

Камчатский государственный технический университет

Кафедра биологии и химии

УДК 24.4

ББК 543

Б43

Рецензент:

*А.С. Латкин,*

доктор технических наук, профессор

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

***Часть 2***

*Сборник методических указаний  
к лабораторным работам для студентов  
технических специальностей*

**Белова Т.П., Саушкина Л.Н.**

Б43 Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Качественный анализ. Ч. 2. – Петр.-Камч.: КамчатГТУ, 2002. – 40 с.

Сборник методических указаний по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» разработан в соответствии с государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования «Требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускника». Данный сборник предназначен для студентов технических специальностей.

Сборник методических указаний рассмотрен и одобрен на заседании кафедры биологии и химии 24 июня 2002 г., протокол № 10.

© КамчатГТУ, 2002

© Авторы, 2002

Петропавловск-Камчатский 2002

Лабораторный практикум по качественному химическому полумикроанализу согласно кислотно-основной классификации катионов и анионов можно разделить на три раздела: анализ катионов I-III аналитических групп; анализ катионов IV-VI аналитических групп; анализ анионов I-III аналитических групп.

Каждый раздел включает в себя выполнение контрольной задачи по определению катионов либо анионов в смеси неизвестного состава, что обеспечивает закрепление изученного материала.

В настоящий сборник включены методические указания по 6 лабораторным работам курса качественного химического полумикроанализа. Выполнение каждой работы рассчитано на 4 часа учебных занятий, в течение которых студенты выполняют работу, оформляют результаты своих наблюдений в виде отчета и сдают его преподавателю.

При изучении второй части курса аналитической химии и физико-химических методов анализа основной целью является овладение навыками проведения сложных аналитических опытов, связанных с открытием катионов в присутствии мешающих веществ на основе применения способа маскировки. Овладение приемами проведения дробного и систематического методов анализа.

В ходе выполнения лабораторных работ по аналитической химии и физико-химических методов анализа перед студентами ставятся следующие задачи:

овладеть навыками проведения сложного химического анализа;

закрепить навыки в написании полных и сокращенных ионных уравнений химических реакций;

научиться составлять окислительно-восстановительные уравнения методом полуреакций;

освоить расчеты pH растворов сильных и слабых кислот и оснований, а также pH гидролизующихся солей.

**ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ****1. Цель работы**

Изучить общие и частные реакции катионов четвертой группы, провести систематический ход анализа катионов.

**2. Задание**

2.1. Изучить общие реакции катионов. Исследовать полученные осадки на растворимость в кислотах и избытке щелочи.

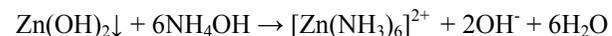
2.2. Провести частные реакции катионов.

2.3. Провести систематический ход анализа смеси катионов 4 – ой аналитической группы.

2.4. Написать отчет.

**3. Теоретическая часть**

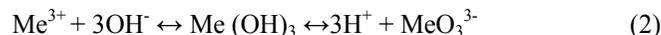
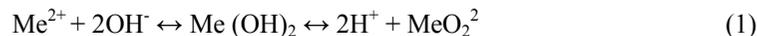
К катионам четвертой аналитической группы относятся  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ . Групповым реагентом на катионы четвертой группы являются едкие щелочи, добавленные в эквивалентном количестве. Осадки гидроксидов катионов четвертой группы растворимы в избытке реагента. Гидроксиды катионов четвертой аналитической группы амфотерны, поэтому они растворяются и в кислотах. Аммиак осаждает катионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  в виде гидроокисей в присутствии солей аммония. В этих условиях гидроксид цинка растворяется вследствие образования  $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$  или  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  по уравнению:



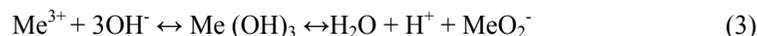
Катионы алюминия и цинка имеют в растворах постоянную степень окисления, остальные катионы – переменную и, в зависимости от степени окисления проявляют свойства окислителей и восстановителей. Так как гидроксиды катионов четвертой группы являются слабыми основаниями, их соли с сильными кислотами подвергаются гидролизу, pH растворов этих солей  $< 7$ . В присутствии избытка щелочей катионы четвертой группы образуют анионы соответствующих кислот.

Катионы  $\text{Cr}^{3+}$  окрашены в зеленый или фиолетовый цвет, остальные катионы четвертой группы бесцветны.

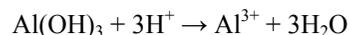
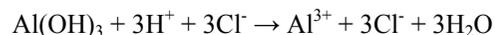
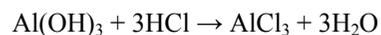
Так как гидроксиды катионов четвертой группы амфотерны, в растворах они могут диссоциировать и по типу оснований и по типу кислоты:



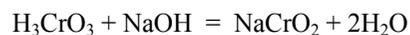
Гидроксиды, образованные катионами со степенью окисления +3, диссоциируют более сложно. Это связано с тем, что гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_3$  хорошо отщепляют молекулу воды.



В соответствии с принципом Ле Шателье при действии кислоты диссоциация гидроокисей по кислотному типу подавляется. Кислота связывает ионы  $\text{OH}^-$  в практически недиссоциированные молекулы воды.

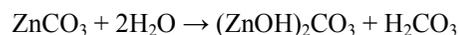
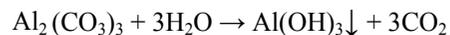


Сильные щелочи подавляют диссоциацию гидроксидов четвертой группы по типу основания. Они связывают ионы  $\text{H}^+$  в  $\text{H}_2\text{O}$



Образующиеся при этом хромиты и алюминаты устойчивы только в присутствии избытка щелочи.

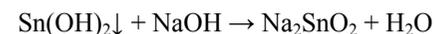
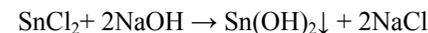
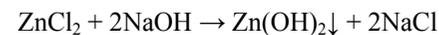
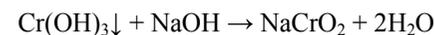
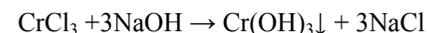
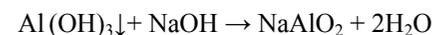
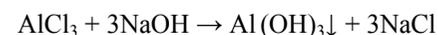
Большинство солей катионов четвертой группы подвергаются гидролизу. Например:



#### 4. Порядок выполнения работы

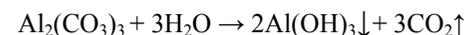
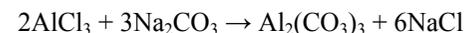
##### 4.1. Общие реакции катионов четвёртой группы

4.1.1. Изучите действие едких щелочей на катионы четвертой группы. Едкие щелочи со всеми катионами четвертой группы (исключая мышьяк) образуют гидроокиси, растворяющиеся в избытке реагента:



ОПЫТ №1. Возьмите четыре пробирки и внесите в каждую по 4 капли раствора соответствующей соли ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ), добавьте по 4 капли гидроксида натрия, перемешивайте стеклянной палочкой, отметьте образование и цвет осадков. Затем в каждую пробирку добавьте 6 – 7 капель раствора едкой щелочи, перемешайте стеклянной палочкой и сделайте вывод о растворимости осадков в избытке реактива. Пробирки, содержащие алюминат натрия и хромит натрия нагрейте. При нагревании снова выпадает гидроксид хрома в виде серо-зеленой массы. А осадок гидроксида алюминия растворяется в избытке щелочи, но при нагревании осадка не образуется.

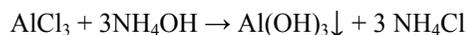
4.1.2. Действие растворимых карбонатов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) на катионы четвертой группы. Растворимые карбонаты осаждают катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  - в виде соответствующих гидроксидов, катионы  $\text{Zn}^{2+}$  - в виде основной соли.



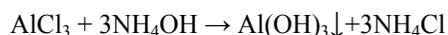
ОПЫТ №2. Возьмите четыре пробирки, в каждую внесите по 4–5 капель соответствующей соли ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ) и добавьте столько же карбоната натрия. Перемешайте стеклянной палочкой, отметьте образование и цвет осадков. Напишите уравнения реакций.

##### 4.2. Частные реакции катионов $\text{Al}^{3+}$

4.2.1. Раствор аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) осаждает катион  $\text{Al}^{3+}$  в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который несколько растворяется в избытке реагента, однако при избытке гидроксида аммония образуется буферная смесь, которая препятствует увеличению pH и полного растворения осадка не наблюдается.



Гидроокись алюминия не растворяется в растворах солей аммония. Если алюминий находится в растворе в виде алюмината, то для осаждения его аммиаком необходимо разрушить алюминат, действуя какой-нибудь минеральной кислотой:



ОПЫТ №3. В пробирку вносим 4 – 5 капель  $\text{AlCl}_3$  и столько же капель  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Перемешиваем палочкой. Делаем вывод о цвете осадка. Во вторую пробирку вносим 3 – 4 капли  $\text{AlCl}_3$ , добавляем 5 – 6 капель  $\text{NaOH}$ , 3 – 4 капли  $\text{HCl}$  и затем 3 – 4 капли  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

4.2.2. Ализарин (1, 2 – Диоксиантрахинон  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{OH}$ ) и некоторые его производные образуют в аммиачной среде с катионом  $\text{Al}^{3+}$  трудно-растворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком. Реакцию выполняют капельным методом.

ОПЫТ №4. На полоску фильтровальной бумаги нанесите 1 – 2 капли раствора хлорида алюминия, затем подержите 1 – 2 мин. над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Катион  $\text{Al}^{3+}$  осаждается в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . На полученное влажное пятно поместите каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака. Появление красно-фиолетового окрашивания говорит об образовании ализарината аммония. Для разрушения маскирующей окраски осторожно подсушите бумажку над пламенем горелки, окраска становится бледно-желтой, а пятно ализаринового лака приобретает розово-красный цвет.

Присутствие катионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в анализируемом растворе мешает открытию катиона  $\text{Al}^{3+}$  таким способом, поэтому определение катиона  $\text{Al}^{3+}$  в этом случае проводят так: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора ферроцианида калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Для этого прикасаются к бумаге кончиком капилляра, в котором капиллярными силами удерживается немного исследуемого раствора, и держат капилляр несколько секунд, если в растворе присутствуют мешающие катионы, то в центре пятна появляется осадок малорастворимых гексацианоферратов(II). Чтобы вымыть из него адсорбированные ионы алюминия, таким же путем наносят на осадок каплю воды. Теперь катион  $\text{Al}^{3+}$  находится в периферической части. Это пятно выдерживают под парами аммиака, который осаждает катион  $\text{Al}^{3+}$  в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Пятно по периферии обводят капилляром с раствором ализарина и снова обрабатывают газообразным аммиаком. При этом не должно оставаться желтого окрашивания, свойственного ализарину в кислой среде. После вы-

сушивания горячим воздухом (над пламенем горелки), внешняя часть кольца окрашивается в оранжево-красный цвет.

4.2.3. Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты) дает с катионом  $\text{Al}^{3+}$  внутрикомплексную соль, имеющую красную окраску.

ОПЫТ №5. Возьмите 4 – 5 капель  $\text{AlCl}_3$ , поместите в пробирку, добавьте 2 – 3 капли 2н раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 4 – 5 капель раствора алюминона. Пробирку со смесью нагрейте на водяной бане, перемешайте, добавьте раствор аммиака до щелочной реакции, а затем 3 – 4 капли 2н раствора карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Наблюдается выпадение красного осадка или появление красной окраски. Реакция очень чувствительна. Следует иметь в виду, что кроме алюминия лаки красного цвета с алюминоном образуют  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . В отличие от алюминиевого лака, лак, образованный хромом разрушается под действием аммиака, а образованный кальцием под действием карбоната аммония. Ион железа должен быть полностью отделен.

#### 4.2.4. Реакция на катион $\text{Al}^{3+}$ сухим путем

Твердые соединения алюминия и очень разбавленный раствор нитрата кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  после прокаливания окрашиваются в синий цвет вследствие образования алюмината кобальта  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , имеющий синий цвет, называемый тенаровой синью:

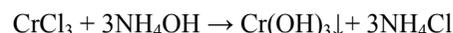


ОПЫТ № 6. Для выполнения реакции немного сухой соли алюминия помещают в ушко нихромовой проволоки, смачивают 1-2 каплями раствора соли кобальта (0,05н) и прокаливают в пламени газовой горелки. Если присутствует катион алюминия, перл имеет темно-синюю окраску. Проведению этой реакции мешают катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### 4.3. Реакции катиона $\text{Cr}^{3+}$

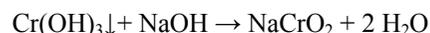
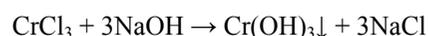
Хром образует два ряда устойчивых солей: соли оксида хрома (III) и соли хромовой и двуххромовой кислоты. Оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерный характер, он образует соли не только с кислотами, но и с основаниями ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{KCrO}_2$ ). Растворы солей, содержащие катион  $\text{Cr}^{3+}$ , имеют зеленую или фиолетовую окраску. Оксид хрома  $\text{CrO}_3$  является кислотным оксидом. Ему соответствуют хромовая  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и двуххромовая  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кислоты. Растворы, содержащие хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$ , имеют желтую окраску, бихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – оранжевую.

4.3.1. Водный раствор аммиака и соли слабых кислот ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и др) образуют с катионом  $\text{Cr}^{3+}$ , осадок гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  серо-зеленого (или серо-фиолетового) цвета:



ОПЫТ №7. В пробирку налейте 3 – 4 капли  $\text{Cr}^{3+}$ , добавьте 10 – 12 капель гидроксида аммония. Перемешайте, сделайте вывод об образующемся осадке.

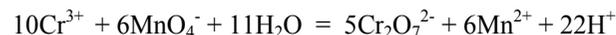
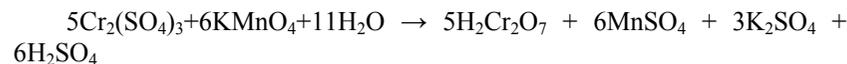
4.3.2. Окисления катиона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CrO}_4^{2-}$  в щелочной среде. Окисление можно проводить перекисью водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  или перекисью натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .



ОПЫТ №8. Налейте в пробирку 3–4 капли раствора соли трехвалентного хрома. Добавьте 2–3 капли раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 4 капли раствора  $\text{NaOH}$ . Содержимое пробирки нагрейте в течение 3–4 минут. В присутствии ионов раствор над осадком окрасится в желтый цвет за счет образования хромат-ионов. Осадок отфильтруйте и к фильтру добавьте раствор  $\text{HNO}_3$  до появления оранжевой окраски. (Почему?) Затем прилейте 6–8 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом и 2–3 капли раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Смесь перемешайте. Появление интенсивно-синей окраски верхнего слоя указывает на образование  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  – надхромовой кислоты.

Условия проведения реакции. Окисление  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{CrO}_4^{2-}$  должно протекать в щелочной среде. Окисление  $\text{CrO}_4^{2-}$  до  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  протекает в кислой среде. Открытие хрома при помощи этой реакции можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп.

4.3.3 Окисление катиона  $\text{Cr}^{3+}$  перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  протекает до аниона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .



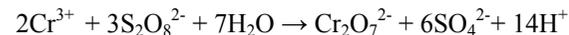
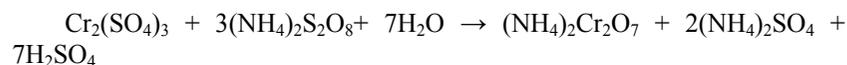
При этой реакции малиновая окраска анионов  $\text{MnO}_4^-$  исчезает, но может появиться бурый осадок гидрата двуокиси марганца  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  или марганцоватистой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ . Выпадение осадка объясняется взаимодействием избытка перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  с образующейся

солью – сульфатом марганца  $\text{MnSO}_4$ . Эта реакция хорошо идет при нагревании:

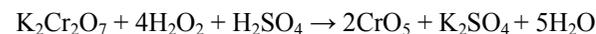


ОПЫТ №9. Налейте в пробирку 4–5 капель раствора сульфата хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (не  $\text{CrCl}_3$ !) 3 – 4 капли раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10 капель 0,1н раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  (избытка реактива брать нельзя!), пробирку со смесью нагрейте на водяной бане несколько минут. Обратите внимание на изменение окраски – малиновый цвет раствора переходит в оранжевый.

4.3.4. Окисление катиона  $\text{Cr}^{3+}$  в кислой среде персульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  протекает до бихромат-иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .



ОПЫТ №10. В пробирку возьмите 5 – 6 капель раствора персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , прибавьте каплю 2н раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и каплю раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  (катализатор), а затем 2–3 капли раствора сульфата хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Хлорид хрома брать нельзя! Пробирку нагрейте на водяной бане. Появление оранжевого окрашивания указывает на образование аниона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Затем раствор охладите и добавьте 2–3 капли перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и смесь изоамилового спирта с эфиром и быстро взболтайте. Верхний слой (смесь эфира с изоамиловым спиртом) окрашивается в синий цвет вследствие образования перекиси хрома  $\text{CrO}_5$  или надхромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ :

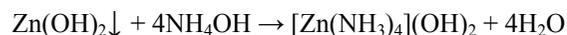
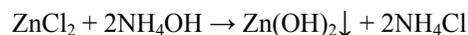


Реакция образования перекиси хрома  $\text{CrO}_5$  очень чувствительная и позволяет открывать катион  $\text{Cr}^{3+}$  в присутствии катионов всех аналитических групп. Перекись хрома  $\text{CrO}_5$  быстро разлагается водой, но устойчива в смеси эфира и изоамилового спирта.

Условия проведения опыта. Реакцию можно проводить только в кислой среде.  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  неустойчива в водных растворах, поэтому реакция проводится в присутствии смеси изоамилового спирта и эфира, в которой она хорошо растворима. Реакция окисления хрома протекает в присутствии катализатора - ионов  $\text{Ag}^+$ .

#### 4.4. Реакции катиона $Zn^{2+}$

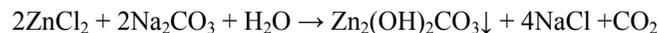
4.4.1. Раствор аммиака дает с катионом  $Zn^{2+}$  белый осадок гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$ , растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения – аммиаката цинка  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$



Гидроксид цинка, обладая сравнительно большой величиной произведения растворимости ( $PP_{Zn(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$ ), растворяется также в хлориде аммония.

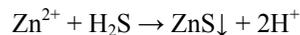
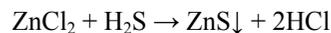
ОПЫТ №11. Возьмите несколько капель хлорида цинка и по каплям прибавляйте раствор аммиака. Запишите свои наблюдения.

4.4.2. Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок основной соли переменного состава, растворимый в кислотах:



ОПЫТ №12. Возьмите пробирку, поместите в нее 4–5 капель хлорида цинка  $ZnCl_2$ . Добавьте 4-5 капель карбоната натрия. Сделайте вывод.

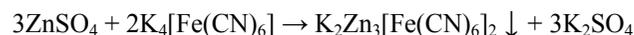
4.4.3. Сероводород  $H_2S$  образует с катионом  $Zn^{2+}$  белый осадок сульфида цинка  $ZnS$ :



ОПЫТ №13. Налейте в пробирку 3 - 4 капли раствора хлорида цинка  $ZnCl_2$ , добавьте 2 - 3 капли раствора ацетата натрия  $CH_3COONa$  и 5-7 капель сероводородной воды (можно взять сульфид натрия). Проверьте pH раствора. При какой величине pH осадок сульфида цинка  $ZnS$  будет растворяться?

Условия проведения опыта. Осаждение можно проводить при pH 3-9. Реакция протекает лучше в уксусно-кислой среде. Присутствие окислителей мешает проведению реакции.

4.4.4. Ферроцианид калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  образует с катионом  $Zn^{2+}$  белый осадок двойной соли:



Эта реакция позволяет отличить катион  $Zn^{2+}$  от катиона  $Al^{3+}$ , который с гексацианоферратом (II) осадка не образует.

4.4.5. Раствор дифенилкарбазона (дитизона) в хлороформе  $CCl_3$  или в четыреххлористом углероде  $CCl_4$  дает с катионом  $Zn^{2+}$  внутрикмплексную соль красного цвета. Эта соль в щелочной среде окрашивает не только хлороформенный слой, но и верхний водный, что позволяет открывать данной реакцией катион  $Zn^{2+}$  в присутствии других катионов.

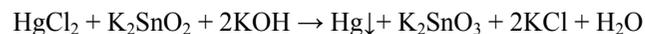
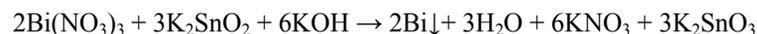
ОПЫТ №14. Налейте в пробирку 2–3 капли анализируемого раствора, добавьте 5 капель 2н раствора едкого натра. Выпавший осадок (если он образуется) отцентрифугуйте. Каплю центрифугата поместите на предметное стекло или в маленькую фарфоровую чашку и обработайте 2–3 каплями раствора дитизона в хлороформе, перемешивайте стеклянной палочкой до тех пор, пока весь растворитель не испарится. При наличии катиона  $Zn^{2+}$  водный раствор приобретает розовую или красную окраску. При отсутствии его может появиться желтая окраска, вызванная образованием дитизоната натрия. Если окрашивание наблюдается только в слое растворителя, то это еще не говорит о присутствии катиона  $Zn^{2+}$ .

#### 4.5. Реакции катионов $Sn^{2+}$ и $Sn^{4+}$

Олово дает два ряда соединений: со степенью окисления +2 и +4. Соединения олова со степенью окисления +2 являются активными восстановителями, легко окисляющиеся до  $Sn^{4+}$ . В нейтральных растворах хлорид олова (II)  $SnCl_2$  гидролизует, давая осадок гидросихлорида олова (II)  $Sn(OH)Cl$ . Гидролиз раствора можно предотвратить, введя избыток кислоты.

4.5.1. Восстановление катионом  $Sn^{2+}$  солей висмута и ртути.

Если к щелочному раствору солей, содержащих катион  $Sn^{2+}$  прилить небольшое количество раствора нитрата висмута  $Bi(NO_3)_3$  или хлорида ртути  $HgCl_2$ , появится черный бархатистый осадок металлического висмута или ртути:



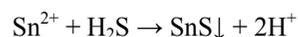
ОПЫТ 15. В пробирку налейте 4 капли раствора, содержащего катион  $Sn^{2+}$ , прибавьте 6–7 капель 2н раствора едкой щелочи. Обратите внимание: осадок должен выпасть, а затем раствориться (почему?). По-

сле этого добавьте в пробирку 1 – 2 капли раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . При наличии в растворе катиона  $\text{Sn}^{2+}$  выпадает черный бархатистый осадок висмута. Проведите подобную реакцию с нитратом ртути. Наблюдения опишите.

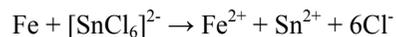
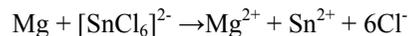
Условия проведения опыта: Реакция протекает в сильно щелочных растворах. Если в анализируемом растворе присутствуют ионы  $\text{Sb}^{\text{III}}$ , то открытие проводят в присутствии анилина.

ОПЫТ №16. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , высушите, нанесите каплю исследуемого раствора и затем одну каплю анилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . При наличии в растворе катиона  $\text{Sn}^{2+}$  на бумаге через некоторое время появится темное пятно. При помощи этой реакции можно открывать ион в присутствии катионов всех аналитических групп.

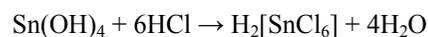
4.5.2. Сероводородная вода в кислых растворах дает с катионом  $\text{Sn}^{2+}$  осадок темно-коричневого цвета сульфида олова  $\text{SnS}$ :



4.5.3. Реакция иона  $\text{Sn}(\text{IV})$  с металлическим магнием. Металлический магний и металлическое железо восстанавливают  $\text{Sn}(\text{IV})$  до  $\text{Sn}(\text{II})$ .



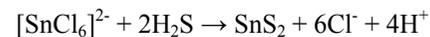
Примечание. Ион  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  образуется в ходе реакции:



ОПЫТ №17. В пробирку налейте 4 - 5 капель раствора  $\text{SnCl}_4$ , добавьте 2 капли концентрированной соляной кислоты и бросьте две стружки металлического магния, нагревайте 3–4 мин. на водяной бане. Полученный раствор проверьте на присутствие катиона двухвалентного олова (опыт № 15).

Условия проведения опыта. При восстановлении  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  магнием реакция должна быть сильно кислой. Магний берется химически чистым. Перед добавлением раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  смесь обрабатывают раствором щелочи до образования  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ .

4.5.4. Сероводород дает с  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  желтый осадок  $\text{SnS}_2$ , растворимый в концентрированной соляной кислоте



#### 4.6. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой группы

Берут 6 - 7 капель исследуемого раствора, добавляют в пробирку 8 капель раствора аммиака и 6 - 7 капель перекиси водорода и затем нагревают 6 – 7 мин. на водяной бане. Осадок гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и гидроксида олова  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  отделяют центрифугированием. Центрифугат отделяют пипеткой и переносят в другую пробирку. Осадок растворяют в 5 - 6 каплях соляной кислоты и из полученного раствора открывают алюминий и олово, разделив раствор на две части. Определение катиона  $\text{Al}^{3+}$  производят ализарином и нитратом кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  открывают с нитратом висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , восстанавлив его до катиона  $\text{Sn}^{2+}$ .

Центрифугат, содержащий анионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  и аммиакат цинка  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , нейтрализуют уксусной кислотой (добавляя кислоту по каплям и помешивая стеклянной палочкой) и нагревают на водяной бане 2 – 5 мин., затем добавляют 5 – 6 капель раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и осаждают цинк в виде основной соли  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ . Осадок отделяют и растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты. В полученном растворе катион  $\text{Zn}^{2+}$  обнаруживают реакцией с дитизином или микрокристаллоскопической реакцией.

Фильтрат после отделения основной соли  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$  содержит хромат-ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , которые открывают одной из качественных реакций.

#### 4.7. Анализ смеси катионов четвертой группы дробным методом

Анализ смеси катионов четвертой группы можно проводить дробным методом. Обычно рекомендуется начинать исследование с определения катиона  $\text{Sn}^{2+}$ , чтобы избежать влияния процесса “старения”.

Определение  $\text{Sn}(\text{II})$  и  $\text{Sn}(\text{IV})$ . Они открываются из отдельной пробы общего раствора реакций с нитратом висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Катион  $\text{Cr}^{3+}$  открывает из отдельной пробы исследуемого раствора окислением перекисью водорода до  $\text{CrO}_5$ . Катион  $\text{Zn}^{2+}$  может быть открыт реакциями с дитизином или сероводородом; а алюминий - ализарином с применением  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  для устранения мешающего влияния катионов или алюминоном. Дробный метод определения служит чаще всего для предварительного исследования раствора на катионы четвертой группы.

Окончательные результаты получают, проверяя наличие тех или иных катионов систематически ходом анализа. Следует иметь в виду, что систематический анализ смеси катионов четвертой аналитической группы осложняется, если катионы цинка и хрома присутствуют одновременно за счет образования нерастворимого цинката хрома.

### 5. Содержание отчета

Отчет должен содержать: Конспект частных реакций катионов четвертой группы. Сводную таблицу реакций катионов четвертой группы. Схему систематического хода анализа катионов четвертой группы. Все реакции необходимо представить в полном, полном ионном и сокращенном ионном виде. Реакции окисления-восстановления должны содержать электронно-ионный баланс.

### 6. Вопросы для самопроверки

6.1. по справочнику Ю.Ю. Лурье подобрать несколько окислителей, которыми можно окислить катионы  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CrO}_4^{2-}$  или в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Напишите уравнения реакций и составьте электронно-ионный баланс.

6.2. Будут ли катионы двухвалентного олова окисляться перманганатом калия? В какой среде эта реакция будет протекать более энергично. Напишите уравнения реакции методом полуреакций.

6.3. Какова будет реакция водных растворов солей, формулы которых  $\text{KI}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? Подтвердите уравнениями реакций.

6.4. Вычислить степень гидролиза 0,1 М раствора ацетата натрия?

## Лабораторная работа №8

### ПЯТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

#### 1. Цель работы

Изучить общие и частные реакции катионов пятой аналитической группы и систематический ход анализа смеси группы гидроксидов, нерастворимых в избытке щелочи.

#### 2. Задание

2.1 Провести реакцию катионов пятой аналитической группы с групповым реагентом.

2.2 Изучить частные реакции катионов пятой группы.

2.3 Провести систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы.

2.4. Оформить отчет.

### 3. Теоретическая часть

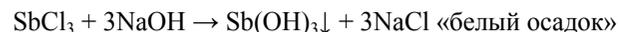
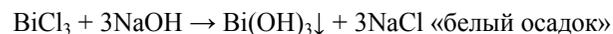
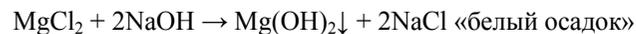
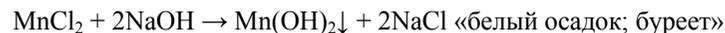
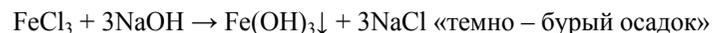
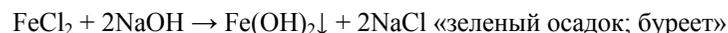
К пятой аналитической группе катионов относятся  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ . Катионы пятой группы в отличие от катионов других аналитических групп при взаимодействии со щелочами образуют осадки гидроксидов, нерастворимые в избытке щелочей и растворе аммиака, но растворимые в кислотах. Эти элементы за исключением висмута и магния имеют переменную степень окисления и обладают способностью комплексообразования.

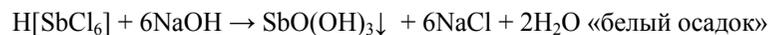
Нитраты, хлориды и сульфаты железа, марганца и магния хорошо растворимы в воде. Соли сурьмы и висмута при растворении в воде легко гидролизуются, образуя основные соли. Карбонаты, фосфаты и гидрофосфаты катионов пятой группы в воде не растворимы. Сероводород осаждает из нейтральных растворов сульфиды всех катионов пятой группы, которые растворимы в растворах соляной кислоты, за исключением сульфидов висмута и сурьмы.

### 4. Порядок выполнения работы

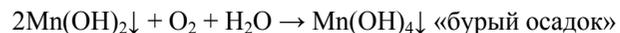
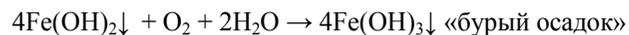
4.1. Действие группового реагента.

Групповым реагентом на катионы пятой аналитической группы являются растворы щелочей, которые осаждают гидроксиды катионов пятой группы:

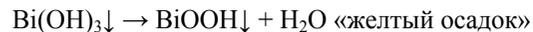




Осадки гидроксидов  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Fe(OH)}_2$  и  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{Mn(OH)}_2$  на воздухе быстро буреют вследствие окисления кислородом воздуха:



Осадок гидроксида висмута  $\text{Bi(OH)}_3$  при нагревании желтеет вследствие образования оксовисмута (висмутила):

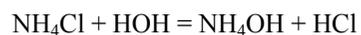


Растворимость гидроксидов различается для разных катионов пятой группы. В воде и щелочах осадки гидроксидов нерастворимы, за исключением свежесозданного гидроксида сурьмы  $\text{Sb(OH)}_3$ , который растворим с образованием комплексного соединения тетрагидроксостибата калия:



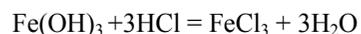
Гидроксид железа  $\text{Fe}^{2+}$  несколько растворим в солях аммония, поэтому водным раствором аммиака осаждается не полностью.

Гидроксид магния растворим в солях аммония вследствие того, что соли аммония при гидролизе образуют сильную кислоту:



Среда раствора становится кислой и гидроксид магния растворяется, так как для начала его осаждения необходимо значение  $\text{pH} > 10,4$ . Кроме того ион аммония связывает гидроксил в малодиссоциированное соединение, вследствие чего нарушается равновесное состояние и осадок  $\text{Mg(OH)}_2$  растворяется.

Все гидроксиды катионов пятой группы растворяются в сильных кислотах с образованием соответствующих солей, например:

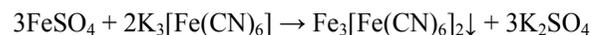


ОПЫТ №1. В пробирку наливают по 5 капель растворов солей  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ , в каждую пробирку добавляют по 5 капель воды и по 5 капель раствора едкого натра и оставляют на несколько минут. Повторяют опыт с раствором аммиака, а так же с раствором аммиака в присутствии солей аммония. Описать результаты наблюдений:

#### 4.2. Частные реакции катиона $\text{Fe}^{2+}$

##### 4.2.1. Реакция с гексацианоферратом(III) калия

Гексацианоферрат(III) калия дает с катионом  $\text{Fe}^{2+}$  синий осадок турбулевой сини:



Осадок не растворяется в кислотах. Течению этой реакции благоприятствует умеренное подкисление раствора. Свободная щелочь вызывает разложение турбулевой сини. Другие катионы пятой группы не мешают определению  $\text{Fe}^{2+}$ .

ОПЫТ №2. В пробирку наливают 2-3 капли раствора сульфата железа (II), добавляют 4-5 капель воды и 2-3 капли гексацианоферрата(III) калия. Обратите внимание на цвет осадка. Проверьте его растворимость в кислотах и щелочах. Опишите свои наблюдения.

##### 4.2.2. Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева)

Диметилглиоксим образует с катионом  $\text{Fe}^{2+}$  внутрикомплексную соль карминово-красного цвета. Так как диметилглиоксим является важнейшим реагентом на катионы никеля, с которым он образует соединение розового цвета, использовать эту реакцию для обнаружения  $\text{Fe}^{2+}$  можно только при доказанном отсутствии  $\text{Ni}^{2+}$ .

ОПЫТ №3. На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора, добавляют каплю реактива Чугаева и каплю раствора аммиака. В присутствии катиона  $\text{Fe}^{2+}$  раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

Реакцию проводят при  $\text{pH} \sim 9$ . обнаружению катионов  $\text{Fe}^{2+}$  мешают катионы марганца и никеля.

#### 4.3. Реакции катиона $\text{Fe}^{3+}$

##### 4.3.1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия

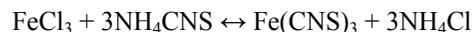
Ферроцианид калия  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$  образует с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  темносиний осадок берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$  реакцию лучше проводить в слабо кислых растворах. Слишком сильное подкисление может привести к растворению осадка.

ОПЫТ №4. В пробирку берут 2-3 капли анализируемого раствора, добавляют 3-4 капли дистиллированной воды, 1-2 капли соляной кислоты и 2 капли раствора ферроцианида калия. В присутствии катионов  $\text{Fe}^{3+}$  образуется синий осадок или окрашивание. Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Другие катионы не

мешают открытию  $\text{Fe}^{3+}$ . Свободные щелочи разлагают берлинскую лазурь.

#### 4.3.2. Реакция с роданидом аммония

Роданид аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$  образует с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  роданид железа кроваво-красного цвета:



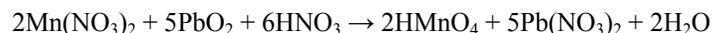
ОПЫТ № 5. В пробирку наливают 2-3 капли анализируемого раствора. Добавляют 4 капли воды и 2 капли раствора роданида аммония (или калия). При наличии катионов  $\text{Fe}^{3+}$  раствор окрашивается в кроваво-красный цвет. Реакцию проводят при  $\text{pH} < 3$ . Для полноты протекания реакции необходимо использовать концентрированные растворы роданидов.

#### 4.4 Реакции катиона $\text{Mn}^{2+}$

##### 4.4.1. Окисление катиона $\text{Mn}^{2+}$ в анион $\text{MnO}_4^-$

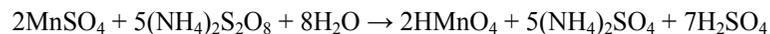
Эта реакция имеет очень большое значение, так как позволяет открывать наличие катиона  $\text{Mn}^{2+}$  в присутствии катионов всех аналитических групп. В качестве окислителей можно использовать диоксид свинца, персульфат аммония и другие окислители, окислительно – восстановительный потенциал которых выше 1,51 в.

##### 4.4.1.1 Окисление диоксидом свинца



ОПЫТ № 6. В пробирку берут немного диоксида свинца, добавляют 5-7 капель азотной кислоты и нагревают. Если окраска раствора малиновая, значит диоксид свинца содержит следы марганца и для опыта не пригоден. Если же окраска отсутствует, прибавляют каплю испытуемого раствора, разбавленного в 10 раз. При наличии катиона марганца раствор окрашивается в малиновый цвет. Большие концентрации раствора соли марганца могут привести к выпадению  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  бурого цвета. Реакция должна проводиться при  $\text{pH} < 2$ . Хлорид марганца брать нельзя (почему?). Анионы – восстановители мешают проведению реакции и должны быть удалены. Нагревание способствует проведению реакции.

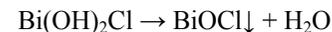
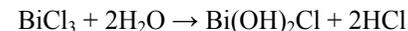
##### 4.4.1.2. Окисление персульфатом аммония



ОПЫТ № 7. В пробирку помещают немного персульфата аммония, прибавляют 8 капель 2н азотной кислоты, 2 капли нитрата серебра и нагревают. В нагретую смесь вносят каплю в 20 раз разбавленного испытуемого раствора и перемешивают. Если окраска слабая, то можно добавить еще испытуемого раствора, если же выпадет бурый осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , опыт повторяют, разбавив испытуемый раствор. Опыт проводится при  $\text{pH} < 2$ . реакция протекает в присутствии катализатора (ионов серебра). Восстановители мешают проведению реакции.

#### 4.5. Реакции катиона $\text{Bi}^{3+}$

##### 4.5.1. Реакция гидролиза

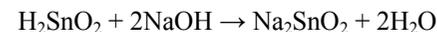


ОПЫТ № 8. В пробирку берут раствор соли висмута и сильно разбавляют водой, при этом выпадает белый осадок хлористого висмутила. Группа  $-\text{Bi}=\text{O}$ , входящая в состав основных солей висмута называется висмутилом. Если используется нитрат висмута, то к раствору необходимо добавить несколько капель хлорида аммония, так как азотнокислый висмутил более растворим, чем хлористый.

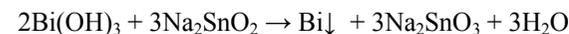
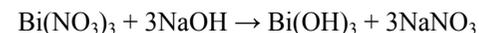
Соли сурьмы мешают проведению реакции.  $\text{BiOCl}$  не растворяется в винной кислоте (в отличие от  $\text{SbOCl}$ ).

##### 4.5.2. Восстановление катиона $\text{Bi}^{3+}$ до металлического висмута

ОПЫТ № 9. В пробирку наливают 3 капли раствора хлорида олова  $\text{SnCl}_2$  и прибавляют избыток гидроксида натрия, чтобы первоначально выпавший осадок растворился:



К полученному щелочному раствору прибавляют 2 капли анализируемого раствора. При наличии катионов  $\text{Bi}^{3+}$  выпадает черный осадок металлического висмута:



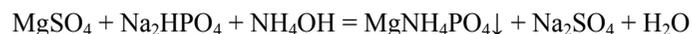
Для проведения опыта берется свежее приготовленный раствор  $\text{SnCl}_2$ . Не следует брать большого избытка щелочи. Проведению опыта

мешают ионы, восстанавливаемые двуххлористым оловом ( $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и др.).

#### 4.6. Реакции катиона $\text{Mg}^{2+}$

##### 4.6.1. Реакция с гидрофосфатом натрия

Гидрофосфат натрия дает с катионом  $\text{Mg}^{2+}$  в присутствии гидроксида и хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  белый кристаллический осадок фосфата магния – аммония:



Хлорид аммония добавляют, чтобы не выпал аморфный осадок гидроксида магния. Выполнять эту реакцию лучше в кислом растворе, постепенно понижая кислотность прибавлением аммиака.

ОПЫТ № 10. В пробирку берут 3-4 капли испытуемого раствора и смешивают с 4-5 каплями 2н раствора соляной кислоты и 3-5 каплями раствора гидрофосфата аммония. После этого прибавляют к раствору по одной капле 2н раствора аммиака, перемешивая раствор после каждой капли. Вначале аммиак нейтрализует соляную кислоту, образуя  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , препятствующий образованию гидроксида магния. После окончания реакции выпадает характерный кристаллический осадок – фосфат магния аммония  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

Реакцию проводят в аммиачной среде при  $\text{pH} = 8$ . Избыток катионов  $\text{NH}_4^+$  мешает выпадению осадка фосфата магния – аммония. Не следует брать избыток соляной кислоты. Катионы всех аналитических групп, кроме первой, могут мешать проведению реакции.

##### 4.6.2. Микрорископическая реакция

ОПЫТ № 11. Каплю раствора соли магния, содержащую немного хлорида аммония помещают на предметное стекло и обрабатывают в парах 25 % раствора аммиака. Затем помещают в каплю кристаллик гидрофосфата натрия и рассматривают выпавшие кристаллы под микроскопом. Образовавшиеся кристаллы зарисовать.

##### 4.6.3. Реакция с магнезоном I или магнезоном II

Магнезон I или магнезон II в щелочной среде дают красную или красно-фиолетовую окраску. Эта реакция основана на свойстве гидроксида магния адсорбировать некоторые красители, причем их окраска в сорбированном состоянии оказывается иной, чем в растворе.

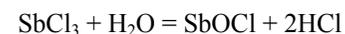
ОПЫТ № 12. На предметное стекло помещают 1-2 капли исследуемого раствора и добавляют 1-2 капли щелочного раствора реактива. Появляется синий осадок или синяя окраска. Если раствор имеет сильно-кислую реакцию, то появляется желтая окраска. В данном случае к раствору следует прибавить несколько капель раствора щелочи.

Реакцию необходимо проводить в щелочной среде при  $\text{pH} > 10$ . Реакции мешает наличие солей аммония.

#### 4.7. Реакции иона $\text{Sb}^{3+}$

##### 4.7.1. Реакция гидролиза

При действии воды, соли сурьмы подвергаются гидролизу в большей степени, чем соли висмута:



ОПЫТ № 13. Несколько капель раствора соли сурьмы сильно разбавляют водой – выпадает белый осадок основной соли хлористого антимонила (или стибила). Группа  $-\text{Sb}=\text{O}$  называется антимониллом.

$\text{pH}$  среды должен быть 3-4. В более кислой среде осадок может не выделиться. Нагревание способствует выпадению осадка. Наличие в растворе винной кислоты препятствует выпадению осадка (в отличие от солей висмута).

##### 4.7.2. Реакция с тиосульфатом натрия

Тиосульфат натрия в слабокислой среде с катионом сурьмы дает при нагревании красный осадок сероокиси сурьмы (сурьмяная киловарь):



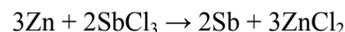
Большой избыток кислоты может привести к разложению реагента. При наличии ионов  $\text{V}^{3+}$  выпадает черный осадок, который будет маскировать окраску сероокиси сурьмы.

ОПЫТ № 14. В пробирку наливают 2-3 капли раствора хлорида сурьмы, добавляют каплю серной кислоты и 5-6 капель воды, кристаллик тиосульфата натрия и нагревают. Выпадает красный осадок сероокиси сурьмы.

Избыток серной кислоты разлагает реактив с образованием диоксида серы и просто серы. Наличие катионов, образующих трудно растворимые сульфиды, мешает проведению реакции.

#### 4.7.3. Восстановление иона $Sb^{3+}$ до металлической сурьмы

Восстановить катионы можно металлами, стоящими в ряду напряжений левее сурьмы, например, цинком:



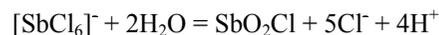
ОПЫТ № 15. На хорошо очищенную наждачной бумагой цинковую, алюминиевую или железную пластинку наносят каплю подкисленного соляной кислотой анализируемого раствора. Через некоторое время (через 2-3 минуты) пластинка под каплей становится черной в результате выделения металлической сурьмы.

Раствор должен иметь кислую реакцию ( $pH = 2-3$ ), испытуемый раствор не должен содержать сильных окислителей.

#### 4.8. Реакции катионов $Sb^{5+}$

##### 4.8.1. Реакция гидролиза

При разбавлении растворов солей  $Sb(V)$  происходит гидролиз и выделяется белый осадок солей сурьмы. При нагревании с избытком  $HCl$  осадок растворяется.:



##### 4.8.2. Восстановление ионов $Sb^{5+}$ до металлической сурьмы

Металлы цинк, олово, магний восстанавливают так же как и ионы  $Sb^{3+}$  ионы  $Sb^{5+}$  до металлической сурьмы (по 15 опыту).

##### 4.8.3. Реакция с метиловым фиолетовым

Метиловый фиолетовый в солянокислых средах с катионом  $Sb^{5+}$  фиолетовое окрашивание.

ОПЫТ № 16. В пробирку берут 2-3 капли анализируемого раствора, 2-3 капли концентрированной соляной кислоты и 1-2 капли раствора нитрита натрия  $NaNO_2$ . Затем добавляют 2-3 капли насыщенного раствора мочевины и слегка нагревают. 2 капли приготовленного раствора помещают в пробирку и наливают 1 мл. 0,01 % раствора реагента. При наличии  $Sb^{5+}$  раствор приобретает фиолетово – синюю окраску. Холостой опыт (проведение всех операций, но без анализируемого раствора) не должен дать фиолетовой окраски.

#### 4.9. Систематический анализ смеси катионов пятой аналитической группы

В отдельных пробах анализируемого раствора открывают катионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  реакциями с гексацианоферратом(III) и гексацианоферратом(II) калия. Часть раствора разводят в пять раз дистиллированной водой, образовавшийся осадок основных солей висмута и сурьмы отделяют центрифугированием и обрабатывают раствором винной кислоты. Основные соли сурьмы растворяются, в осадке остаются основные соли висмута. В виннокислом растворе открывают ионы сурьмы реакцией с метиловым фиолетовым. Осадок, содержащий соли висмута, растворяют в концентрированной соляной кислоте и открывают ион  $Bi^{3+}$  хлоридом олова. Центрифугат, освобожденный от ионов сурьмы и висмута, обрабатывают раствором едкой щелочи, добавляют пероксид водорода, нагревают и отделяют осадок. Осадок обрабатывают раствором хлористого аммония для определения солей магния, которые и открывают в растворе реакцией с магнезоном или гидрофосфатом натрия. Осадок после отделения солей магния обрабатывают соляной кислотой и в растворе открывают ион  $Mn^{2+}$  реакцией с персульфатом аммония.

#### 5. Содержание отчета

1. Уравнение частных реакцией катионов пятой группы должны быть написаны в полном и сокращенном ионном видах, окислительно-восстановительные реакции должны быть представлены методом электронно-ионного баланса.

2. Необходимо составить свободную таблицу частных реакций катионов пятой группы.

3. Схема систематического анализа смеси катионов пятой группы должна быть представлена в графическом виде.

#### 6. Вопросы для самопроверки

1. Какие катионы относятся к пятой группе? Общая характеристика катионов пятой группы.

2. Что происходит с осадками гидроксидов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  на воздухе?

3. Почему гидроксид магния растворим в солях аммония?

4. Как отличить  $Sb^{3+}$  и  $Bi^{3+}$ ?

5. Какова роль нитрата серебра при окислении  $Mn^{2+}$  до  $MnO_4^-$ ?
6. Как можно разделить смесь катионов  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ? Написать уравнения химических реакций.

## Лабораторная работа №9

### ШЕСТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

#### 1. Цель работы

Изучить общие и частные реакции катионов шестой аналитической группы и провести систематический анализ смеси.

#### 2. Задание

- 2.1. Провести общие реакции катионов.
- 2.2. Провести частные реакции катионов.
- 2.3. Провести систематический анализ смеси катионов шестой аналитической группы.
- 2.4. Провести анализ смеси катионов шестой группы дробным методом.
- 2.5. Оформить отчет.

#### 3. Теоретическая часть

К шестой аналитической группе относятся катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Катионы шестой аналитической группы осаждаются раствором аммиака, образуя осадки гидроксидов и основных солей. Осадки гидроксидов и основных солей растворяются в избытке реагента, образуя комплексные соли. Это свойство отличает катионы шестой группы от катионов всех остальных аналитических групп, поэтому раствор аммиака является групповым реагентом на катионы шестой аналитической группы.

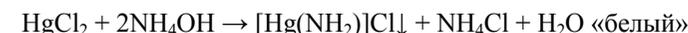
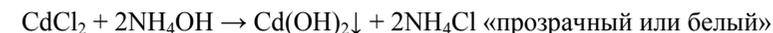
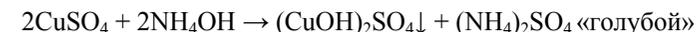
При взаимодействии катионов шестой группы с растворами едких щелочей в осадок выпадают их гидроксиды или основные соли, растворимые в кислотах и нерастворимые в щелочах.

Сероводород осаждает сульфиды катионов шестой группы – образуется осадок сульфидов черного цвета. Сульфиды катионов шестой группы нерастворимы в минеральных кислотах. Карбонаты щелочных металлов осаждают карбонаты или основные карбонаты катионов шестой группы, нерастворимые в кислотах. Фосфаты катионов шестой группы осаждаются при взаимодействии с гидрофосфатом натрия и растворимы в кислотах. Катионы меди, кобальта и никеля в растворах окрашены соответственно в синий или зеленый, розовый или зеленый цвета. Катионы ртути и кадмия бесцветны.

#### 4. Порядок выполнения работы

##### 4.1. Действие группового реагента

Групповым реагентом на катионы шестой аналитической группы является водный раствор аммиака (гидроксид аммония). При взаимодействии эквивалентных количеств гидроксида аммония с солями катионов шестой группы образуются осадки различного состава:



$CoCl_2 + NH_4OH \rightarrow CoOHCl \downarrow + NH_4Cl$  «красный или розово – малиновый»

При добавлении избытка гидроксида аммония осадки растворяются с образованием комплексных солей:



Хлорид гексаминкобальта (II) под действием кислорода воздуха постепенно переходит в хлорид хлорпентаминокобальта (III), обладающий

вишнево-красной окраской. Эта реакция происходит мгновенно в присутствии пероксида водорода.

В присутствии едких щелочей катионы шестой группы образуют гидроксиды, за исключением ртути (II), образующей оксид ртути, и кобальта, образующего основные соли типа  $\text{CoOHCl}$ . В избытке щелочей гидроксиды не растворяются.

ОПЫТ № 1. В 4 пробирки вносят по три капли раствора соответствующей соли ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ), добавляют сначала по 3 капли 25% раствора аммиака и перемешивают стеклянной палочкой. Обращают внимание на цвет осадка. Затем в каждую пробирку добавляют еще по 5 капель концентрированного раствора аммиака, снова перемешивают стеклянной палочкой; кроме того, в пробирки, содержащие катионы  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  добавляют несколько кристаллов хлорида аммония. Сравнивают цвет осадков с окраской растворов комплексных солей.

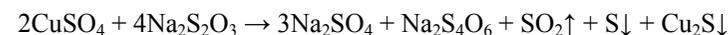
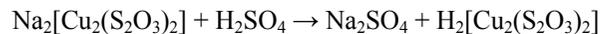
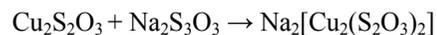
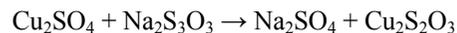
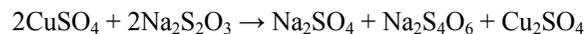
ОПЫТ № 2. В 4 пробирки наливают по три капли соответствующей соли, добавляют по три капли раствора щелочи и перемешивают стеклянной палочкой. Обращают внимание на характер и цвет осадка. Затем в каждую пробирку добавляют по 8 капель соляной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой; обращают внимание на растворимость осадков и цвет получающихся растворов.

## 4.2. Реакции катионов $\text{Cu}^{2+}$

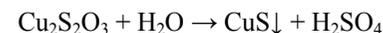
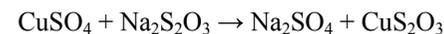
### 4.2.1. Реакция с тиосульфатом натрия

Тиосульфат натрия, прибавленный к подкисленному раствору соли меди, обесцвечивает раствор в связи с образованием комплексной соли. При нагревании полученного раствора образуется темно-бурый осадок сульфата меди  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Реакция катиона может протекать с тиосульфатом натрия с образованием различных продуктов в зависимости от количества реагента. При избытке:



При эквивалентных соотношениях и недостатке реагента:



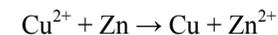
ОПЫТ № 3. в пробирку наливают 2-3 капли раствора сульфата меди, добавляют 4-5 капель воды, 2-3 капли раствора серной кислоты и бросают 2-3 кристаллика тиосульфата натрия. Перемешивают стеклянной палочкой и нагревают. Образуется темно-бурый осадок сульфида меди (I) и серы.

Эта реакция может быть использована для отделения катиона меди от катиона кадмия, который тиосульфатом натрия не осаждается. Сульфид меди растворяется в разбавленной азотной кислоте, сульфид ртути не растворяется.

Реакцию проводят при  $\text{pH} = 2-3$ , присутствие азотной кислоты мешают проведению реакции, так как она окисляет тиосульфат натрия до сульфата натрия и серы.

### 4.2.2. Восстановление до металлической меди

Металлическое железо, алюминий и цинк восстанавливают катионы меди до свободного металла, имеющего вид красной губчатой массы:



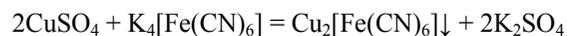
Эта реакция может быть использована для отделения  $\text{Cu}^{2+}$  от  $\text{Cd}^{2+}$ . В присутствии серной кислоты растворимый в кислотах металлический кадмий не выделяется. Медь в разбавленной серной кислоте не растворяется.

ОПЫТ № 4. На обезжиренную и защищенную металлическую пластинку (алюминиевую, цинковую или железную) наносят каплю раствора соли меди, подкисленного серной кислотой. Через некоторое время появляется красноватое пятно меди.

Реакцию следует проводить в кислой среде при  $\text{pH} = 1-2$ . В присутствии азотной кислоты осаждение меди не происходит.

### 4.2.3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия

Гексацианоферрат (II) калия образует с катионами меди красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди, нерастворимый в разбавленных кислотах:



ОПЫТ № 5. В пробирку наливают 2-3 капли раствора сульфата меди, 5-6 капель воды и 1-2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Выпадает темно-бурый осадок.

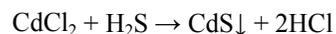
#### 4.2.4. Реакция окрашивания пламени

Бесцветное пламя горелки окрашивается солями меди в зеленый цвет.

#### 4.3. Реакции катиона $\text{Cd}^{2+}$

##### 4.3.1. Реакция с сероводородом

Сероводород в уксуснокислой среде с катионом кадмия дает желтый осадок сульфида кадмия:



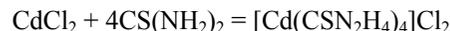
Так как открытию катионов кадмия мешают другие катионы шестой группы, реакцию можно проводить следующим образом.

ОПЫТ № 6. В пробирку берут 3-4 капли раствора, содержащего катион кадмия, добавляют 5 капель серной кислоты и 2-3 кристаллика тиосульфата натрия и нагревают на водяной бане 2-3 минуты. При этом сульфид ртути и сульфид меди выпадают в осадок, а в растворе остаются катионы кобальта, никеля и кадмия. Осадок центрифугируют. В другую пробирку наливают 5-6 капель сероводородной воды и добавляют 2-3 капли центрифугата. При наличии катиона  $\text{Cd}^{2+}$  сейчас же выпадает желтый осадок  $\text{CdS}$ . Проверьте его растворимость в соляной и уксусной кислотах.

Реакцию проводят в уксусной среде. Окислители мешают осуществлению реакции.

##### 4.3.2. Реакция с тиомочевинной

Тиомочевина с солями кадмия образует легко растворимые комплексные соли:



Комплексные соли кадмия легко разлагаются сероводородом даже при избытке тиомочевинной. Комплексы других катионов устойчивы.

ОПЫТ № 7. В пробирку наливают 3-4 капли раствора соли кадмия, добавляют 3-4 кристаллика тиомочевинной, перемешивают палочкой, дают постоять 2-3 минуты и затем добавляют 5-6 капель сероводородной воды. В присутствии ионов кадмия выпадает желто-оранжевый осадок.

Эта реакция позволяет открывать ионы  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , которые дают прочный тиомочевинный комплекс.

#### 4.4. Реакции катиона $\text{Co}^{2+}$

##### 4.4.1. Реакции с роданидом аммония

Роданид аммония (или калия) образует с катионом  $\text{Co}^{2+}$  комплексную соль:



Тетрароданокобальтат аммония имеет красивую сине-голубую окраску; ион  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  неустойчив и легко распадается в водных растворах. Но если к раствору прибавить амиловый спирт или его смесь с эфиром и взболтать, то это комплексное соединение переходит в органическую фазу и окрашивает ее в синий цвет. Для уменьшения диссоциации комплексного иона следует добавлять избыток роданида.

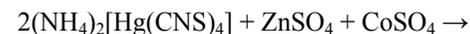
ОПЫТ № 8. В пробирку наливают 3 капли раствора соли кобальта, добавляют 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония, 5-6 капель смеси амилового спирта с эфиром и взбалтывают. Окрашивание верхнего слоя в ярко-синий цвет – признак присутствия катионов кобальта.

Открытие катиона  $\text{Co}^{2+}$  мешает присутствие катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , поэтому используют капельный метод, позволяющий открывать катион кобальта в присутствии катионов всех аналитических групп.

ОПЫТ № 9. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю насыщенного раствора роданида аммония, а на полученное пятно – каплю исследуемого раствора. Бумажку выдерживают в парах аммиака и подсушивают. Если имеется катион кобальта, то периферическая часть пятна окрашивается в синий цвет.

##### 4.4.2. Реакция с тетрародано (II) меркуриатом аммония

Тетрароданомеркуриат аммония при действии на катион кобальта образует синий осадок комплексной соли. Выпадение осадка ускоряется в присутствии катионов цинка:



Проведению реакции мешают катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

ОПЫТ № 10. В пробирку берут 2-3 капли раствора тетрадано-меркуриата аммония, прибавляют 2 капли 2н раствора серной кислоты и 2 капли раствора сульфата цинка, затем наносят 2 капли соли кобальта. Перемешивают стеклянной палочкой. При наличии катиона кобальта выпадает осадок сине-голубого цвета.

#### 4.5. Реакции катиона $Ni^{2+}$

В водных растворах соли никеля имеют зеленую окраску.

##### 4.5.1. Реакции с диметилглиоксимом

Диметилглиоксим (реактив Чугаева) в аммиачной среде дает с катионом никеля осадок внутрикислотной соли.

ОПЫТ № 11. В пробирку вносят 4 капли соли никеля, добавляют 1-2 капли пероксида водорода для окисления  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  и 5-6 капель концентрированного раствора аммиака; осадок (если он не растворился) центрифугируют.

Одну каплю раствора помещают в фарфоровую чашку и добавляют 1 каплю диметилглиоксима. Если присутствует катион никеля, то раствор окрашивается в интенсивный розовый цвет, а затем выпадает красный осадок.

Реакция протекает при  $pH = 6-9$  (аммиачная среда). При наличии катионов  $Fe^{2+}$  их предварительно окисляют пероксидом водорода до  $Fe^{3+}$ . Катионы меди и кобальта мешают проведению реакции, так как они образуют с диметилглиоксимом окрашенные соединения.

ОПЫТ № 12. Реакцию можно проводить капельным методом. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора гидрофосфата натрия, затем в центр пятна – каплю испытуемого раствора и каплю пероксида водорода, после чего добавляют еще каплю гидрофосфата натрия и каплю диметилглиоксима. В присутствии катиона никеля все пятно или его периферическая часть окрашивается в розово – красный цвет.

#### 4.6. *Ход анализа смеси катионов шестой группы*

##### 4.6.1. *Анализ дробным методом*

**Открытие катиона меди** целесообразно проводить действием концентрированного раствора аммиака. Если окраска получается не достаточно характерной для катиона меди, можно провести проверку. Для

этого берут 3-4 капли испытуемого раствора, прибавляют 2 капли раствора щелочи, и образовавшийся осадок нагревают 5 минут на водяной бане. В присутствии катиона меди осадок приобретает черный цвет вследствие образования  $CuO$ . Затем добавляют 6 капель раствора хлорида аммония, перемешивают палочкой и центрифугируют. Центрифугат отделяют и осадок обрабатывают 3-4 каплями азотной кислоты. К полученному раствору прибавляют 8-10 капель концентрированного раствора аммиака. В присутствии катионов меди раствор окрашивается в лазурно-синий цвет.

**Открытие катионов  $Hg^{2+}$**  производится из общего раствора иодидом калия или восстановлением до металлической ртути на медной пластинке.

**Открытие катиона кадмия** удобно и надежно проводить с сероводородной водой или тиосульфатом натрия.

**Открытие катионов кобальта** проводится роданидом аммония.

**Открытие катионов никеля** проводится реакцией Чугаева с диметилглиоксимом.

#### 4.6.2. *Систематический ход анализа*

К исследуемому раствору добавляют раствор аммиака и при нагревании выделяют осадок гидроксохлорида кобальта и хлорида меркураммония. Осадок обрабатывают серной кислотой и в фильтрате открывают катион кобальта с роданидом аммония, в осадке после растворения в азотной кислоте ион ртути реакциями с иодидом калия и медью. Из центрифугата после охлаждения кобальта и ртути добавлением тиосульфата натрия осаждают  $CuS$ , который растворяют в азотной кислоте и открывают медь реакцией с раствором аммиака. В центрифугате после осаждения  $CuS$  открывают никель реакцией с диметилглиоксимом.

## 5. *Содержание отчета*

5.1. Уравнение частных реакцией катионов пятой группы должны быть написаны в полном и сокращенном ионном видах, окислительно-восстановительные реакции должны быть представлены методом электронно-ионного баланса.

5.2. Необходимо составить свободную таблицу частных реакций катионов пятой группы.

5.3. Схема систематического анализа смеси катионов пятой группы должна быть представлена в графическом виде.

### **6. Вопросы для самопроверки**

6.1. На чем основано отделение катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  от остальных катионов шестой группы?

6.2. Что образуется при действии на катионы шестой группы растворов аммиака (при недостатке и избытке) и едких щелочей?

6.3. Обоснуйте открытие катионов  $\text{Co}^{2+}$  роданидом аммония?

6.4. Напишите выражение для константы нестойкости для аммиакатного комплекса меди (II).

### **Лабораторная работа №10, 11**

#### **АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ, ПЯТОЙ И ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП**

**(учебная и контрольная задачи)**

#### **1. Цель работы**

Изучить ход анализа катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп.

#### **2. Задание**

2.1 Провести анализ смеси катионов дробным методом.

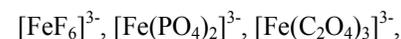
2.2 Провести систематический ход анализа смеси катионов.

2.3 Составить отчет.

#### **3. Теоретическая часть**

Большинство катионов, относящихся к четвертой, пятой и шестой группам, можно открыть дробным методом анализа, применяя маскировку ионов. Дробный метод анализа основан на применении реакций,

при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить ионы в отдельных пропорциях пробы, не прибегая к их разделению. Преимуществом данного метода, детально разработанного Тананаевым, является его быстрота. Метод заключается в том, что отдельные небольшие пробы исследуемого раствора обрабатывают такими реактивами или их смесями, чтобы устранить влияние всех ионов, мешающих открытию искомым катионов, для открытия которых используются высокочувствительные специфические реакции. Влияние посторонних ионов устраняют с использованием комплексообразователей, окислителей, восстановителей, веществ, образующих с мешающими ионами трудно растворимые осадки и т.д. Этот прием называется маскировкой мешающих ионов. В качестве маскирующих неорганических веществ применяют цианиды, роданиды, фториды, фосфаты и тиосульфаты щелочных металлов и аммония. Органические вещества, используемые для маскировки ионов, применяются, главным образом, как комплексообразователи и восстановители. К ним относятся аскорбиновая, щавелевая, винная, лимонная, салициловая кислоты и их соли. Одним из важнейших условий успешной маскировки является pH раствора. Так, при открытии кобальта роданидом аммония необходимо устранить мешающее влияние катиона  $\text{Fe}^{3+}$ , который образует с роданидом соединение кроваво – красного цвета, и поэтому синее окрашивание, вызываемое кобальтом, становится незаметным. С целью маскировки  $\text{Fe}^{3+}$  к исследуемому раствору добавляют фториды, фосфаты или оксалаты щелочных металлов, образующие с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в сильноокислой среде устойчивые комплексные анионы:



не мешают открытию кобальта.

Каждый из катионов четвертой, пятой и шестой аналитической групп может быть обнаружен из отдельных проб в присутствии остальных катионов или после предварительной обработки отдельных порций испытуемого раствора. Поэтому при исследовании смеси катионов этих групп используют как дробный, так и систематический ход анализа.

#### **4. Порядок выполнения работы**

4.1. Дробный метод анализа смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп

4.1.1. Открытие катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$

Катион  $\text{Fe}^{2+}$  можно открыть раствором  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в кислой среде, а катионы  $\text{Fe}^{3+}$  раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

#### 4.1.2. Открытие катиона $\text{Al}^{3+}$

На полоску фильтровальной бумаги помещают 1-2 капли раствора гексациано (II) феррата, в центре пятна помещают каплю исследуемого раствора, слегка подсушивают в потоке теплого воздуха и добавляют 1-2 капли 0,1 % раствора ализарина. После этого обрабатывают бумагу парами аммиака. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет. Затем пятно смачивают каплей 1н раствора уксусной кислоты и высушивают. При наличии катиона  $\text{Al}^{3+}$  появляется красное пятно.

#### 4.1.3. Открытие катиона $\text{Cr}^{3+}$

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 5-7 капель раствора гидроксида калия и 3-4 капли пероксида водорода и нагревают на водяной бане, до тех пор, пока зеленая окраска не перейдет в желтую. Половину раствора переносят в другую пробирку, охлаждают, добавляют 2н раствор азотной кислоты до кислой реакции на лакмус, снова добавляют 2 капли пероксида водорода и 5 капель смеси изоамилового спирта и эфира и взбалтывают. При наличии катиона хрома органическая фаза окрашивается в синий цвет.

#### 4.1.4. Открытие катиона $\text{Zn}^{2+}$

В фарфоровую чашку наливают 2-3 капли испытуемого раствора, 1мл смеси 2н уксусной кислоты и 2н ацетата натрия, 4-5 капель 1н раствора тиосульфата натрия и 1 мл раствора дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде, перемешивают раствор. При наличии катиона цинка органическая фаза окрашивается в красный цвет.

#### 4.1.5. Открытие катиона $\text{Mn}^{2+}$

Катион марганца определяют путем его окисления до перманганата при помощи сурика  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  или диоксида свинца  $\text{PbO}_2$ .

#### 4.1.6. Открытие катиона $\text{Mg}^{2+}$

Катион магния удобно открывать при помощи магнезона (I) или магнезона (II), а так же микрокристаллокопической реакцией с гидрофосфатом натрия. При обнаружении катиона магния магнезоном поступают следующим образом: на предметное стекло наносят 2-3 капли исследуемого раствора и 1 каплю реактива. При наличии катиона магния появляется синий осадок или посинение раствора. Если смесь окрашивается в желтый цвет, добавляют 2-3 капли 2н раствора гидроксида натрия.

#### 4.1.7. Открытие катионов $\text{Sb}^{3+}$ и $\text{Sb}^{5+}$

К 2-3 каплям раствора добавляют 10 капель воды, перемешивают и наблюдают продукты реакции гидролиза. Образование осадка указывает на наличие катионов  $\text{Sb}^{3+}$  и (или)  $\text{Sb}^{5+}$ .

#### 4.1.8. Открытие катионов $\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+}$

Для открытия катиона  $\text{Sn}^{2+}$  используется реакция восстановления катионом олова солей висмута. При наличии в растворе ионов  $\text{Sb}^{3+}$  реакцию проводят в присутствии анилина. Для открытия катиона  $\text{Sn}^{4+}$  используется реакция его восстановления до двухвалентного металлическим магнием или железом с последующим открытием  $\text{Sn}^{2+}$ .

#### 4.1.9. Открытие катиона $\text{Bi}^{3+}$

В отсутствие катионов  $\text{Sb}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  катион висмута открывают хлоридом олова  $\text{SnCl}_2$  в щелочной среде. В присутствии этих катионов катион висмута открывают следующим образом. В пробирку помещают 6 капель анализируемого раствора. Добавляют 5-7 капель 2н раствора серной кислоты и бросают 2-3 кристаллика тиосульфата натрия; нагревают на кипящей водяной бане 4-5 минут. Осадок отделяют. Обрабатывают его 10 каплями разбавленной азотной кислоты и центрифугируют. В центрифугате открывают катион висмута любой частной реакцией.

#### 4.1.10. Открытие катиона $\text{Co}^{2+}$

Катион кобальта открывают капельным методом на фильтровальной бумаге концентрированным раствором роданида аммония с предварительной маскировкой катиона  $\text{Fe}^{3+}$  фосфорной кислотой.

#### 4.1.11. Открытие катиона $\text{Ni}^{2+}$

Катион никеля открывают реакцией с диметилглиоксимом.

#### 4.1.12. Открытие катиона $\text{Cd}^{2+}$

В пробирку наливают 2-3 капли исследуемого раствора, добавляют 3-4 капли 2н раствора серной кислоты, добавляют 1-2 кристаллика тиосульфата натрия, нагревают 5 минут на водяной бане и центрифугируют. На полоску фильтровальной бумаги наносят 2-3 капли центрифугата и выдерживают над склянкой с сероводородной водой. В присутствии катиона кадмия появляется желтое окрашивание.

#### 4.1.13. Открытие катиона $\text{Cu}^{2+}$

Катион меди открывают действием раствора аммиака.

#### 4.1.14. Открытие катиона $\text{Hg}^{2+}$

Катион  $\text{Hg}^{2+}$  открывают при помощи реакции с иодидом калия или хлоридом олова  $\text{SnCl}_2$  в присутствии анилина.

4.2. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп.

4.2.1. В отдельных пробах раствора открывают катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  реакциями с соответствующими ферроцианидами калия, а  $\text{Sb}^{3+}$  - прибавлением воды (протекает гидролиз).

4.2.2. Если анализируемый раствор содержит осадок, то раствор размешивают, берут 30-40 капель в коническую пробирку, добавляют 8 капель 2н раствора азотной кислоты, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают 5-6 минут на водяной бане. Если осадок не растворился, обращают внимание на его цвет.

Если после нагревания осадок стал черным или темно – серым, в нем кроме  $\text{Sb}^{3+}$  могут присутствовать восстановленные висмут и ртуть. В этом случае осадок переносят в фарфоровую чашку, растворяют 4-6 каплях концентрированной азотной кислоты, разбавляют 5-7 каплями дистиллированной воды и открывают катионы  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  частными реакциями.

Если после нагревания осадок не имеет черного цвета, его центрифугируют, промывают разбавленной азотной и затем добавляют несколько капель сероводородной воды. При наличии катионов  $\text{Sb}^{3+}$  осадок окрашивается в оранжево – красный цвет.

Если осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте полностью, к определению катионов четвертой аналитической группы приступают без предварительных испытаний.

К исследуемому раствору добавляют по каплям раствор гидроксида натрия до щелочной реакции ( $\text{pH} = 9-10$ ), 5-6 капель пероксида водорода, нагревают 2-3 минуты на водяной бане и центрифугируют. При этом в растворе (I) остаются катионы четвертой группы, а катионы пятой и шестой групп переходят в осадок (I) в виде гидроксидов.

4.2.3. Центрифугат (I), содержащий катионы четвертой группы нейтрализуют соляной кислотой до  $\text{pH} = 3-4$  и анализируют как в лабораторной работе № 7 «Систематический анализ катионов четвертой аналитической группы».

4.2.4. Осадок (I) растворяют в азотной кислоте, нагревают, добавляют в избытке 25 % раствор аммиака, несколько кристаллов нитрата аммония и перемешивают стеклянной палочкой. Смесь нагревают на водяной бане и центрифугируют. В центрифугате (II) содержатся катио-

ны шестой группы и частично  $\text{Mg}^{2+}$ , в осадке (II) – катионы пятой группы.

4.2.5. Осадок (II), содержащий гидроксиды катионов пятой группы, растворяют в соляной кислоте и анализируют согласно схеме систематического анализа смеси катионов пятой группы (лабораторная работа № 8 «Анализ катионов пятой аналитической группы»).

4.2.6. Центрифугат (II), содержащий смесь катионов шестой группы в виде аммиаков, делят на две части. В отдельной пробе открывают  $\text{Mg}^{2+}$  с гидрофосфатом натрия или магниезоном, остальной раствор подкисляют 2н  $\text{HCl}$  до  $\text{pH} = 3-4$  и в нем определяют катионы шестой группы, как указано в работе №6 «анализ катионов шестой аналитической группы».

## 5. Содержание отчета

5.1. Конспект систематического хода анализа смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитической групп.

5.2. Конспект дробного хода анализа смеси катионов четвертой, пятой и шестой групп.

5.3. Конспект контрольного определения.

5.4. Заключение и выводы.

## 6. Вопросы для самопроверки

6.1. Что является групповым реагентом на катионы четвертой аналитической группы? Какие соединения образуются при действии группового реагента на катионы четвертой группы?

6.2. Что является групповым реагентом на катионы пятой группы? Какие соединения образуются при действии группового реагента на катионы пятой группы?

6.3. Какие соединения образуются при действии гидроксида аммония на катионы шестой аналитической группы?

6.4. Что такое маскировка? Какие вещества применяются для маскировки? Какие явления при этом наблюдаются?

6.5. Как открыть ионы  $\text{Co}^{2+}$  в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ?

6.6. Как открыть ион  $\text{Bi}^{3+}$  в присутствии ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$ ?

6.7. Как открыть ион  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии других катионов?

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Г. Воскресенский, Н.Я. Логинов И.С. Солодкин. «Аналитическая химия». М. Просвещение. 1975 г.
2. А.Г. Воскресенский, Н.С. Солодкин. «Практическое руководство по качественному полумикроанализу». М. Просвещение. 1972 г.
3. А.П. Крешков. «Основы аналитической химии», 1 часть. М. Из-во Химия. 1970 г.
3. В.Н. Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. М. Из-во Химия. 1973г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
Лабораторные работы № 6, 7	
<b>Четвертая аналитическая группа катионов .....</b>	<b>4</b>
Лабораторная работа № 8	
<b>Пятая аналитическая группа катионов .....</b>	<b>15</b>
Лабораторная работа № 9	
<b>Шестая аналитическая группа катионов .....</b>	<b>25</b>
Лабораторные работы № 10, 11	
<b>Анализ смеси катионов четвертой пятой и шестой аналитических групп (учебная и контрольная задачи) .....</b>	<b>33</b>
Литература .....	38