраті аніон PO_4^{3-} .

6. Аніон S^{2-} виявляють із окремої порції розчину дією плюмбум(II) ацетату або окисненням до вільної сірки.

7. Виявлення аніона Cl^- . Якщо в досліджуваному розчині відсутні аніони Br^- , то аніони Cl^- виявляють за допомогою аргентум нітрату і з подальшим розчиненням утвореного осаду AgCl в розчині амоніаку. Якщо ж аніони Br^- присутні, то виявляють аніони Cl^- теж

за допомогою аргентум нітрату, але осад обробляють не розчином амоніаку, а розчином амоній карбонату.

8. Аніони Br^- виявляють за допомогою хлорної води, вільний бром, що утворився в результаті реакції окиснення, екстрагують бензолом.

Виявленню аніонів Cl^- , Br^- , I^- заважає аніон S^{2-} . Для його видалення до 5 – 6 крапель досліджуваного розчину (нейтрального або слабколужного) приливають розчин цинк сульфату ZnSO_4 і зміст пробірки нагрівають на водяній бані. Осад ZnS відокремлюють фільтруванням, а у фільтраті виявляють аніони Cl^- , Br^- , I^- .

Виявленню аніонів Br^- заважають і аніони SO_3^{2-} , тому якщо вони присутні, їх потрібно окиснити розчином калій перманганату. Для цього до 5 крапель розчину додають 5 крапель 2 н. розчину сульфатної кислоти і краплями приливають розчин калій перманганату до появи слабо-фіолетового забарвлення, а потім виявляють аніон Br^- .

9. Виявлення аніона I^- . До 5 крапель досліджуваного розчину додають краплями концентровану сульфатну кислоту. Вільний йод виділяється внаслідок реакції окиснення, яка відбувається за рівнянням:



Вільний йод виявляють за допомогою крохмального папірця.

10. Виявлення аніона NO_3^- . Якщо із попередніх дослідів відомо, що аніони NO_2^- відсутні, то нітрат - аніони виявляють дифеніламіном. Якщо ж у розчині присутні аніони NO_2^- , то їх потрібно видалити за допомогою амоній хлориду.

11. Аніони NO_2^- виявляють із окремих проб дією сульфатної кислоти або калій йодиду.

12. Аніони CH_3COO^- виявляють із окремих порцій досліджуваного розчину дією концентрованої сульфатної кислоти, або за допомогою реакції утворення естеру з етиловим спиртом у

присутності сульфатної кислоти.

Контрольні запитання

1. В чому відмінність систематичного аналізу аніонів від аналізу катіонів?

2. Для чого використовують групові реактиви в систематичному аналізі аніонів?

3. Дайте коротку характеристику кожної аналітичної групи аніонів.

4. Чим можна пояснити розчинність аргентум карбонату в нітратній кислоті і нерозчинність у хлоридній і сульфатній кислотах?

5. Як можна пояснити розчинність аргентум ортофосфату в розчині амоніаку?

6. Поясніть, чому посилюється гідроліз натрій силікату в присутності солей амонію?

7. Поясніть, чому аргентум хлорид розчиняється у розчині амоніаку ?

8. Порівнюючи величини добутків розчинності галогенідів аргентуму, поясніть, чому аргентум йодид на відміну від аргентум хлориду не розчиняється в амоніаку, а для розчинення аргентум броміду потрібна висока концентрація NH_3 ?

9. Напишіть вирази констант нестійкості таких комплексних іонів: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Порівняйте значення цих констант, поясніть, чому аргентум йодид розчиняється у розчині калій ціаніду, а у водному розчині амоніаку не розчиняється?

10. Чому при дії хлорної води на розчин, що містить суміш іонів Br^- та I^- , спочатку виявляють йони I^- , а потім Br^- ?

11. Як виявити аніони NO_3^- у присутності нітритів?

12. Яку реакцію виявлення аніонів NO_2^- ви вважаєте найхарактернішою?

13. Напишіть рівняння реакції гідролізу ферум (III) ацетату.

Практична робота 11.

Аналіз сухої речовини

Метою роботи є встановлення якісного складу речовини; виявлення якісного вмісту катіонів та аніонів, і встановлення хімічної формули цієї речовини. Досліджувана речовина може бути хімічною сполукою або сумішшю сполук.

Попередні випробування. Спочатку уважно розглядають зразок речовини, звертаючи увагу на її колір та особливості кристалічної структури. Розглядаючи речовину під мікроскопом, можна зробити висновки про те, що являє собою досліджувана речовина – індивідуальну хімічну сполуку чи суміш речовин.

Потім досліджуваний зразок речовини подрібнюють у фарфоровій ступці (проба повинна бути однорідною), ділять його на три частини: першу частину використовують для попередніх дослідів, другу – для виявлення катіонів і аніонів, третю – для повторного дослідження.

Сухий зразок можна попередньо дослідити, виконавши такі попередні реакції.

1. Забарвлення полум'я. Платинову дротинку після очищення занурюють у концентровану хлоридну кислоту і прожарюють у полум'ї газового пальника. Нагріту дротинку вміщують у порошок проби і знову вносять у верхню частину полум'я. Жовте забарвлення свідчить про наявність у пробі сполук натрію, фіолетове – калію, карміново-червоне – стронцію, цеглисто-червоне – кальцію, жовто-зелене – барію, зелене – купруму. Треба пам'ятати, що полум'я забарвлюється тільки при нагріванні летких солей металів, а також про те, що при дослідженні багатокomпонентних сумішей із попередніх випробувань не можна робити остаточних висновків.

2. Забарвлення перлів бури. Платинову дротинку розжарюють у полум'ї пальника, вміщують у порошок бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ і знову вносять у полум'я, поки не утвориться на кінці дротинки

прозоре скельце. Дротинку вміщують у порошок проби, а потім у нижню частину полум'я. Спостерігають колір перлів: сполуки Хрому забарвлюють у зелений колір, Кобальту і Купруму – синій, Феруму – зеленкувато-жовтий, Ніколу – червоно-бурий.

3. Дослідження на розчинність. Аналіз речовини розпочинають із дослідження на розчинність у різних розчинниках. Для цього розчиняють 0,5 – 1 г проби в 20 – 25 мл дистильованої води; якщо речовина не розчиняється, то нагрівають суміш на водяній бані. Після повного розчинення проби, індикаторним папірцем визначають реакцію розчину. Якщо реакція середовища кисла, то можна зробити висновки про присутність багатозаміщених кислих солей або солей слабких основ і сильних кислот, які гідролізують. Лужна реакція свідчить про наявність середніх та кислих солей (NaHCO_3), солей слабких кислот і сильних основ.

Крім цього, треба звернути увагу на колір утвореного розчину; за яким можна зробити попередні висновки про наявність чи відсутність таких іонів, як Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та інших.

Якщо речовина не розчиняється у воді, то (0,5 – 1 г) проби обробляють 20 мл 2 н. розчину хлоридної кислоти і, якщо потрібно, обробляють концентрованою хлоридною кислотою за звичайної температури і при нагріванні. Стежать за явищами, що відбуваються під час розчинення. Гази, які виділяються при цьому, дають змогу зробити висновки про склад речовини. У хлоридній кислоті розчиняються не всі сполуки. Тому другу частину проби речовини, незалежно від дослідів із хлоридною кислотою, розчиняють у нітратній кислоті. Якщо речовина не розчиняється і в нітратній кислоті, то її розчиняють у суміші кислот - «царській водці». Залежно від розчинності досліджуваної речовини розрізняють два випадки аналізу: аналіз речовини, розчинної у воді та аналіз речовини, нерозчинної у воді.

Аналіз речовини, розчинної у воді. Пробу досліджуваної речовини масою 0,25 – 0,5 г розчиняють у 15 мл дистильованої води, якщо потрібно – при нагріванні. Перед тим як проробити повний аналіз на виявлення катіонів і аніонів, лакмусовим папірцем визначають реакцію середовища утвореного розчину і роблять попередні висновки про наявність або відсутність тих чи інших йонів.

Із окремих проб розчину за допомогою групових реактивів визначають присутність катіонів аналітичних груп.

Дослідження на катіони першої аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину приливають 0,5 мл розчину натрій карбонату. Якщо осад не утворився, то в розчині присутні тільки катіони першої аналітичної групи (NH_4^+ , K^+ , Na^+), тому що всі інші катіони утворюють малорозчинні карбонати. У новій пробі виявляють катіони першої аналітичної групи.

Дослідження на катіони другої аналітичної групи. Якщо унаслідок дії натрій карбонату на досліджуваний розчин, утворюється осад, тоді до нової порції розчину добавляють декілька крапель 2 н. розчину хлоридної кислоти. Осад, що утворився унаслідок дії хлоридної кислоти, відокремлюють центрифугуванням (фільтруванням), промивають водою і виявляють у ньому катіони другої аналітичної групи.

Дослідження на катіони третьої аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину повільно приливають 2 н. розчин сульфатної кислоти і нагрівають. Якщо осад утворився, це свідчить про присутність катіонів третьої аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), які виявляють за допомогою характерних реакцій. Слід пам'ятати, що катіони другої аналітичної групи також утворюють малорозчинні сульфати. Тому при наявності катіонів другої групи, їх треба попередньо відокремити.

Дослідження на катіони четвертої аналітичної групи. Якщо при дії хлоридної та сульфатної кислот осад не утворюється, тоді до 0,5 мл досліджуваного розчину добавляють

надлишок натрій гідроксиду. Розчинення осаду, що утворюється, в надлишку лугу свідчить про присутність катіонів четвертої аналітичної групи. Катіони четвертої групи виявляють специфічними реакціями, а також за допомогою систематичного аналізу суміші четвертої і п'ятої аналітичних груп.

Дослідження на катіони п'ятої аналітичної групи. Якщо унаслідок дії натрій гідроксиду на досліджуваний розчин утворюється осад, який не розчиняється у надлишку лугу, то це свідчить про наявність катіонів п'ятої аналітичної групи. Катіони п'ятої аналітичної групи виявляють специфічними реакціями, а також за допомогою систематичного аналізу суміші четвертої і п'ятої аналітичних груп.

Дослідження на катіони шостої аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину добавляють краплями розчин амоніаку. Якщо утворюється осад, який розчиняється у надлишку амоніаку, це є свідченням присутності катіонів шостої аналітичної групи. Катіони шостої групи виявляють за допомогою пробних реакцій.

Виявлення аніонів. Встановлення катіонного складу досліджуваного розчину значно полегшує виявлення аніонів. Користуючись таблицею розчинності, можна зробити деякі висновки про наявність окремих аніонів у розчині. Так, наприклад, якщо досліджувана речовина добре розчиняється у воді і в нейтральному середовищі виявлено катіон Ba^{2+} , то цей розчин не може містити аніони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} . Наявність окремих аналітичних груп аніонів виявляють відповідними груповими реактивами і характерними для них аналітичними реакціями.

Дослідження на аніони першої аналітичної групи. До 0,5 мл нейтрального або слабколужного розчину добавляють 0,5 мл барій хлориду. Якщо осад утворюється, то це свідчить про присутність аніонів першої аналітичної групи.

Дослідження на аніони другої аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину приливають 0,5 мл 2 н. розчину

нітратної кислоти і краплями добавляють розчин аргентум нітрату. Утворення осаду свідчить про наявність аніонів другої аналітичної групи.

Дослідження на аніони третьої аналітичної групи. Якщо унаслідок дії барій хлориду та аргентум нітрату осади не утворились, то, можливо, присутні аніони третьої аналітичної групи, які виявляють характерними реакціями.

Аналіз речовини нерозчинної у воді. Якщо досліджувана речовина нерозчинна у воді, роблять висновок про те, що речовина не може містити солі натрію, калію, амонію, тому що вони (окрім деяких комплексних сполук) добре розчиняються у воді.

Кілька крупинок досліджуваної речовини обробляють 2 н. розчином хлоридної кислоти і нагрівають. Якщо речовина не розчиняється у розведеній хлоридній кислоті, то пробують розчинити її в 2 н. розчинах нітратної та сульфатної кислот. Нові порції речовини намагаються розчинити в концентрованих нітратній і хлоридній кислотах при нагріванні. Якщо речовина розчиняється, то утворений розчин обережно випарюють досуха, стежачи за тим, щоб сухий залишок не піддавався дії високої температури. Сухий залишок розчиняють у 2 н. розчині хлоридної кислоти. Добуті кислі розчини нейтралізують і аналізують за схемою аналізу речовини, розчинної у воді.

Якщо речовина розчиняється в хлоридній кислоті, то відсутні катіони Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} ; якщо в сульфатній кислоті, то відсутні катіони третьої аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}). Утворення газуватих продуктів при розчиненні речовини у кислотах свідчить про те, що у складі речовини є солі летких кислот.

Якщо речовина не розчиняється у воді і кислотах, то вона може складатися із галогенідів аргентуму, сульфатів барію, стронцію і плюмбуму, оксидів алюмінію, феруму, хрому, титану, силіцій(IV) оксиду, природних силікатів.

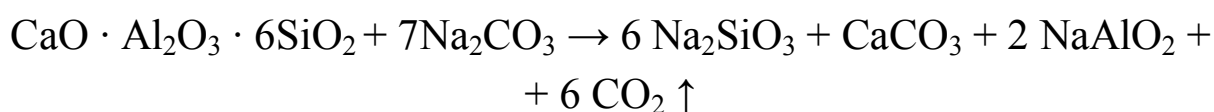
Щоб розчинити галогеніди аргентуму, речовину обробляють розведеною сульфатною кислотою в присутності металічного

цинку. Відновлене металічне срібло відфільтровують і розчиняють в нітратній кислоті, у розчині виявляють катіони Ag^+ , у фільтраті – аніони I^- , Br^- .

Сульфати барію і стронцію переводять у карбонати кип'ятінням з концентрованим розчином натрій карбонату, розчиняють їх у 2 н. хлоридній кислоті і виявляють катіони Ba^{2+} і Sr^{2+} характерними реакціями.

Нерозчинні оксиди алюмінію, феруму і титану змішують з надлишком калій гідрогенсульфату, нагрівають суміш до 500 – 600 °С у фарфоровому тиглі до утворення прозорого сплаву. Сплав розчиняють у гарячій воді і проводять, реакції на виявлення катіонів Al^{3+} , Fe^{3+} .

Для виявлення SiO_2 і силікатів, які в кислотах не розчиняються, порцію речовини, що аналізують, сплавляють із содою у співвідношенні (1:6) або із сумішшю карбонатів натрію і калію. Реакція відбувається за таким рівнянням:



Сплав охолоджують, обробляють концентрованою хлоридною кислотою і розчин випаровують досуха. Сухий залишок розчиняють у 2 н. хлоридній кислоті, відфільтровують осад силікатної кислоти, а в розчині виявляють катіони, які входили до складу силікатів.

Контрольні запитання

1. Які попередні дослідження потрібно виконати для систематичного аналізу суміші солей ?

2. Солі яких металів у кристалічному стані мають забарвлення?

3. Які попередні висновки можна зробити за результатом повного розчинення проби досліджуваного зразка?

4. Про що свідчить кисла реакція розчину проби; лужна реакція розчину проби?

5. Які висновки щодо аніонного складу можна зробити за відомим катіонним складом сольової суміші?

6. Які аніони входять до складу солей, якщо унаслідок дії хлоридної кислоти утворюються газуваті продукти?

7. Які аніони здатні знебарвлювати калій перманганат у сульфатно кислому середовищі?

13. Контрольні завдання – тести

1. Аналітичними якісними реакціями є:
 - а) тільки окисно-відновні реакції;
 - б) екзотермічні реакції;
 - в) рівноважні реакції;
 - г) реакції, продукти яких мають певні органолептичні властивості
2. Яка характеристика визначає чутливість якісних реакцій?
 - а) об'єм аналітичного реактиву;
 - б) мінімальна концентрація речовини (йону);
 - в) загальний об'єм реактиву та досліджуваного розчину;
 - г) концентрація аналітичних реактивів.
3. Що передбачає систематичний аналіз?
 - а) наявність специфічних аналітичних реагентів;
 - б) послідовність запису хімічних реакцій;
 - в) систему розрахункових рівнянь;
 - г) послідовність виконання аналітичних операцій і якісних реакцій;
4. Що є критерієм поділу катіонів за кислотно-основною класифікацією?
 - а) відмінність у розчинності хлоридів, сульфатів та гідроксидів?
 - б) різна розчинність гідроксидів у кислотах і лугах;
 - в) різна розчинність карбонатів і сульфатів;
 - г) відмінність у розчинності гідроксидів у кислотах і амоніаку.
5. Які властивості хімічних сполук покладені в основу кислотно-основної класифікації катіонів?
 - а) здатність до окисно-відновної взаємодії;
 - б) різна розчинність гідроксидів;
 - в) здатність до утворення малорозчинних солей і гідроксидів;

- г) зміна забарвлення внаслідок хімічної реакції.
6. За яких умов катіони Na^+ , K^+ , Ag^+ можуть одночасно існувати у водному розчині?
- а) у лужному середовищі;
 - б) у кислому середовищі;
 - в) в амоніачному середовищі;
 - г) при нагріванні.
7. Яким чином катіон амонію видаляють із суміші солей катіонів першої аналітичної групи?
- а) реакцією осадження;
 - б) дією сильних кислот;
 - в) нагріванням сольової суміші;
 - г) розчиненням у воді.
8. У якому середовищі можуть існувати у йонній формі катіони: Pb^{2+} , Ba^{2+} ?
- а) кислому; б) лужному; в) нейтральному; г) амоніачному.
9. Дією якого аналітичного реактиву можна провести найбільш повне осадження катіону Pb^{2+} ?
- а) HCl ; б) KI ; в) H_2S ; г) H_2SO_4 .
10. За якими властивостями катіони Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} утворюють другу аналітичну групу?
- а) здатність утворювати забарвлені осади;
 - б) здатність утворювати малорозчинні сульфати;
 - в) здатність утворювати малорозчинні хлориди;
 - г) здатність утворювати малорозчинні хромати.
11. Розчинність AgCl у надлишку хлоридної кислоти зумовлена реакцією:
- а) гідролізу;
 - б) комплексоутворення;
 - в) заміщення;
 - г) окиснення-відновлення.

12. За якою ознакою катіони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} віднесені до третьої аналітичної групи?
а) катіони знаходяться в одній групі періодичної системи елементів;
б) катіони утворюють добре розчинні основи;
в) катіони мають заряд +2;
г) катіони утворюють малорозчинні сульфати.
13. Який із гідроксидів має амфотерні властивості?
а) AgOH ; б) $\text{Pb}(\text{OH})_2$; в) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; г) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
14. Який із хроматів розчиняється у розчині лугу?
а) PbCrO_4 ; б) BaCrO_4 ; в) CaCrO_4 ; г) SrCrO_4 .
15. Який із осадів добре розчиняється у гарячій воді?
а) AgCl ; б) PbCl_2 ; в) BaSO_4 ; г) SrSO_4 .
16. За якими властивостями катіони Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} віднесені до четвертої аналітичної групи?
а) утворювати малорозчинні гідроксиди;
б) здатністю до гідролізу;
в) гідроксиди розчинні у надлишку лугу;
г) гідроксиди розчинні у кислотах.
17. За якими властивостями катіон Cr^{3+} віднесений до четвертої аналітичної групи?
а) окисно-відновними;
б) забарвлення у водних розчинах;
в) кислотно-основна амфотерність сполук;
г) низька розчинність хром(III) гідроксиду.
18. Чи можуть наведені йони одночасно знаходитись у розчині ?
а) Ag^+ , SO_4^{2-} , Ba^{2+} , Cl^- ; б) Fe^{3+} , Co^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ;
в) Al^{3+} , OH^- , Na^+ , Cl^- ; г) Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , Al^{3+} ?
19. За яких умов Cr^{3+} можна окиснити до CrO_4^{2-} ?
а) у лужному середовищі; б) у кислому середовищі;
в) у сульфатно- кислому середовищі; г) при нагріванні.

20. Катіони Cr^{3+} можна відокремити у водному розчині від Fe^{3+} катіонів дією:
- а) сульфатної кислоти; б) надлишку лугу;
 - в) розчину амоніаку; г) розчину калій перманганату.
21. Катіони Алюмінію можуть існувати:
- а) у кислому середовищі; б) у лужному середовищі;
 - в) в амоніачному середовищі; г) у нейтральному середовищі.
22. Вкажіть специфічний реагент для якісного виявлення Al^{3+} :
- а) натрій гідроксид; б) амоніак;
 - в) алізарин; г) натрій карбонат.
23. За якими властивостями катіони Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} віднесені до п'ятої аналітичної групи?
- а) утворюють малорозчинні карбонати;
 - б) утворюють малорозчинні основи;
 - в) утворюють забарвлені комплексні сполуки;
 - г) піддаються гідролізу.
24. Катіони Fe^{3+} , Fe^{2+} можуть існувати:
- а) у лужному середовищі; б) у кислому середовищі;
 - в) у нітратнокислому середовищі; г) в амоніачному середовищі.
25. Вкажіть груповий реагент на катіони п'ятої аналітичної групи:
- а) H_2SO_4 ; б) HCl ; в) NaOH ; г) HNO_3 .
26. Вкажіть специфічний реактив для виявлення катіонів Fe^{3+} :
- а) NaOH ; б) Na_2CO_3 ; в) KSCN ; г) K_3PO_4 .
27. За яких умов утворюється темно-бурий осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$?
- а) окиснення Mn^{2+} у кислому середовищі;
 - б) окиснення Mn^{2+} у лужному середовищі;

- в) осадження Mn^{2+} лугами;
г) розчинення $Mn(OH)_2$ лугами.
- 28.** Вкажіть груповий реагент на катіони шостої аналітичної групи:
а) HCl ; б) H_2S ; в) $NaOH$; г) NH_3 конц.
- 29.** За якою ознакою катіони віднесені до шостої аналітичної групи?
а) здатність до окисно-відновної взаємодії;
б) здатність до реакцій комплексоутворення;
в) утворення малорозчинних основ;
г) належність до d – елементів періодичної системи.
- 30.** Катіони Cu^{2+} , Co^{2+} можуть існувати у:
а) кислому середовищі; б) лужному середовищі;
в) амоніачному середовищі; г) слабо лужному середовищі.
- 31.** Який аніон виявляють за утворенням газуватого продукту з характерними властивостями?
а) SO_4^{2-} ; б) CO_3^{2-} ; в) NO_3^- ; г) PO_4^{3-} .
- 32.** Виберіть аніон, який має властивості окисників:
а) SO_4^{2-} ; б) CO_3^{2-} ; в) NO_3^- ; г) S^{2-} .

14. МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ Якісний аналіз

Методичні рекомендації укладено відповідно до навчальної програми з аналітичної хімії для студентів, які навчаються за напрямом 6.040101 «хімія». У методичних рекомендаціях наводиться тематика лабораторних занять, основні питання занять, рекомендації до їх виконання. Наведені схеми якісного аналізу аналітичних груп катіонів, які супроводжуються рекомендаціями до його виконання. Самостійна робота студентів корегується тематичними контрольними запитаннями. В цілому, методичні рекомендації спрямовані на покращення комплексної підготовки студентів до лабораторних занять з якісного аналізу.

ЗАНЯТТЯ 1. Предмет, завдання та методи аналітичної хімії. Якісний аналіз.

Основні питання заняття

1. Предмет, завдання та методи аналітичної хімії.
2. Класифікація якісних аналітичних реакцій.
Кількісна характеристика аналітичних реакцій.
3. Кислотно-лужна система аналізу катіонів.
4. Правила техніки безпеки у хімічній лабораторії.

Рекомендації та вимоги

1. Вивчить теоретичний матеріал за основними питаннями заняття. Опануйте основні поняття та визначення:
 - предмет і основні завдання аналітичної хімії;
 - методи хімічного аналізу;
 - систематичний і дробний хід аналізу;
 - типи якісних аналітичних реакцій;
 - кількісна оцінка чутливості аналітичних реакцій,

розрахунки з використанням кількісних характеристик чутливості реакцій;

- класифікація катіонів у якісному аналізі.

2. Складіть таблицю кислотно-лужної класифікації катіонів за наступною схемою:

№ групи	Склад групи	Характеристика групи	Груповий реагент	Характеристика сполук

3. Ознайомтесь з правилами техніки безпеки, зверніть увагу на особливості роботи у лабораторії аналітичної хімії.

4. Виконайте розрахункові завдання наведені у щорічному плані лабораторних занять.

5. Дайте письмову відповідь на контрольні запитання.

Контрольні запитання

1. Наведіть основні завдання якісного аналізу.

2. За якими критеріями укладена кислотно-лужна класифікація катіонів?

3. Наведіть визначення понять: аналітичний реагент; аналітична реакція (групова, характерна, специфічна, селективна).

4. Що характеризує чутливість аналітичної реакції?

ЗАНЯТТЯ 2. Теоретичні основи аналітичної хімії: хімічна рівновага в розчинах слабких електролітів. Перша група катіонів: якісні реакції

Основні питання заняття

1. Хімічна рівновага. Закон діючих мас. Константа хімічної рівновги.

2. Рівновага в розчинах слабких електролітів. Константа і ступінь дисоціації слабких електролітів.

3. Розрахунки з використанням константи та ступеня дисоціації.

4. Перша група катіонів: якісні реакції.

Рекомендації та вимоги

1. Вивчаючи теоретичний матеріал теми «Хімічна рівновага», слід звернути особливу увагу на основні положення та кількісні характеристики:

- закон діючих мас, константа швидкості реакції, рівноважна концентрація;

- константа хімічної рівноваги – критерій напряму зміщення рівноважних процесів;

- електролітична дисоціація слабких електролітів – окремий випадок хімічної рівноваги;

2. Зверніть увагу на змістовий і математичний взаємозв'язок між ступенем і константою дисоціації йонізації (дисоціації) слабких електролітів. Опануйте методику розрахунків з використанням ступеня і константи дисоціації. Обчислення рН у розчинах слабких кислот і основ.

3. При вивченні аналітичних реакцій катіонів першої групи зверніть увагу на:

- фізичні та хімічні властивості продуктів реакції;

- умови виконання якісних реакцій;

- обґрунтування вибору умов проведення реакції.

Аналітичні властивості кожного катіона занесіть до таблиці:

Якісні реакції катіона

Аналітичний Реагент: Назва, формула	Рівняння реакції	Властивості продуктів реакції	Висновки про умови реакції

4. Складіть порівняльну таблицю аналітичних властивостей катіонів першої групи за схемою:

Аналітичні реагенти	Катіони

Контрольні запитання

1. Покажіть на прикладі залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від його концентрації.
2. Запишіть рівняння дисоціації і вираз константи для кількох слабких кислот та основ.
3. Чому катіони першої групи не мають групового реагенту?
4. Чому реакцію виявлення йонів K^+ за допомогою $NaHC_4H_4O_6$ слід проводити у слабо кислому середовищі?

ЗАНЯТТЯ 3. Основні положення теорії сильних електролітів. Перша аналітична група: контрольний аналіз

Основні питання заняття

1. Основні положення та поняття теорії сильних електролітів. Йонна сила розчину, активність йонів.
2. Розрахунки з використанням кількісних характеристик сильних електролітів.
3. Перша аналітична група катіонів: контрольний аналіз.

Рекомендації та вимоги

1. Повторіть матеріал теми «Теорія електролітичної дисоціації».
2. Порівняйте властивості слабких і сильних електролітів у водних розчинах. Зверніть увагу на кількісні характеристики: активність, коефіцієнт активності, йонна сила розчину.
3. Слід засвоїти методику розрахунків з використанням кількісних характеристик слабких та сильних електролітів.

4. Запишіть у лабораторний журнал коротку схему аналізу суміші катіонів першої групи:

Задача R₀: K⁺, Na⁺, NH₄⁺

1. pR₀ + реактив Несслера (незначний надлишок);
2. Якщо NH₄⁺ виявлено, провести його видалення, випаровуючи розчин R₀ з подальшим прожарюванням сухого залишку;
3. P₂ (сухий залишок солей калію та натрію) + H₂O, 3-5 мл;
4. pR₃(Na⁺, K⁺) + натрій гексанітритокобальтат(III), pH = 7;
5. pR₃(Na⁺, K⁺) + калій дигідрогенстибат (V), pH = 7.

4. При проведенні аналізу зверніть увагу на ретельне виконання реакцій:

- видалення із розчину йонів амонію;
- розчиняючи сухий залишок, зверніть увагу на те, що об'єм одержаного розчину повинен дорівнювати об'єму, взятого до випарювання;
- наявність катіонів у розчині (якісне визначення) слід підтверджувати не менш ніж двома аналітичними реакціями.

5. Хід контрольного аналізу оформляють у вигляді протоколу за схемою:

Протокол аналізу суміші катіонів I групи

№ операції	Об'єкт аналізу	Реактив операція	Результат	Висновки	Передбачуваний склад	
					осаду	розчину

Висновки: _____

Дата аналізу: _____

Підпис викладача: _____

* Протокол аналізу заповнюється в ході його проведення. Всі операції, які виконуються в ході аналізу, заносяться до протоколу і позначаються номерами. Об'єкт аналізу позначається буквами: R- розчин, P- осад, F -фільтрат. Цим

буквам надаються цифрові індекси, які відповідають номеру операції, після якої одержано даний об'єкт аналізу. Якщо у реакції використовується частина об'єкту, то попереду його позначення ставиться буква «р». Наприклад запис rP_2 означає - частина осаду, одержаного в операції 2. У графі «Реактив, операція» записують хімічні формули та назви аналітичних реагентів. У графі «Результат» записують формулу продукту аналітичної реакції, а також вказують її аналітичні властивості (агрегатний стан та забарвлення). У графі «Висновки» у випадку, якщо внаслідок проведеної операції її результат має сумнівний характер, ставиться знак питання (ϵK^+ ?). Якщо ж висновки не викликають сумніву щодо визначення йону, запис беруть у прямі дужки [ϵK^+]. У графі «Передбачуваний склад» записують формули сполук, які можуть входити до складу аналізованого об'єкту, що не обов'язково підтверджується наступними аналітичними реакціями.

Приклад оформлення протоколу аналізу наведений у додатку

Контрольні запитання

1. Поясніть відмінність між поняттями «активність» і «концентрація» йонів.
2. Як залежить величина коефіцієнта активності йону від йонної сили розчину?
3. Поясніть, чому відрізняється значення рН у розчинах HCl та CH_3COOH , які мають однакову молярну концентрацію?

ЗАНЯТТЯ 4. Буферні розчини

Основні питання заняття

1. Зміщення йонної рівноваги в розчинах слабких електролітів під дією сильних електролітів.
2. Буферні розчини та їх властивості.
3. Розрахунки за кількісними характеристиками буферних розчинів.

Рекомендації та вимоги

1. Зверніть увагу на особливі властивості буферних розчинів, механізм буферної дії.
2. Познайомтесь та опануйте методику розрахунків рН буферних розчинів, кількості і співвідношення його складових частин.
3. Підготуйтеся до контрольної роботи за темами: рівновага у розчинах слабких електролітів, теорія сильних електролітів, буферні розчини.

Контрольні запитання

1. Чи зміниться ступінь і константа дисоціації слабого електроліту, якщо до його розчину додати сильний електроліт з однойменним іоном?
2. Які явища зумовлюють буферні властивості розчинів електролітів?
3. Поясніть буферну дію розчину натрій дигідрогенфосфату?
4. Що таке буферна ємність? Запропонуйте спосіб її визначення.

ЗАНЯТТЯ 5. Рівновага в гетерогенних системах.

Осадження малорозчинних сполук.

Друга аналітична група катіонів: якісні реакції

Основні питання заняття

1. Йонна рівновага у гетерогенній системі «розчин – осад».
2. Кількісна характеристика рівноваги у гетерогенній системі за допомогою закону діючих мас. Константа розчинності (Добуток розчинності).
3. Зміщення гетерогенної рівноваги. Фактори, що впливають на повноту осадження: природа реагентів, рН розчину, вміст однойменного йону, йонна сила розчину.
4. Послідовне та сумісне осадження.
5. Друга аналітична група катіонів: якісні реакції.

Рекомендації та вимоги

1. Вивчить матеріал за питаннями теми заняття. Зверніть увагу на кількісні характеристики рівноваги у гетерогенній системі.
2. Опануйте методику розрахунків з використанням кількісних характеристик гетерогенної рівноваги (ДР, розчинність) та правила добутку розчинності.
3. Вивчіть та запишіть у формі таблиці якісні реакції катіонів другої групи.
4. Складіть порівняльну таблицю аналітичних властивостей катіонів цієї групи.

Контрольні запитання

1. Поясніть правочинність застосування закону діючих мас до гетерогенних систем «осад – розчин».
2. За яких умов константа розчинності є величина стала?
3. Які чинники впливають на розчинність малорозчинних сполук?
4. Поясніть вплив електроліту з однойменним йоном на стан гетерогенної рівноваги (повноту осадження).

ЗАНЯТТЯ 6. Рівновага в гетерогенних системах.

Розчинність малорозчинних сполук.

Друга аналітична група: контрольний аналіз.

Основні питання заняття

1. Розчинність кристалічних речовин. Фактори впливу на розчинність.
2. Вибір реагентів та умов для розчинення малорозчинних сполук.
3. Переведення одних малорозчинних сполук в інші.
4. Контрольний аналіз суміші катіонів другої групи.

Рекомендації та вимоги

1. Вивчить теоретичний матеріал за основними питаннями заняття. Зверніть увагу на кількісні показники розчинності речовин.
2. Розглядаючи матеріал за п.2, зверніть увагу на взаємозв'язок здатності речовини до розчинення, її природи, природи розчинника, типу хімічних реакцій.
3. Хід систематичного аналізу суміші катіонів другої групи оформіть у вигляді схеми:

Схема аналізу суміші катіонів II аналітичної групи

1. $R_0(\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}) + \text{HCl}, 2\text{M}$ (порціями, без надлишку)
 2. $P_1(\text{AgCl}, \text{PbCl}_2) + \text{H}_2\text{O}, t^0$ (на фільтрі)
 3. $F_2(\text{Pb}^{2+}) + \text{KI}; F_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4$
 4. $P_2(\text{AgCl}) + \text{NH}_3, 2\text{M}$ (ретельне розчинення на фільтрі)
 5. $F_4([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) + \text{KI}; F_4 + \text{HNO}_3, 2\text{M}$.
4. У роботі зі схемою подумайте над питаннями:
- 1) чому до розчину R_0 не можна приливати надлишок HCl ;
 - 2) яка мета операції п. 2?
 - 3) як досягти ефективного розчинення AgCl ?

Контрольні запитання

1. Сформулюйте принцип, яким слід керуватись у виборі розчинника малорозчинних сполук.
2. Наведіть приклади використання реакцій комплексоутворення для розчинення малорозчинних сполук.
3. Розчинність яких сполук – BaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, AgCl , не залежить від реакції середовища?

ЗАНЯТТЯ 7. Третя аналітична група катіонів. Контрольний аналіз суміші катіонів II та III груп.

Основні питання заняття

1. Третя аналітична група катіонів: якісні реакції.
2. Контрольний аналіз суміші катіонів 2 – 3 аналітичних груп.
3. Розрахунки зміщення рівноваги у системі «осад-розчин».
4. Контрольна робота: хімічна рівновага у гетерогенних системах «осад-розчин».

Рекомендації та вимоги

1. Підготуйте виконання якісних реакцій катіонів 3 групи: складіть таблицю із записом рівнянь якісних реакцій та умов їх виконання, а також порівняльну таблицю аналітичних властивостей катіонів.
2. Вивчаючи аналітичні властивості катіонів третьої групи, зверніть увагу на їх різне відношення до одних і тих же реагентів та відмінність у розчинності продуктів аналітичних реакцій
3. Підготуйтеся до контрольної роботи: «Хімічна рівновага у гетерогенних системах «осад – розчин».
4. Запишіть схему систематичного аналізу та обдумайте його виконання:

Задача R₀ : Ag⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺

1. pR₀ + HCl, 2M ;
2. P₁ (AgCl, PbCl₂) + H₂O, t⁰ (на фільтрі, обережно);
3. pF₂ (Pb²⁺) + KI, 2M; pF₂(Pb²⁺) + K₂CrO₄, 2M;
4. P₂ (AgCl) + NH₃, 2M (розчинення на фільтрі, ретельно);
5. F₄ ([Ag(NH₃)₂]⁺) + KI, 2M; F₄ + HNO₃, 2M;
6. F₁(Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) + K₂CrO₄, 2M (в середовищі CH₃COOH);
7. P₆ (PbCrO₄, BaCrO₄) + NaOH, 4M (на фільтрі);
8. F₇ (PbO₂²⁻) + H₂SO₄, 2M;
9. P₇(BaCrO₄)_{ТВ.} – реакція на полум'я;
10. pF₆ (Ca²⁺, Sr²⁺) + гіпс. вода, t⁰, 3-4 хв.;
11. Якщо відкрито Sr²⁺, тоді F₆ (Ca²⁺, Sr²⁺) + (NH₄)₂SO₄, конц.;
12. F₁₁(Ca²⁺) + спирт етиловий або ацетон, декілька крапель.

4. У роботі зі схемою аналізу подумайте і дайте відповіді на питання:

- чому на осад хлоридів катіонів другої групи діють гарячою водою?

- яка реакція відбувається при дії розчину амоніаку на осад AgCl?

- чому для відокремлення 2 і 3 аналітичних груп використовують хлоридну, а не сульфатну кислоту?

- чому в операції №6 діють калій хроматом в ацетатнокислому середовищі?

- у чому особливість дії гіпсової води на катіон Sr²⁺ ?

- у чому полягає дія спирту (ацетону) в розчині малорозчинної сполуки?

Контрольні запитання

1. Якими критеріями слід керуватись у правильного вибору реагента для переведення малорозчинної сполуки у розчин?

2. Надіть приклади використання реакції комплексоутворення для розчинення малорозчинних сполук.

3. Чому BaSO_4 для розчинення використовують хлоридну а не сульфатну кислоту?

4. У якому середовищі (кислому, лужному) можуть існувати у йонній формі катіони: Pb^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , Ag^+ ?

5. Чому CaCO_3 легко розчиняється у розбавленій ацетатній кислоті, а CaC_2O_4 практично не розчиняється, хоча ці сполуки мають майже однакові значення добутку розчинності?

ЗАНЯТТЯ 8. Кисотно-основна амфотерність. Четверта аналітична група катіонів

Основні питання заняття

1. Основні положення теорії кислот і основ.
2. Кисотно-основна амфотерність. Кількісна характеристика дисоціації амфотерних сполук.
3. Четверта аналітична група катіонів: якісні реакції.

Рекомендації та вимоги

1. Повторіть теоретичний матеріал за темами « Теорії кислот і основ», «Кисотно-основна амфотерність». Зверніть увагу на кількісні характеристики рівноваги у розчинах амфотерних сполук.

2. Вивчить та запишіть у формі таблиць рівняння якісних реакцій катіонів четвертої аналітичної групи:

- характерні для катіонів групи, які слід виконувати у порівнянні (з розчинами луку, амоніаку, натрій карбонату, натрій фосфату, натрій сульфіді);

- специфічні реакції (Al^{3+} з алізарином, алюміноном, одержання тенорової сині; Zn^{2+} з калій гексаціаноферратом(II), дитізоном; Sn^{2+} з вісмуту нітратом у лужному середовищі; окиснення Cr^{3+} у кислому та лужному середовищі).

Будьте уважні до умов проведення специфічних реакцій.

Контрольні запитання

1. У чому полягає відмінність теорії кислот і основ Арреніуса та теорії кислот і основ Бренстеда-Лоурі?
2. Які сполуки називають супряженими кислотами та основами?
3. Які речовини називаються амфолітами?
4. Наведіть приклади взаємодії амфотерних оксидів з водою.
5. Запишіть рівняння реакцій відокремлення йонів Ca^{2+} та Al^{3+} ; сполук AgCl , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, BaSO_4 .

ЗАНЯТТЯ 9. Гідроліз солей.

Четверта група катіонів: контрольний аналіз

Основні питання заняття

1. Гідроліз солей. Типи та механізм гідролізу.
2. Кількісна характеристика гідролізу як хімічної рівноваги.
3. Четверта група катіонів: контрольний аналіз суміші катіонів.

Рекомендації та вимоги

1. Повторіть теоретичний матеріал теми «Гідроліз солей». Зверніть увагу на кількісні характеристики гідролізу як рівноважного процесу та на фактори зміщення гідролітичної рівноваги.
2. Опануйте методику розрахунків ступеня гідролізу, рН розчинів солей.
3. Запишіть та продумайте хід аналізу суміші катіонів четвертої групи:

Задача R₀: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+}

1. Попередня оцінка складу розчину за його зовнішнім станом;
2. Попередні випробування на присутність окремих йонів;

3. pR_0 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+}) + NH_4OH (2M) + H_2O_2 (3%), нагрівати обережно при перемішуванні на водяній бані;
4. P_3 ($Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$) + HCl (2M), на фільтрі;
5. pF_4 (Al^{3+} , Sn^{4+}) + H_2S або Na_2S ;
6. pF_4 (Al^{3+}) + алюмініон або алізарин;
7. pF_3 (CrO_4^{2-} , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) + CH_3COOH (2M), t^0 ;
8. R_7 (CrO_4^{2-} , Zn^{2+}) + Na_2CO_3 , конц.;
9. P_8 ($Zn_2(OH)_2CO_3$) + CH_3COOH (2M) + Na_2S (або реакція з дитізоном);
10. F_8 (CrO_4^{2-}) + HNO_3 (2M) + H_2O_2 .

4. Працюючи над схемою аналізу подумайте над питаннями:

- які попередні висновки за складом можна зробити за зовнішнім виглядом досліджуваного розчину?

- які катіони необхідно відкрити до початку систематичного аналізу?

- що відбувається при нагріванні розчину H_2O_2 ?

- для чого в операції №7 у розчин добавляють ацетатну кислоту?

- реакцію №10 краще виконувати в присутності діетилового етеру, чому?

Контрольні запитання

1. Чому є можливим застосування закону діючих мас до реакцій гідролізу?

2. Що засвідчує величина константи гідролізу?

3. У чому полягають особливості гідролізу солей, що утворені слабкими кислотами та основами?

4. За яких умов можливий повний перебіг реакції гідролізу?

5. Наведіть приклади використання реакцій гідролізу у якісному аналізі.

6. Поясніть, чому збільшується величина рН розчину натрій гідрогенкарбонату при його нагріванні?

ЗАНЯТТЯ 10. Окисно-відновні реакції. П'ята аналітична група катіонів

Основні питання заняття

1. Окисно-відновні реакції, основні поняття, класифікація.
2. Використання окисно-відновних реакцій у якісному аналізі.
3. П'ята аналітична група катіонів: якісні реакції.

Рекомендації та вимоги

1. Повторіть основні поняття теми «Окисно-відновні процеси».
2. Виконайте вправи з підбору стехіометричних коефіцієнтів йонно-електронним методом.
3. Вивчіть та запишіть у формі таблиць рівняння якісних реакцій катіонів п'ятої групи. Зверніть увагу на якісні реакції, які є окисно-відновними та на умови їх виконання.
4. Запишіть та продумайте хід аналізу суміші катіонів п'ятої групи за схемою:

Контрольні запитання

1. Які реакції називаються окисно-відновними? За якими законами вони відбуваються?
2. Наведіть приклади різного типу окисно-відновних реакцій.
3. Як обчислюють еквівалент речовини окисника або відновника?
4. Запишіть рівняння реакцій відокремлення йонів: Cr^{3+} від Fe^{3+} ; Fe^{2+} від Mn^{2+} ; Pb^{2+} від Mg^{2+} .

ЗАНЯТТЯ 11. Кількісна характеристика окисно-відновних реакцій. П'ята група катіонів: кількісний аналіз.

Основні питання заняття

1. Кількісна характеристика окисно-відновних реакцій: окисно-відновний потенціал, електрорушійна сила, константа реакції.
2. Визначення можливості та напрямку перебігу окисно-відновних реакцій.
3. П'ята група катіонів: контрольний аналіз.

Рекомендації та вимоги

1. Вміти виконувати обчислення окисно-відновного потенціалу за рівнянням Нернста та використовувати його величину для оцінки здатності речовини бути окисником або відновником.
2. Порівняльний аналіз величин окисно-відновних потенціалів водневої шкали.
3. Вміти визначати напрям окисно-відновної реакції за величиною електрорушійної сили та константи реакції.
4. Запишіть та продумайте хід аналізу суміші катіонів п'ятої групи за схемою:

Задача R₀: Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Bi³⁺

1. Попередня оцінка складу суміші за її зовнішнім станом;
2. pR₀ (Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Bi³⁺) + NaOH (2M) + H₂O₂ (3%), t⁰;
3. P₂ (Fe(OH)₃, Mn(OH)₂, Mg(OH)₂, Bi(OH)₃) + NH₄Cl (2M) – промивання на фільтрі декілька раз однією порцією;
4. P₃ (Fe(OH)₃, MnO(OH)₂, Bi(OH)₃) + HNO₃ – промивати на фільтрі декілька раз однією порцією;

5. P₄ (MnO(OH)₂) + HCl (2M) – до повного розчинення;
6. F₅ (Mn²⁺) – відкрити реакцією окиснення у кислому середовищі;
7. F₄ (Fe³⁺, Bi³⁺) – відкрити катіони в окремих пробах;
8. F₃ (Mg²⁺) + Na₂HPO₄ (у амонійній суміші) або якісна реакція з магнезоном.

5. Працюючи над схемою аналізу подумайте над питаннями:

- які припущення можна зробити за зовнішнім виглядом розчину?

- чому і для яких йонів необхідно виконати попередні визначення?

- як забарвлені осадки Fe(OH)₃, MnO(OH)₂ ?

- які малорозчинні гідроксиди розчиняються у розчині солей амонію ?

- за яких умов можливе окиснення Mn²⁺ у кислому середовищі ?

- які умови необхідно створити для виявлення Mg²⁺ ?

Контрольні запитання

1. Що таке електрорушійна сила окисно-відновної реакції та як за її величиною встановити напрям реакції?

2. Поясніть, що рівняння Нернста є температурно-концентраційною залежністю окисно-відновного потенціалу.

3. Як зміниться окисно-відновний потенціал розчину, що містить KMnO₄ і MnSO₄ при збільшенні:

- а) концентрації KMnO₄;
- б) концентрації MnSO₄ ;
- в) рН розчину?

4. Користуючись таблицею окисно-відновних потенціалів, запропонуйте реагенти для окиснення: Fe²⁺ до Fe³⁺; Cr³⁺ до CrO₄²⁻.

ЗАНЯТТЯ 12. Реакції комплексоутворення. Шоста аналітична група катіонів

Основні питання заняття

1. Комплексні сполуки: класифікація та будова.
2. Дисоціація комплексних сполук. Константа нестійкості.
3. Використання реакцій комплексоутворення у якісному аналізі.
4. Шоста група катіонів: якісні реакції, контрольний аналіз.

Рекомендації та вимоги

1. Вивчить теоретичний матеріал теми « Комплексні сполуки. Реакції комплексоутворення». Зверніть увагу на кількісні характеристики дисоціації комплексних сполук.

2. Опануйте методику розрахунків з використанням константи нестійкості, ступеня розпаду комплексних йонів.

3. Зверніть увагу на особливість використання комплексних сполук у якісному аналізі: в реакціях якісного визначення, в операціях відокремлення йонів, для маскування йонів.

4. Вивчить та запишіть у формі таблиць рівняння якісних реакцій катіонів шостої групи. Зверніть увагу на можливість виконання реакцій у порівнянні.

5. Запишіть та продумайте хід аналізу суміші катіонів шостої групи дробним методом, використовуючи характерні та специфічні реакції.

6. Укладаючи хід аналізу, подумайте над питаннями:

- які припущення можна зробити за зовнішнім виглядом розчину катіонів шостої групи?

- які катіони та яким чином можуть бути відкриті крапельним методом (на фільтрувальному папері)?

- чому відкриття катіону Cd^{2+} розчином натрій сульфідну або сульфідної кислоти необхідно виконувати в оцтовокислом середовищі ?

- які катіони шостої групи заважають відкриттю Ni^{2+}

диметилгліоксимом? Яким чином вони можуть бути усунуті?

Контрольні запитання

1. У чому полягають особливості будови комплексних сполук?

2. Чому дисоціація комплексних йонів підлягає закону діючих мас?

3. Запишіть рівняння, що встановлює взаємозв'язок константи нестійкості і ступеня розпаду комплексного йону.

4. Наведіть приклади використання реакцій комплексоутворення для розчинення малорозчинних сполук.

5. Чи можуть знаходитись одночасно у розчині суміш йонів:

а) Ag^+ , SO_4^{2-} , Ba^{2+} , Cl^- ; б) Fe^{3+} , Co^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ;

в) Al^{3+} , OH^- , Na^+ , Cl^- ; г) Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , Al^{3+} ?

ЗАНЯТТЯ 13. Контрольний аналіз суміші катіонів другої – шостої аналітичних груп

Основні питання заняття

1. Якісний аналіз суміші катіонів другої – шостої аналітичних груп.

Рекомендації та вимоги

1. Повторіть якісні реакції катіонів шести груп та схеми систематичного і дробного аналізу. Запишіть у лабораторний журнал хід аналізу суміші катіонів 2 – 6 аналітичних груп катіонів (суміш без осаду).

2. Укладаючи хід аналізу, подумайте над питаннями та зверніть увагу на рекомендації до його виконання:

а) які висновки та припущення можна зробити за зовнішнім виглядом розчину, рН середовища?

б) на початку роботи необхідно виконати попередні дослідження розчину і зробити відповідні висновки:

- в окремій пробі подіяти груповим реагентом на катіони

2 аналітичної групи, не допускаючи його надлишку;

- в окремій пробі подіяти груповим реагентом на катіони 3 групи (реакція проводиться при нагріванні у водяній бані, 3-5 хв.);

- окрема проба на дію розчином лугу (обережно); якщо утворюється осад, то слід здійснити випробування надлишком лугу (висновки щодо наявності катіонів 4 і 5 груп);

- окрема проба на дію надлишком розчину амоніаку (висновки щодо наявності катіонів 5 і 6 груп);

- випробування досліджуваного розчину до дії розчином натрій сульфід у нейтральному та слабко кислому середовищі;

- виконайте специфічні реакції (дробним методом) на катіони: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} .

б) після виконання попередніх випробувань, зробіть необхідні висновки та обдумайте хід систематичного аналізу. Операції слід проводити в наступній послідовності:

- відокремлення катіонів другої групи;

- відокремлення катіонів третьої групи;

- при необхідності проведіть концентрування катіонів четвертої-шостої груп. Ця операція виконується таким чином: до розчину, який містить катіони четвертої-шостої груп, прибавляють малими порціями концентрований розчин натрію карбонат до припинення утворення CO_2 . Внаслідок цієї реакції утворюється осад, який складається із карбонатів і основних солей катіонів 4-6 груп. Одержану гетерогенну суміш нагрівають на водяній бані, осад відокремлюють і промивають на фільтрі холодною водою. Потім осад розчиняють в мінімально необхідній кількості розчину H_2SO_4 , 2М;

- надалі аналіз розчину виконується у відповідності з виявленими групами катіонів за відомими схемами систематичного аналізу.

Контрольні запитання

1. Якими якісними реакціями можна виявити катіони K^+ , Fe^{3+} у розчині комплексної сполуки $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

2. Запишіть рівняння реакцій за допомогою яких можна провести розділення катіонів у суміші: Ag^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} .

3. Який катіонний склад може мати розчин суміші катіонів 2–4 аналітичних груп, якщо рН засвідчує нейтральне середовище?

4. Які попередні висновки за якісним складом розчину можна зробити, якщо:

- досліджуваний розчин безбарвний;
- при розбавленні водою розчин мутніє;
- внаслідок дії розчину H_2O_2 у амоніачному середовищі утворюється темно-коричневий осад?

ЗАНЯТТЯ 14. Аналітична класифікація аніонів. Якісні реакції аніонів, контрольний аналіз

Основні запитання заняття

1. Аналітична класифікація аніонів.
2. Якісні реакції аніонів першої, другої, третьої аналітичних груп.
3. Контрольний аналіз суміші катіонів 1-3 аналітичних груп.

Рекомендації та вимоги

1. Вивчіть аналітичні властивості аніонів першої, другої, третьої груп. Складіть таблиці якісних реакцій аніонів трьох груп.

2. Запишіть та обдумайте хід аналізу суміші аніонів трьох груп у такій послідовності.

а) Попередні дослідження:

- визначення реакції розчину суміші аніонів універсальним індикатором;
- встановлення наявності груп аніонів за допомогою групових реагентів;
- виявлення аніонів окисників та відновників.

б) Виявлення окремих аніонів дробним методом:

- використовуючи специфічні реакції та селективно

діючи реагенти дробним методом визначають аніони- SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COOH^- .

При цьому слід мати на увазі те, що деякі аніони заважають виявленню інших. Так, аніон SO_3^{2-} заважає виявленню аніонів CO_3^{2-} ; SiO_3^{2-} – йон заважає виявленню аніонів першої групи; аніон S^{2-} заважає виявленню галогенід -аніонів; аніон SO_3^{2-} також заважає виявленню Br^- , I^- . Тому, слід передбачити і виконати реакції відокремлення певних йонів.

в) Систематичний аналіз суміші за схемою.

Задача R_0 : SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COOH^-

1. $R_0 + \text{NH}_4\text{Cl} (2\text{M}), t^0 \rightarrow$ (осадження SiO_3^{2-});
2. F_1 (I, II, III групи) + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ осадження I групи;
3. F_2 (II, III гр.) + $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ осадження II групи;
4. P_2 (II гр.) + $\text{HNO}_3 \rightarrow$ розчинення осаду (окрім BaSO_4);
5. P_3 (AgCl , AgBr , AgI) + $\text{NH}_3 \rightarrow$ розчинення AgCl ;
6. P_5 (AgBr , AgI) + $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow$ переведення в розчин Br^- , I^- ;
7. F_3 (III гр.) + аналітичні реагенти на окремі аніони.

Контрольні запитання

1. Запишіть рівняння реакцій відокремлення аніонів у розчині: PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- .
2. Як виявити Cl^- у присутності S^{2-} -йону?
3. Які властивості визначають особливості виявлення NO_2^- -йону?
4. Як виявити SO_3^{2-} у присутності SiO_3^{2-} -йону?
5. Які аніони не можуть існувати у кислому середовищі: SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^{2-} ?
6. Які аніони не можуть перебувати одночасно у розчині: SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , Cl^- ?

ЗАНЯТТЯ 15. Аналіз твердої (сухої) речовини

Основні питання заняття

1. Якісний аналіз складу твердої речовини розчинної у воді.

Рекомендації та вимоги

1. Уважно прочитайте та обдумайте хід аналізу твердої речовини, розчинної у воді. Послідовність виконання аналітичних операцій запишіть у лабораторний журнал.

2. Виконайте попередні дослідження твердої (сухої) речовини. Зверніть увагу на особливості розмірів і форми кристалів, забарвлення, запах речовини та зробіть відповідні висновки.

3. Виконайте попередні дослідження розчину речовини. Розчин готують із розрахунку 0,1-0,2 г речовини на 10-15 мл дистильованої води. Для кращого розчинення речовину подрібнюють у фарфоровій ступці.

Зробіть певні припущення за забарвленням розчину та реакцією розчину.

4. Дією групових реагентів встановіть наявність аналітичних груп катіонів.

5. Встановивши аналітичні групи катіонів, виконайте аналіз катіонного складу, керуючись схемами аналізу.

6. Визначивши катіонний склад речовини, зробіть припущення за вмістом у розчині окремих аніонів. Для цього скористайтесь таблицею розчинності солей. Залежно від реакції розчину оцініть можливість вмісту окремих аніонів.

7. За допомогою групових реагентів встановіть наявність аналітичних груп аніонів.

8. Якісними реакціями остаточно доведіть вміст окремих аніонів (аніонний склад).

9. За результатами аналізу зробіть висновки з катіонного та аніонного складу розчину, а також з формульного складу досліджуваної речовини.

Контрольні запитання

1. Яку інформацію про склад речовини може дати візуальне спостереження?

2. Які припущення можна зробити за розчинністю досліджуваного зразка?

3. Які попередні випробування нададуть інформацію про склад розчину?

4. Які висновки можна зробити, якщо розчин досліджуваної речовини має $pH > 7$; $pH < 7$?

НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЕКТ

(Індивідуальне навчально-дослідне завдання)

Складіть опис виконання якісного аналізу та схему аналізу суміші йонів:

№ варіанта	Присутні катіони	Присутні аніони
1	NH_4^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+}	NO_3^- , Cl^-
2	K^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}	Cl^- , NO_3^-
3	K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}	CH_3COO^- , NO_3^-
4	NH_4^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}	Cl^- , SO_4^{2-}
6	Na^+ , NH_4^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}	SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-
7	Na^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	NO_3^- , Cl^-
8	NH_4^+ , K^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}	NO_3^- , SO_4^{2-}
9	K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	NO_3^-
10	Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	SO_4^{2-}
11	NH_4^+ , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	CH_3COO^- , NO_3^-
12	K^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	CH_3COO^- , NO_3^-
13	NH_4^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	CH_3COO^- , NO_3^-
14	Na^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}	Cl^- , Br^- , I^-
15	Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+}	Cl^- , NO_3^-
16	NH_4^+ , Na^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-
17	NH_4^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	NO_3^-
18	Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+}	SO_4^{2-} , Cl^-
19	Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	CH_3COO^- , NO_3^-
20	NH_4^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}	NO_3^- , SO_4^{2-}
21	Pb^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	Cl^-
22	Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	Cl^-
23	Pb^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	NO_3^-
24	Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	NO_3^-
25	Pb^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	NO_3^- , CO_3^{2-}
26	Pb^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	NO_3^- , CO_3^{2-}
27	NH_4^+ , Na^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	Cl^- , I^-
28	NH_4^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	Cl^- , I^-
29	NH_4^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	NO_3^- , CO_3^{2-}
30	Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}	SO_4^{2-}
31	Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}	CO_3^{2-}
32	Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}	Cl^-
33	Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}	CH_3COO^- , I^-
34	Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}	CH_3COO^- , NO_3^-
35	NH_4^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	Cl^-
36	Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	SO_4^{2-}
37	Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	NO_3^-
38	Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	Cl^- , NO_3^-

В роботі потрібно дати відповіді на питання:

1. Які хімічні реакції можуть відбуватися у дослідній суміші?
2. Як буде виглядати суміш? Дайте характеристику за зовнішнім станом.
3. Які в дійсності йони будуть в суміші, які сполуки утворюють осад?
4. Як потрібно проводити аналіз, враховуючи, що ви не знаєте складу суміші?
5. Які реакції при цьому будуть відбуватися?
6. Які зовнішні ефекти будуть спостерігатися?
7. Як довести присутність йонів, що повинні бути в суміші і відсутність всіх інших?

ДОДАТКИ

Зразок

Таблиця 1. Протокол аналізу суміші катіонів
2-3 аналітичних груп

№ операції	Об'єкт аналізу	Реактив, операція	Результат	Висновок	Передбачуваний склад	
					осаду	розчину
1.	pR ₀	HCl, 2M	P білий	є 2 гр.	AgCl, PbCl ₂	3
2.	P ₁	H ₂ O, t ⁰	pP ₁ →F	є Pb ²⁺ ?	AgCl, PbCl ₂	Pb ²⁺
3.	pF ₂	KI, 2M	P жовт.	[є Pb ²⁺]	PbI ₂	–
4.	pF ₂	K ₂ CrO ₄	P жовт.	[є Pb ²⁺]	PbCrO ₄	–
5.	P ₂	NH ₃ , 4M	P ₂ →F	є Ag ⁺ ?	–	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺
6.	pF ₅	KI, 2M	P жовт.	[є Ag ⁺]	AgI	–
7.	pF ₅	HNO ₃ , 2M	P білий	[є Ag ⁺]	AgCl	–
8.	F ₁	K ₂ CrO ₄ , CH ₃ COOH	P жовтий	є Ba ²⁺ ?	BaCrO ₄ , PbCrO ₄	–
9.	P ₈	NaOH, 4M	P жовтий pP ₈ →F	[є Ba ²⁺]	BaCrO ₄	PbO ₂ ²⁻
10.	P ₉	полум'я	Жовто-зелений	[є Ba ²⁺]	–	–
11.	F ₉	H ₂ SO ₄ , 2M	P білий	[є Pb ²⁺]	PbSO ₄	–
12.	pF ₈	гіпсова вода, t ⁰	P білий	[є Sr ²⁺]	SrSO ₄	Ca ²⁺
13.	pF ₈	(NH ₄) ₂ SO ₄	P білий	[є Sr ²⁺]	SrSO ₄	Ca ²⁺
14.	F ₁₃	Спирт	P білий	[є Ca ²⁺]	CaSO ₄	–

Висновки:

Дата:

Підпис викладача:

Таблиця 2. Аналітичні реактиви та їх склад

Назва	Хімічна формула	Молярна маса	Густина г/см ³	Молярна конц. моль-екв. л	Склад маса(об'єм) в г(мл) на 1 л розчину
Кислоти					
Нітратна	HNO ₃	63,0	1,4	2	145,0 мл
Сульфатна	H ₂ SO ₄	98,0	1,84	2	56,0 мл
Оцтова	CH ₃ COOH	60,0	1,05	2	120,0 мл
Хлоридна	HCl	36,5	1,19	2	162,0 мл
Основи					
Амоній гідроксид	NH ₄ OH	35,0	0,91	2	138,0 мл
Калій гідроксид	KOH	56,0	-	2	112,0 г
Натрій гідроксид	NaOH	40,0	-	2 6	80,0 г 250,0 г
Солі					
Алюміній нітрат	Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	375,0		0,5	62,5 г
Алюміній сульфат	Al ₂ (SO ₄) ₃	342,0		0,5	28,5 г
Алюміній хлорид	AlCl ₃ 6H ₂ O	241,5		0,5	40,2 г
Амоній нітрат	NH ₄ NO ₃	80,0		0,5	40,0 г
Амоній хлорид	NH ₄ Cl	53,5		0,5	26,25 г
Амоній тіоціанат	NH ₄ SCN	76,0		0,5	38,0 г
Амоній оксалат	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 4 H ₂ O	142,0		0,5	35,0 г розчинити у 100 мл води і розбавити розчин до 1 л
Амоній сульфат	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,0		2	132,0 г
Аргентум нітрат	AgNO ₃	169,9		0,1	17,1 г розчинити в 1 л води, додати 3 краплі нітратної кислоти (зберігати у посуді темного скла)

Барій нітрат	$Ba(NO_3)_2$	261,0		0,5	62,5 г
Барій хлорид	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244,0		0,5	62,1 г
Бісмут нітрат	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485,0		0,5	80,8 г розчинити у розбавленому розчині нітратної кислоти і розбавити водою до 1л
Бісмут хлорид	$BiCl_3$	315,0		-	52,5 г розчинити у розбавленому розчині HCl і розбавити водою до 1л
Кадмій нітрат	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	308,5		0,5	77,1 г
Калій йодид	KI	166,0		0,5	83,0 г
Калій нітрат	KNO_3	101,0		0,5	50,5 г
Калій нітрит	KNO_2	85,0		0,5	42,5 г
Калій карбонат	K_2CO_3	138,0		0,5	34,5 г
Калій сульфат	K_2SO_4	174,0		0,5	43,5 г
Калій хлорид	KCl	74,5		0,5	37,25 г
Калій дихромат	$K_2Cr_2O_7$	294,0		0,5	74,0 г
Калій хромат	K_2CrO_4	194,0		0,5	48,5 г
Калій тіоціанат	KSCN	97,0		0,5	48,5 г
Кальцій нітрат	$Ca(NO_3)_2$	164,0		0,5	41,0 г
Кальцій сульфат	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172,0		-	насичений розчин при 20°С
Кальцій хлорид	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	219,0		0,5	54,8 г
Кобальт нітрат	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,0		0,5	72,8 г

Кобальт хлорид	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	238,0		0,5	59,5 г
Купрум(II) нітрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	242,0		0,5	62,5 г
Купрум(II) сульфат	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	250,0		0,5	62,5 г
Магній хлорид	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203,0		0,5	50,8 г
Манган(II) нітрат	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	287,0		0,5	71,7 г
Манган(II) сульфат	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	223,1		0,5	55,8 г
Натрій гідроген-тартрат	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	172,0		1,0	172,1 г
Натрій карбонат	Na_2CO_3	106,0		0,5	26,5 г
Натрій карбонат	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286,0		0,5	71,5 г
Натрій нітрат	NaNO_3	85,0		0,5	42,5 г
Натрій нітрит	NaNO_2	69,0		0,5	34,5 г
Натрій сульфат	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,2		0,5	85,6 г
Натрій сульфат	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	252,0		0,5	78,04 г
Натрій тіосульфат	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,2		0,5	62,0 г
Натрій хлорид	NaCl	58,5		0,5	29,2 г
Нікол(II) нітрат	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,8		0,5	72,7 г
Нікол(II) сульфат	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281,0		0,5	70,2 г
Плюмбум ацетат	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379,3		0,5	94,7 г солі розчинити у розбавленій оцтовій кислоті і довести розчин дистильованою водою до 1 л

Плюмбум нітрат	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331,2		0,5	82,8 г солі розчинити у 200 мл розбавленої нітратної кислоти і довести розчин дисти-льованою водою до 1 л
Стронцій нітрат	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,6		0,5	52,9 г
Стронцій хлорид	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,6		0,5	66,7 г
Хром(III) сульфат	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	716,5		0,5	59,7 г
Хром(III) хлорид	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,0		0,5	44,4 г
Цинк нітрат	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	297,5		0,5	74,4 г
Цинк сульфат	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,6		0,5	71,9 г
Цинк хлорид	ZnCl_2	136,0		0,5	34,0 г

Таблиця 3. Спеціальні аналітичні реактиви

Назва	Формула	Приготування
Алізарин червоний	$C_{14}H_7O_2OH$	0,1 г алізарину розчинити у 100 мл дистильованої води
Алюмініон	$C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$	0,1 г алюмініону розчинити у 100 мл дистильованої води
Амонію молібдат (молібденова рідина)	$(NH_4)_2MoO_4$	70,0 г амоній молібдату розчинити у суміші 55,0 мл 25%-ного розчину амоніаку і 250 мл дистильованої води. Одержаний розчин влити в суміш 270 мл нітратної кислоти (= 1,2) і 400 мл води. Розчин відстояти 48 год. і злити у реактивну склянку.
Бромна вода	Br_2	1 мл бром у розчинити у 100 мл дистильованої води
Гідроген пероксид	H_2O_2	10 мл 30%-ного розчину H_2O_2 розбавити дистильованою водою до 100 мл
Диметилглюксим (реактив Чугаєва)	$C_4H_8N_2O_2$	1,0 г диметилглюксиму розчинити у 100 мл етанолу або у 100 мл розчину амоніаку
Дитизон	$SC(N_2HC_6H_5)_2$	0,01 г дитизону розчинити у 100 мл CCl_4 . Розчин зберігати у склянці темного скла.
Дифеніламін	$(C_6H_5)_2NH$	1,0 г дифеніламіну розчинити у 100 мл концентрованої сульфатної кислоти
Дифенілкарбазид	$(N_2H_2C_6H_5)_2CO$	1,0 г дифенілкарбазиду розчинити у 100 мл етанолу
Йодна вода	I_2	1,3 г йоду і 3,0 г KI розчинити у 100 мл дистильованої води. Одержаний розчин довести водою до 1 л.
Калій дигідрогенантімонат	KH_2SbO_2	22,0 г солі розчинити при нагріванні в 1 л дистильованої води. Кип'ятити 5 хв., після охолодження додати 35 мл 6 н. розчину КОН. Відстояти 24 год. і відфільтрувати.
Крохмалю розчин		1,0 г крохмалю змішати з 5 мл холодної води. Одержану однорідну суміш поступово при влити у 100 мл гарячої води і при перемішуванні закип'ятити

Магnezіальна суміш	$Mg(NO_3)_2$, NH_4NO_3 , NH_4OH	130 г $Mg(NO_3)_2$ і 240 г NH_4NO_3 розчинити у воді і додати 100 мл 2 н. розчину амоніаку. Одержаний розчин довести водою до 1 л.
Магnezон I	$NO_2C_6H_5N_2C_6H_4(OH)_2$	0,025 г <i>n</i> – нітробензолазорезорцина розчинити в 100 мл 1 н. розчину натрій гідроксиду
Натрій гексанітрокобальту (III)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	40 г $Na_3[Co(NO_2)_6]$ розчинити у 100 мл дистильованої води. Або, 21,0 г $NaNO_2$ і 29,0 г $Co(NO_3)_2$ розчинити в 50 мл дистильованої води. До розчину додати 1 мл концентрованої оцтової кислоти, відстояти 48 год, відфільтрувати і довести водою до 100 мл
α -Нафтиламін	$C_{10}H_7NH_2$	0,3 г α -Нафтиламіну кип'ятити у 20 мл дистильованої води. До безбарвного розчину додати 150 мл 2 н. розчину оцтової кислоти
Реактив Несслера	$K_2[HgI_4]$, NaOH	8,0 г KI і 11,5 г HgI_2 розчинити у 50 мл дистильованої води. До розчину додати 50 мл 6н. розчину NaOH, дати відстоятись і розчин над осадом злити у склянку з притертою пробкою.
Реактив Фаургольта	$AgNO_3$, KNO_3 , NH_4OH	1,7 г $AgNO_3$ і 25,0 г KNO_3 розчинити у дистильованій воді, додати 17,0 мл 25%-ного розчину амоніаку і довести розчин водою до 1 л
Розчин KBr у сульфатній кислоті	KBr, H_2SO_4	25,0 г KBr розчинити при нагріванні у 50 мл дистильованої води. Розчин охолодити і додати обережно, краплями 25 мл H_2SO_4 конц. Розчину дати охолонути і злити у склянку темного скла. Якщо розчин при зберіганні жовтіє, додають K_2SO_3 .

Сульфанілова кислота	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	0,5 г сульфанілової кислоти розчинити у 150 мл 2 н. розчину оцтової кислоти
Фенолфталеїн	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	0,1 г фенолфталеїну розчинити у 100 мл етилового спирту
Фуксин	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$	0,1 г фуксину розчинити у 100 мл дистильованої води

Таблиця 4. Розчинність солей у воді
($t = 20^\circ \text{C}$), г/100 г води

Іон	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	Cl^-	Br^-	I^-
Na^+	88	19	22	12	36	91	179
K^+	32	11	121	23	34	66	144
NH_4^+	188	75	100	20	37	74	172
Mg^{2+}	71	36	02	–	54	102	148
Ca^{2+}	127	02	002	001	75	142	204
Ba^{2+}	9	0003	002	–	36	104	170
Cu^{2+}	122	21	–	–	77	122	–
Ag^+	218	008	0003	–	00002	0001	$3 \cdot 10^{-7}$
Zn^{2+}	118	54	0,02	–	367	447	432
Pb^{2+}	52	0004	00001	–	1	09	007
Fe^{3+}	–	27	–	–	62	–	–
Al^{3+}	75	36	–	–	46	–	–

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Більченко М.М. Аналітична хімія. Лекційний курс. – Суми: СумДПУ, 2002. – 110 с.
2. Васильєв В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. – М.: Высшая школа. 1989.
3. Жаровський В.А., Пилипенко А.Т. Аналітична хімія. Київ: Наукова думка, 1980. –652 с.
4. Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1979. – 480 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. – 447 с.
6. Основы аналитической химии. В 2 ч./ Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000. – Ч.1. – 351 с.; Ч.2. – 494 с.
7. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Активність йонів** 118
Алізарин 51, 146
Алюміній, якісні реакції 50
Амоніак 48, 51, 69
Амоній катіон, якісні реакції 21, 24
Амфотерні гідроксиди 47
Аналіз
 - аніонів 36, 83, 88, 91, 103
 - дробний 6, 15
 - катіонів 17, 23, 30, 39, 48, 56
 - мокрий спосіб 15
 - систематичний 6, 15
 - сухий спосіб 15
 - фізико-хімічні методи 6
 - хімічні методи 6
 - якісний 6, 15**Аналіз сухої речовини** 103
Аналітичні реакції 6, 13
 - якісні 6, 9, 13
 - специфічні 13
 - селективні 13
 - чутливість реакції 14**Аніони** 57
 - аналіз суміші 56, 67, 76
 - відновники 19, 59, 63
 - друга група 71
 - класифікація 17, 20, 83
 - окисники 19, 61, 72
 - перша група 19, 27, 116
 - третя група 75**Ацетат-аніон** 84, 97
- Барій реакції** 37
Бісмут-катіон, якісні реакції 66
Буферні розчини 121
- Відкриваний мінімум** 14
Вода гіпсова 39
Водневий показник (рН) 40
- Гідроген пероксид** 54, 64
Гідроксидний показник (рОН) 40
Гідроліз 47, 66, 127
Гранична концентрація 14
Група аналітична 17
- Диметилгліоксим** 60, 74, 146
Дисоціація 117
Дитизон 31, 50
Дифеніламін 84, 146
Дробний аналіз 6
- Задача аналітична** 119
- Йодид-іон** 91
- Кадмій, якісні реакції** 69
Калій, якісні реакції 21
Кальцій, якісні реакції 40
Карбонат, якісні реакції 86
Крапельний аналіз 15
Класифікація аніонів 67
Класифікація катіонів 17
 - кислотно-лужна 19

- амоніачно-фосфатна 18
- сульфідна 17
- Кобальт, якісні реакції 72
- Комплексоутворення реакції 69
- Купрум, якісні реакції 70

- Лабораторні роботи 8
- Лабораторія хімічна 11

- Магnezіальна суміш** 65, 147
- Магній, якісні реакції 64
- Магнетон 65
- Манган, якісні реакції 62
- Методи аналізу 6
- Молібденова рідина 146

- Натрій**, якісні реакції 23
- Неслера реактив 25, 147
- Нікол, якісні реакції 74
- Нітрат-іон, якісні реакції 93
- Нітрит-іон, якісні реакції 95

- Окисники-аніони** 75, 76
- Осади 28, 36, 37

- Плюмбум-катіон**, якісні реакції 31
- Правила виконання лабораторних робіт 8
- Правила техніки безпеки 11

- Реагенти (реактиви)** 14, 142, 146
- Реакції аналітичні 13
- Розчинність 28, 148

- Селективні реакції** 14
- Силікат-іон, якісні реакції 88
- Систематичний аналіз 6
- Специфічні реакції 13
- Станум-катіони 55, 56
- Стронцій, якісні реакції 39
- Сульфат-іон, якісні реакції 84
- Сульфід-аніон, якісні реакції 92

- Тенарова синь** 52
- Турнбулева синь 60

- Фосфат-іон**, якісні реакції 87
- Ферум-катіони 59, 61

- Хлорна вода** 91
- Хлорид-іон, якісні реакції 89
- Хром, якісні реакції 53
- Хромат-іон 54

- Цинк** 48

- Чутливість реакції** 14

Навчальне видання

БІЛЬЧЕНКО Михайло Миколайович

Лабораторний практикум з аналітичної хімії
Якісний аналіз

Суми: Вид-во СумДПУ, 2010 р.
Свідоцтво ДК № 231 від 02.11.2000 р.

Відповідальна за випуск *А.А. Сбруєва*
Комп'ютерний набір *М.М. Більченко*
Комп'ютерна верстка *І.Є. Трифонова*

Здано в набір 02.06.10. Підписано до друку 05.05.10.
Формат 60x84x16. Гарн. Times. Друк. ризогр. Папір офсет.
Умовн. друк. арк. 7,0. Обл.-вид. арк. 6,8. Тираж 300. Вид. № 84.

Видавництво СумДПУ ім. А.С. Макаренка
40002, м. Суми, вул. Роменська, 87

Виготовлено у видавництві
СумДПУ ім. А.С. Макаренка