

**МОСКОВСКИЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Кафедра химии**

Утверждаю  
Зав. кафедрой профессор  
\_\_\_\_\_ И.М.Паписов  
"\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2007 г.

**А.А. ЛИТМАНОВИЧ, О.Е. ЛИТМАНОВИЧ**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Часть 1. Качественный химический анализ**

**Методическое пособие  
для студентов II курса специальности  
“Инженерная защита окружающей среды”**

МОСКВА 2007

УДК 543  
ББК 24.4

Литманович А.А., Литманович О.Е. Аналитическая химия: Ч. 1: Качественный химический анализ: Методическое пособие / МАДИ (ГТУ) – М., 2007. 32 с.

Рассмотрены основные химические законы качественного анализа неорганических соединений и их применимость для определения состава объектов окружающей среды. Пособие предназначено для студентов специальности “Инженерная защита окружающей среды”.

© Московский автомобильно-дорожный институт  
(государственный технический университет), 2008

## ГЛАВА 1. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

### 1.1. Предмет и задачи аналитической химии

*Аналитическая химия* – наука о методах исследования состава веществ. С помощью этих методов устанавливают, какие химические элементы, в какой форме и в каком количестве содержатся в изучаемом объекте. В аналитической химии выделяют два больших раздела – качественный и количественный анализ. Поставленные задачи аналитическая химия решает с помощью химических и инструментальных методов (физических, физико-химических).

**В химических методах анализа** определяемый элемент переводят в соединение, обладающее такими свойствами, с помощью которых можно установить присутствие этого элемента или измерить его количество. Одним из основных способов измерения количества образующегося соединения является определение массы вещества путем взвешивания на аналитических весах – гравиметрический метод анализа. Методы количественного химического анализа и инструментальные методы анализа будут рассмотрены в части 2 методического пособия по аналитической химии.

Актуальным направлением развития современной аналитической химии является разработка методов анализа объектов окружающей среды, сточных и сбросовых вод, газовых выбросов промышленных предприятий и автомобильного транспорта. Аналитический контроль позволяет обнаруживать превышение содержания особо вредных компонентов в сбросах и выбросах, способствует выявлению источников загрязнения окружающей среды.

Химический анализ основан на фундаментальных законах общей и неорганической химии, с которыми Вы уже знакомы. Теоретические основы химического анализа включают: знание свойств водных растворов; кислотно-основных равновесий в водных

растворах; окислительно-восстановительных равновесий и свойств веществ; закономерностей реакций комплексообразования; условий образования и растворения твердой фазы (осадков) [1].

### **1.2. Аналитические реакции. Условия и способы их проведения**

Качественный химический анализ проводят с помощью **аналитических реакций**, сопровождающихся заметными внешними изменениями: например, выделением газа, изменением окраски, образованием или растворением осадка, в ряде случаев – появлением специфического запаха.

Основные **требования к аналитическим реакциям**:

1) **Высокая чувствительность**, характеризуемая величиной предела обнаружения ( $C_{\min}$ ) – наименьшей концентрацией компонента в пробе раствора, при которой данная методика анализа позволяет уверенно обнаруживать этот компонент. Абсолютное минимальное значение массы вещества, которая может быть обнаружена путем аналитических реакций, составляет от 50 до 0.001 мкг ( $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$ ).

2) **Избирательность** – характеризуется способностью реагента вступать в реакцию как можно с меньшим числом компонентов (элементов). На практике обнаружение ионов стараются проводить в таких условиях, при которых избирательная реакция становится **специфической**, т.е. позволяет обнаружить данный ион в присутствии других ионов. В качестве *примеров специфических реакций* (которых немного) можно привести следующие.

а) Взаимодействие солей аммония с избытком щелочи при нагревании:



Выделяющийся аммиак легко распознать по характерному запаху (“нашатырный спирт”) или по изменению окраски влажной индикаторной бумажки, поднесенной к горлышку пробирки. Реакция

позволяет обнаружить присутствие ионов аммония  $\text{NH}_4^+$  в анализируемом растворе.

б) Взаимодействие солей двухвалентного железа с гексацианоферратом (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с образованием осадка синего цвета (турнбуллева синь, или берлинская лазурь). Реакция (хорошо Вам знакомая по теме "Коррозия металлов" в курсе физической химии ) протекает по схеме:



Аналогичный продукт (осадок синего цвета такого же состава) образуется при взаимодействии солей трехвалентного железа с гексацианоферратом (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



Эти реакции позволяют обнаружить ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в анализируемом растворе.

Специфические реакции удобны тем, что определять присутствие неизвестных ионов можно дробным методом – в отдельных пробах анализируемого раствора, содержащего и другие ионы.

3) Быстрота протекания реакции (**высокая скорость**) и **простота** выполнения.

Высокая скорость реакции обеспечивает достижение термодинамического равновесия в системе за короткое время (практически со скоростью смешения компонентов при реакциях в растворе).

При выполнении аналитических реакций необходимо вспомнить, от чего зависит смещение равновесия реакции в нужном направлении и ее протекание до большой глубины превращения [2]. Для реакций, протекающих в водных растворах электролитов, на смещение термодинамического равновесия влияют концентрация одноименных ионов, pH среды, температура [1]. В частности, от температуры зависит **величина констант равновесия – константы диссоциации для слабых электролитов и произведения растворимости (ПР) для малорастворимых солей, оснований**

[1]. Указанные факторы определяют глубину протекания реакции, выход продукта и точность определения анализируемого вещества (либо – саму возможность обнаружения определенного иона при малом количестве и концентрации анализируемого вещества).

Чувствительность некоторых реакций повышается в водно-органическом растворе, например, при добавлении в водный раствор ацетона или этанола. Например, в водно-этанольном растворе растворимость  $\text{CaSO}_4$  значительно ниже, чем в водном (значение ПР меньше), что позволяет однозначно обнаружить присутствие ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в анализируемом растворе при гораздо меньших его концентрациях, чем в водном растворе, а также – наиболее полно освободить раствор от этих ионов (осаждением с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) для продолжения анализа раствора.

При качественном химическом анализе разрабатывается рациональная последовательность в разделении и обнаружении ионов – систематический ход (схема) анализа. При этом ионы выделяют из смеси группами, основываясь на их одинаковом отношении к действию определенных *групповых реагентов*. **Используется одна порция анализируемого раствора, из которой последовательно выделяют в виде осадков и растворов группы ионов, в которых затем обнаруживают отдельные ионы.** Применение групповых реагентов позволяет разложить сложную задачу качественного анализа на ряд более простых. **Отношение ионов к действию определенных групповых реагентов положено в основу *аналитической классификации ионов*.**

### **1.3. Предварительный анализ водного раствора, содержащего смесь солей, по цвету, запаху, значению pH**

Наличие окраски прозрачного раствора, предложенного для анализа, может указывать на присутствие одного или сразу нескольких ионов (табл. 1). Интенсивность окраски зависит от концентрации иона в пробе, а сама окраска может изменяться, если

катионы металлов образуют более устойчивые комплексные ионы, чем комплексные катионы с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве лигандов, для которых и указана окраска раствора в табл. 1 [3].

Таблица 1

Цвет раствора	Возможные катионы	Возможные анионы
Бирюзовый	$\text{Cu}^{2+}$	-
Голубой	$\text{Cr}^{3+}$	-
Зеленый	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{MnO}_4^{2-}$
Желтый	$\text{Fe}^{3+}$ (из-за гидролиза)	$\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Розовый	$\text{Co}^{2+}$	$\text{MnO}_4^-$

Измерение pH предложенного раствора (если раствор приготовлен в воде, а не в растворе щелочи или кислоты) также дает дополнительную информацию о возможном составе солей (табл. 2).

Таблица 2

Собственный pH водного раствора соли	Причина	Возможные катионы	Возможные анионы
> 7	Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ (все металлы s-электронного семейства)	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (соответствующие кислоты – слабые электролиты)
< 5	Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием	$\text{NH}_4^+$ и катионы практически всех других металлов	$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ (соответствующие кислоты – сильные электролиты)
< 3	Гидролиз соли очень слабого основания	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	Те же

Водные растворы некоторых солей могут иметь специфические запахи в зависимости от pH раствора из-за образования неустойчивых (разлагающихся) или летучих соединений. **Добавив к пробе раствора растворы NaOH или сильной кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), можно аккуратно понюхать раствор (табл. 3).**

Таблица 3

рН пробы раствора после добавления NaOH или HCl	Запах	Соответствующий ион в растворе
> 7	Нашатырный спирт (запах аммиака)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
< 3	Резкий неприятный запах (SO <sub>2</sub> )	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
< 3	“Уксус” (уксусная кислота CH <sub>3</sub> COOH)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
< 3	Тухлых яиц (сероводород H <sub>2</sub> S)	S <sup>2-</sup>

Причиной появления запаха (см. табл. 3) является хорошо известное свойство реакций в растворах электролитов – вытеснение слабых кислот или оснований (часто это водные растворы газообразных веществ) из их солей сильными кислотами и основаниями соответственно [1].

## **ГЛАВА 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ**

### **2.1. Кислотно-основной метод классификации катионов по аналитическим группам**

В основе наиболее простого и наименее “вредного” кислотно-щелочного (основного) метода качественного анализа лежит отношение катионов к кислотам и основаниям. Классификация катионов проводится по следующим признакам:

- а) растворимость хлоридов, сульфатов и гидроксидов;
- б) основной или амфотерный характер гидроксидов;



в) способность к образованию устойчивых комплексных соединений с аммиаком ( $\text{NH}_3$ ) – аммиакатов (т.е. амминокомплексов) [3].

Все катионы подразделяются на шесть аналитических групп с помощью 4-х реагентов: 2М раствор  $\text{HCl}$ , 1М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2М раствор  $\text{NaOH}$  и концентрированный водный раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  (15-17%-ный) (табл. 4).

Таблица 4

## Классификация катионов по аналитическим группам

№ группы	Групповой реагент	Катионы	Результат действия группового реагента
1	2М $\text{HCl}$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$	Осадок: $\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$
2	1М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$(\text{Pb}^{2+})$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	Осадок (белый): $\text{BaSO}_4$ , $(\text{PbSO}_4)$ , $\text{CaSO}_4$
3	2М $\text{NaOH}$ (избыток)	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	Раствор: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
4	$\text{NH}_4\text{OH}$ (конц.)	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	Осадок: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$
5	$\text{NH}_4\text{OH}$ (конц.)	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$	Раствор (окрашен): $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , синий $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , голубой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , желтый (на воздухе синеет из-за окисления до $\text{Co}^{3+}$ )
6	Отсутствует	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$	-

Очевидно, что приведенный перечень катионов далеко не полный и включает наиболее часто встречающиеся на практике катионы в анализируемых образцах. Кроме того, существуют и другие принципы классификации по аналитическим группам [4].

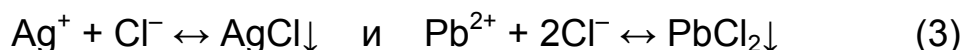
## 2.2. Внутригрупповой анализ катионов и аналитические реакции их обнаружения

### 2.2.1. Первая группа ( $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ )

Исследуемый раствор,  
содержащий катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

↓ + 2M раствор  $\text{HCl}$  +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (для понижения растворимости  $\text{PbCl}_2$ )

Если  $\text{ПК} > \text{ПР}$ , образуются **белые осадки смеси хлоридов**, которые отделяют от раствора (раствор не анализируется):



Очевидно, что при малых концентрациях осаждаемых катионов концентрация анионов  $\text{Cl}^-$  должна быть относительно большой

↓ **К части осадка** +  $\text{H}_2\text{O}$  (дистиллированная) + кипячение

<p><b>В раствор переходят частично ионы <math>\text{Pb}^{2+}</math></b> (смещение равновесия (3) влево, т.к. <math>\text{ПК} &lt; \text{ПР}</math> для <math>\text{PbCl}_2</math>)</p>	<p><b>В осадке – весь <math>\text{AgCl}</math> и частично <math>\text{PbCl}_2</math></b></p>
<p><b>Обнаружение в растворе, отделенном от осадка:</b></p> <p>1. С реагентом <math>\text{KI}</math> (после охлаждения):</p> $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow \text{ (золотистые кристаллы)} \quad (4)$	<p>↓ + <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> (конц.) до <math>\text{pH} \sim 13</math></p> <p><b>1. Растворение <math>\text{AgCl}</math></b> из-за комплексообразования:</p> $\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH}(\text{изб.}) \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \quad (5)$
	<p>↓ + 2M раствор <math>\text{HNO}_3</math> ↓ до <math>\text{pH} &lt; 3</math></p>
	<p><b>2. Осаждение <math>\text{AgCl}</math></b> из-за распада комплексного иона:</p> $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NO}_3^- \quad (6)$

↓ **К 2-й части осадка смеси хлоридов** + 30%-ный

↓ раствор ацетата аммония  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  + кипячение

<p><b>2. Полное растворение <math>\text{PbCl}_2</math> :</b>  <math>\text{PbCl}_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \rightarrow</math>  <math>\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}</math> (7)          и обнаружение <math>\text{Pb}^{2+}</math> по реакции (4) с KI</p>	<p><b>В осадке</b>  <b>остается только</b>  <b><math>\text{AgCl}</math>:</b>          Далее – реакция          (5)          (Обратите внимание,          что на прямом          солнечном свете          осадок <math>\text{AgCl}</math> быстро          темнеет. Почему? )</p>
---	---

### 2.2.2. Вторая группа ( $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ )

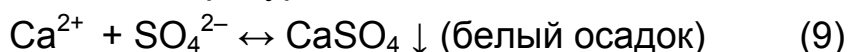
1. Растворимость  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{ПР} = 4.4 \times 10^{-5}$ ) в воде при стандартной температуре значительно выше, чем растворимость  $\text{BaSO}_4$  ( $\text{ПР} = 1.1 \times 10^{-10}$ ) [1, 5], и при повышении температуры она возрастает. Поэтому **при температуре кипения раствора** групповой реагент (2M раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) осаждает только ионы  $\text{Ba}^{2+}$  :



т.е. для  $\text{BaSO}_4$   $\text{ПК} > \text{ПР}$  даже при температуре кипения.

**Осадок  $\text{BaSO}_4$  не растворяется ни в кислой среде** ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), **ни в щелочной** (растворимость осадка следует проверить после отделения его фильтрованием и обработкой 2M растворами  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ ).

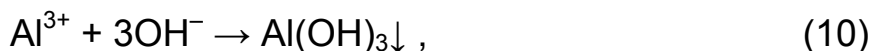
2. Если при температуре кипения раствор над осадком  $\text{BaSO}_4$  остается прозрачным, а **при охлаждении мутнеет**, это **указывает на присутствие ионов  $\text{Ca}^{2+}$** . Наблюдаемый эффект обусловлен смещением вправо равновесия (9), т.е. выполнением условия  $\text{ПК} > \text{ПР}$  для  $\text{CaSO}_4$  при комнатной температуре:



Добавление этилового спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) в охлажденный водный раствор еще сильнее снижает растворимость  $\text{CaSO}_4$  (вспомните влияние полярности растворителя на диссоциацию и растворимость электролитов [1]) и приводит к образованию осадка.

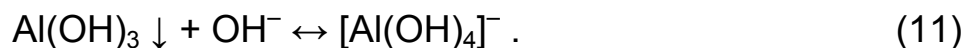
### 2.2.3. Третья группа ( $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Zn^{2+}$ )

Катионы третьей аналитической группы осаждаются в виде **амфотерных гидроксидов** в слабощелочной среде ( $pH = 7 - 10$ ):



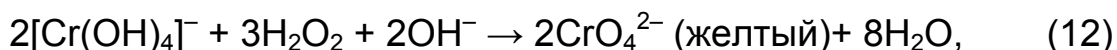
причем  $pH$  начала осаждения зависит от природы гидроксида (его ПР) и концентрации ионов металла в растворе (вспомните, что подобные задачи вы решали при изучении свойств и равновесий в растворах электролитов [1]).

Однако **в избытке щелочи (2М раствор NaOH,  $pH \sim 13$ )** свежееосажденные гидроксиды (белые  $Al(OH)_3$  и  $Zn(OH)_2$ , серо-зеленый  $Cr(OH)_3$ ) **растворяются** с образованием комплексных анионов [3] (гидроксосоли) по реакциям, аналогичным (11):



При написании других реакций (11) вспомните, каким может быть координационное число для комплексного иона  $Cr^{3+}$  [3]. Это свойство позволяет выделять в раствор катионы 3-й группы из смеси нерастворимых гидроксидов, которые не растворяются в избытке щелочи (катионы 4-й и 5-й аналитических групп).

**При добавлении** в щелочной раствор смеси комплексных гидроксосолей **сильного окислителя (3%-ной перекиси водорода  $H_2O_2$ )** в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция (ОВР) в соответствии с уравнением



в результате которой образуются хромат-анионы  $CrO_4^{2-}$  (возможны ли и почему аналогичные реакции для гидроксокомплексных анионов цинка и алюминия?). Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций ( $E^{\circ}$ , В) [5], докажите теоретическую возможность данной реакции, напишите уравнения соответствующих полуреакций окисления и восстановления в ионно-электронной форме и уравнение реакции в молекулярной форме.

Хромат-анионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  легко обнаруживаются с тем же окислителем ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), но в кислой среде (при добавлении избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$  до pH 2-3) : образуется пероксидное соединение хрома – надхромовая кислота, придающая раствору синюю окраску:

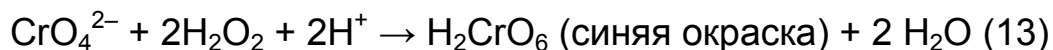
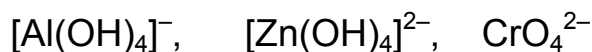


Схема анализа:

Исследуемый раствор, содержащий катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

↓ + 2М раствор NaOH (избыток) + 3%-ная  $\text{H}_2\text{O}_2$  + нагревание

В результате реакций (11) и (12) в растворе есть ионы:



↓

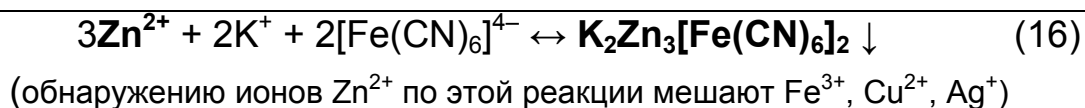
Разделить щелочной раствор на две порции

<p>В 1-й порции – <b>обнаружение <math>\text{CrO}_4^{2-}</math></b> :</p> <p>+ 2М раствор <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> + <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>реакции (12) и (13) образования надхромовой кислоты</p>	<p>Во 2-й порции – <b>обнаружение <math>\text{Zn}^{2+}</math> и <math>\text{Al}^{3+}</math></b>:</p> <p>+ раствор <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> (насыщ.) + нагревание (pH~ 7):</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p><b>1. Обнаружение <math>\text{Al}^{3+}</math> - по образованию белого осадка <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math></b> из-за смещения равновесия в реакции (11) влево при понижении pH (отделяется от раствора):</p> $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Cl}^{-} \quad (14)$ <p><b>2. В растворе:</b> остается <math>\text{CrO}_4^{2-}</math> и идет реакция перекомплексования:</p> $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{NH}_4^{+} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (15)$
--	--

↓ + 2М раствор HCl (pH<7) +

↓ + реагент  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

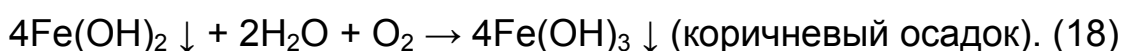
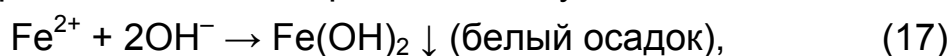
**Обнаружение  $\text{Zn}^{2+}$ :** распад амминокомплекса и участие ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в растворе в реакции образования нерастворимой смешанной соли в виде белого осадка



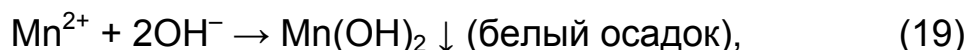
#### **2.2.4. Четвертая группа ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )**

Катионы этой группы образуют при взаимодействии со щелочами и раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  осадки неамфотерных гидроксидов (напишите уравнения соответствующих реакций) в широком интервале pH.

При этом для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  реакция сопровождается быстрым окислением образовавшегося гидроксида воздухом:



Аналогично первоначально белый осадок  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  на воздухе быстро окисляется с образованием оксигидроксида  $\text{Mn}(\text{IV})$  бурого цвета:

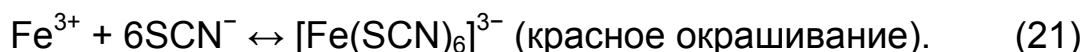


Все свежееосажденные гидроксиды растворяются в минеральных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и в уксусной кислоте ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

#### *Схема анализа:*

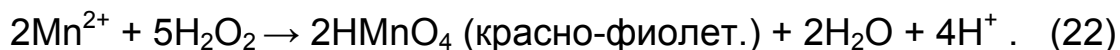
1. **В отдельных порциях** анализируемого раствора с реагентами  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **обнаруживают ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$**  соответственно (реакции (2а) и (2б)).

Кроме того, присутствие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  подтверждается специфической реакцией с раствором тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в слабокислой среде (pH = 4 – 6):



2. Обнаружить ионы  $\text{Mn}^{2+}$  можно по их **окислению в кислой среде** (не следует брать для подкисления раствора  $\text{HCl}$ : анионы  $\text{Cl}^-$ , являясь также восстановителем, препятствуют окислению  $\text{Mn}^{2+}$  до высшей степени окисления в соответствии с нужной реакцией). **В качестве окислителя можно использовать  $\text{H}_2\text{O}_2$**  (докажите это с

помощью таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов [5]). В результате реакции образуется растворимая марганцевая кислота  $\text{HMnO}_4$  красно-фиолетового цвета:



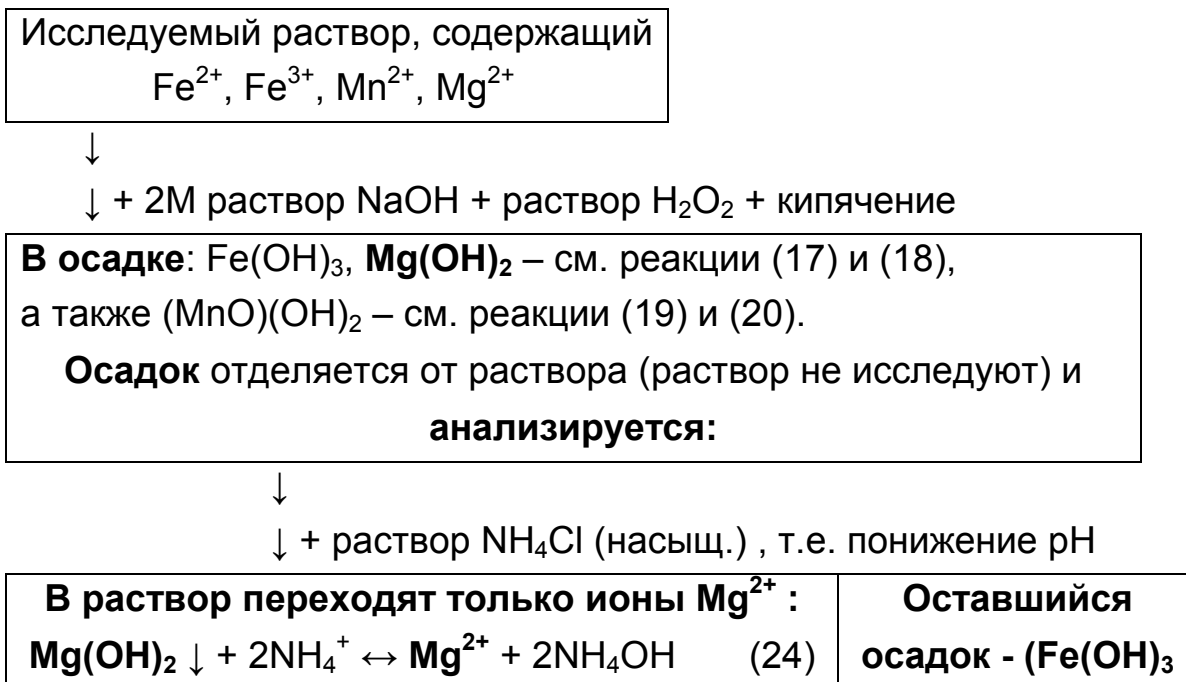
**Другие катионы не мешают обнаружению ионов  $\text{Mn}^{2+}$  по этой реакции.**

3. Аналитической для ионов  $\text{Mg}^{2+}$  является реакция образования смешанной **нерастворимой соли магний-аммонийфосфата  $(\text{MgNH}_4)\text{PO}_4$**  в виде белого кристаллического осадка при добавлении раствора гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



Проведению этой реакции **мешают другие катионы как данной, так и других аналитических групп** (в частности,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , катионы многих тяжелых металлов). Поэтому при внутригрупповом анализе **ионы  $\text{Mg}^{2+}$  необходимо для обнаружения отделять от других катионов 4-й группы.**

Для этого **после обнаружения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  дробным методом в отдельных порциях раствора с помощью реакций (2а), (2б), (21), (22) исследуемый раствор анализируют по схеме:**

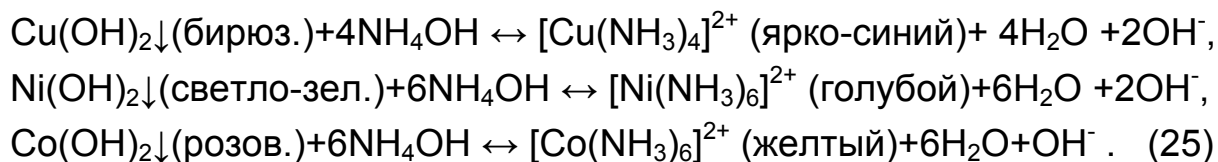


↓	<b>и (MnO)(OH)<sub>2</sub> - не анализируется</b>
В образовавшийся аммиачный раствор (после отделения от осадка) <b>добавить раствор Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> для обнаружения ионов Mg<sup>2+</sup> по реакции (23)</b>	

### 2.2.5. Пятая группа (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)

Водные растворы солей, образованных катионами данной группы, окрашены вследствие образования аквакомплексных катионов состава [Me(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> или [Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (см. табл. 1) [3]. При наличии в растворе нескольких окрашенных ионов он может иметь очень разнообразную окраску.

Нерастворимые **гидроксиды катионов 5-й группы** (реакции их образования при действии NaOH или NH<sub>4</sub>OH напишите сами) тоже окрашены. Они **растворяются** не только в разбавленных растворах кислот, но и **в избытке NH<sub>4</sub>OH (групповой реагент) с образованием комплексных катионов и изменением окраски раствора по сравнению с цветом осадка:**

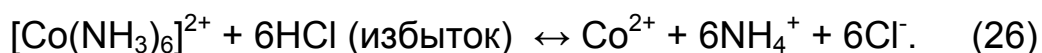


При стоянии на воздухе раствор [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> постепенно приобретает синюю окраску из-за окисления и образования катионов [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.

#### Схема анализа:

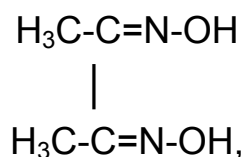
1. Проводя реакции (25), можно выделять в раствор катионы 5-й группы из смеси нерастворимых гидроксидов 4 и 5-й групп, после чего раствор имеет щелочную реакцию (избыток OH<sup>-</sup>). Далее этот раствор нейтрализуют и подкисляют добавлением **2М раствора HCl (pH ~ 3 - 4)**, после чего равновесие (25) сначала смещается влево (образование н/р гидроксидов), а затем осадки растворяются в избытке HCl. Суммарное уравнение реакции для всех аминоккомплексов выглядит подобно приведенному:





Далее смесь катионов 5-й группы в солянокислом растворе анализируют дробно – в отдельных порциях этого раствора.

2. Для обнаружения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  солянокислый раствор нейтрализуют добавлением раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{pH} \sim 7-8$ ) и добавляют спиртовый раствор избирательного и чувствительного реагента - диметилглиоксима

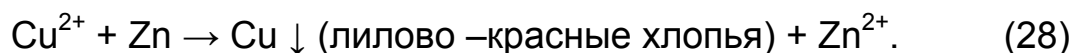


который в аммиачном растворе образует с солями никеля (II) осадок алого (красного) цвета.

3. Наличие ионов  $\text{Co}^{2+}$  устанавливают в растворе, нейтрализованном добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} \sim 4 - 5$ , используя тиоцианат аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . При этом нужно к раствору  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (~1 мл) добавить несколько капель анализируемого раствора, т.к. качественное изменение окраски раствора в соответствии с уравнением реакции (27) требует большого избытка лигандов (анионов  $\text{SCN}^-$ ):



4. Для обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  используется достаточно высокая их окислительная активность по сравнению с другими катионами данной группы (сравните стандартные редокс-потенциалы соответствующих пар  $\text{Me}^{2+} / \text{Me}^0$  [5]). В качестве восстановителя можно использовать металлический цинк Zn (в виде гранулы, предварительно зачищенной с поверхности наждачной бумагой), который в первую очередь будет восстанавливать именно ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (почему?). Доказательством этого является, как правило, характерный цвет восстановленной металлической меди – лилово-красноватый:



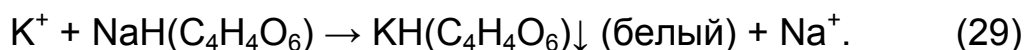
Если в качестве восстановителей использовать металлические Sn или Pb, то из смеси катионов 5-й группы будут восстанавливаться только катионы  $\text{Cu}^{2+}$  (объясните, почему). Соответствующие реакции напишите сами.

### 2.2.6. Шестая группа ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ )

Для катионов данной группы отсутствует групповой реагент, их соли (с неорганическими анионами) хорошо растворимы в воде и большинство растворов не имеет окраски (окраску могут придавать только анионы соли, см. табл. 1).

1. Ионы  $\text{NH}_4^+$  обнаруживают с помощью реакции (1) при нагревании порции анализируемого раствора после добавления избытка NaOH. При кипячении раствора с избытком щелочи катионы  $\text{NH}_4^+$  полностью из него удаляются, что позволяет далее анализировать раствор на присутствие ионов  $\text{K}^+$ .

2. Для обнаружения ионов  $\text{K}^+$  используют избирательную реакцию образования нерастворимой кислой соли винной кислоты – гидротартрата калия (аналогичная соль натрия, а также нормальные соли и сама винная кислота –  $\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$  – хорошо растворяются в воде). Реакция с гидротартратом натрия протекает при pH ~ 5-7 по схеме:



3. Ионы  $\text{Na}^+$  в анализируемом растворе можно обнаружить по длительному (10 - 15 сек) окрашиванию пламени (в спиртовке оно почти бесцветное или голубое) в характерный желтый цвет. Для этого чистую прокаленную нихромовую проволоку с “ушком” на конце обмакивают в анализируемый раствор и вносят в пламя горелки.

## ГЛАВА 3. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ

### 3.1. Классификация анионов по аналитическим группам

Наиболее распространенная классификация анионов основана на различной растворимости солей бария и серебра (табл. 5).

Таблица 5

Классификация анионов по аналитическим группам

№ группы	Групповой реагент	Анионы	Результат действия группового реагента
1	Раствор BaCl <sub>2</sub> (pH ~ 7)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Осадок (белый): соответствующие соли бария; кроме BaSO <sub>4</sub> - все растворимы в HCl
2	Раствор AgNO <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub> (pH < 7)	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	Осадок: соответствующие соли серебра, не растворяются в разбавл. HNO <sub>3</sub>
3	Отсутствует	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-

Групповые реагенты на анионы применяют только в самом начале анализа с целью установить наличие или отсутствие анионов данной группы. Далее анионы анализируют подробно (в отдельных порциях раствора) с использованием специфических и высокоизбирательных реакций.

### **3.2. Внутригрупповой анализ анионов и аналитические реакции их обнаружения**

Перед началом анализа раствора на анионы (если известны присутствующие катионы) необходимо с помощью таблицы растворимости [5] исключить из рассмотрения те анионы, которые должны давать нерастворимые соли с данными катионами (если предложенный для анализа раствор прозрачен).

#### **3.2.1. Первая группа ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ )**

Водные растворы почти всех солей, образованных анионами этой группы (кроме  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и катионами щелочных металлов, имеют значение pH вблизи или  $>7$  (см. табл. 2).

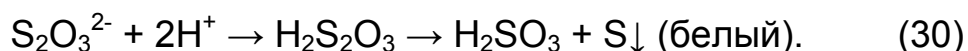
1. О присутствии хромат-анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в пробе раствора можно судить по желтой окраске раствора (см. табл. 1). Анионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  можно обнаружить по реакции (13) образования надхромовой кислоты после добавления к пробе раствора избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (до pH~2) и раствора перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Если при добавлении сильной кислоты появляется специфический запах и (или) выделяются пузыри газа, это косвенно указывает на присутствие других анионов как данной, так и третьей группы (см. табл. 3). Обратите на это внимание!

2. Только сульфат-анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  при действии группового реагента (раствор  $\text{BaCl}_2$ ) дают осадок, который не растворяется в 1M растворе  $\text{HCl}$  (все остальные выпадающие в осадок соли бария растворяются в соляной кислоте), что позволяет однозначно установить их присутствие в анализируемом растворе (уравнения реакций образования нерастворимых солей бария и их растворения в  $\text{HCl}$ , если это возможно, напишите сами).

3. Тиосульфат-анионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  можно обнаружить по образованию и разложению неустойчивой тиосерной кислоты при добавлении к пробе раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реакция

сопровождается образованием белого (или желтоватого) осадка серы:

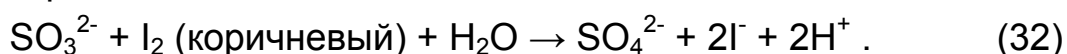


4. **Сульфит-анионы  $\text{SO}_3^{2-}$** , содержащие атом серы в промежуточной степени окисления, можно **обнаружить по обесцвечиванию раствора окислителя – перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  - в нейтральной среде** и образованию бурого осадка оксогидроксида Mn (IV):



Докажите возможность этой реакции с помощью значений стандартных редокс-потенциалов [5].

Однако **обнаружению ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  по этой реакции мешает одновременное присутствие в растворе ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$** , которые также могут восстанавливать перманганат-анионы. В этом случае **обнаружить ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  можно, контролируя изменение pH раствора при добавлении к нему иодной воды** (водный раствор иода  $\text{I}_2$ ) и протекании ОВР:



В результате **наблюдается обесцвечивание раствора и снижение pH** (что видно из уравнения реакции).

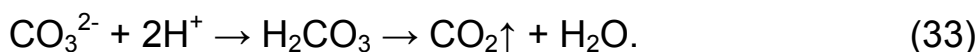
Аналогичная **реакция с тиосульфат-анионами не приводит к изменению pH** (попробуйте составить уравнение этой реакции).

5. **Обнаружение карбонат-анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  проводят после окисления ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  раствором  $\text{KMnO}_4$  в нейтральной (или слабощелочной) среде по реакции (31). Раствор отделяют от образовавшегося осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  и анализируют.**

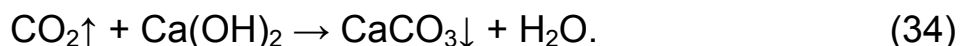
В этом растворе уже отсутствуют S-содержащие анионы с атомами серы в низшей и промежуточной степени окисления, которые дают слабые или неустойчивые кислоты, т.е. могут образовывать газообразные продукты при действии сильных кислот (см. табл. 3).

Поэтому наиболее **быстрый способ обнаружения  $\text{CO}_3^{2-}$  состоит в разложении неустойчивой угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  с**

выделением газа ( $\text{CO}_2$ ) при добавлении к анализируемой пробе 1М раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Если выделяющийся  $\text{CO}_2$  пропустить через каплю известковой воды (насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), внесенную на ушке нихромовой проволоки в пробирку над раствором, где идет реакция (33), капля помутнеет из-за образования нерастворимого карбоната кальция:



6. Избирательной для фосфат-анионов  $\text{PO}_4^{3-}$  реакцией является их взаимодействие с магниальной смесью – раствором смеси  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , имеющим  $\text{pH} < 7$ , в результате которого образуется белый кристаллический осадок магний-аммонийфосфата  $(\text{MgNH}_4)\text{PO}_4$  (реакция (23)).

### 3.2.2. Вторая группа ( $\text{S}^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ )

Анионы 2-й аналитической группы при добавлении группового реагента (раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ ) образуют осадки солей серебра, не растворимые в разбавленной  $\text{HNO}_3$  и имеющие разную окраску (табл. 6). Напишите реакции их образования. Другие анионы, дающие малорастворимые соли серебра (например,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) [5], растворяются в разбавленной  $\text{HNO}_3$  (2М раствор).

Таблица 6

Нерастворимая соль серебра	Цвет осадка
$\text{Ag}_2\text{S}$	Черный
$\text{AgCl}$	Белый
$\text{AgBr}$	Слабо желтоватый
$\text{AgI}$	Желтый

1. Очевидно, что черный цвет  $\text{Ag}_2\text{S}$ , маскирующий все остальные, доказывает наличие в анализируемом растворе

**ионов  $S^{2-}$**  (все другие нерастворимые соли серебра также имеют светлую окраску).

Добавление сильных кислот (**1М раствор  $HCl$  или  $H_2SO_4$** ) к раствору **при наличии** в нем **сульфид-анионов  $S^{2-}$**  приводит к образованию слабой летучей кислоты  **$H_2S$  (сероводород)**, **имеющей ни с чем не сравнимый неприятный запах тухлых яиц** (см. табл. 3). Опыт проводится обязательно в вытяжном шкафу:



Возможное образование в этом опыте других летучих или газообразных веществ при наличии анионов других групп (см. табл. 3) не способно замаскировать запах сероводорода.

Два указанных выше опыта достаточны для обнаружения анионов  $S^{2-}$  в анализируемом растворе.

**2. Осадок** всех солей серебра, образовавшихся **при добавлении раствора смеси ( $AgNO_3 + HNO_3$ )** (см. табл. 3) к порции анализируемого раствора, **отделяется от раствора для дальнейшего анализа на анионы  $Cl^-$** .

Для этого к **осадку добавляют 12%-ный раствор карбоната аммония ( $(NH_4)_2CO_3$  (имеющий  $pH > 7$  из-за гидролиза))**. При наличии в осадке  $AgCl$  протекает **избирательная реакция**, в результате которой анионы  $Cl^-$  переходят в раствор:



**Отделив раствор** от оставшегося осадка, **в нем можно обнаружить анионы  $Cl^-$** , добавляя  $HNO_3$  до  $pH$  2-3. При этом разрушаются комплексные ионы серебра и **выпадает характерный белый творожистый осадок  $AgCl$** :

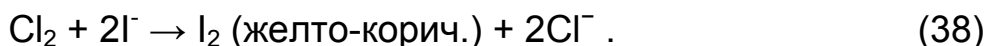


**3. Для обнаружения ионов  $Br^-$  и  $I^-$**  в отдельной пробе анализируемого раствора **следует предварительно удалить из него полностью ионы  $S^{2-}$  в виде  $H_2S$**  (реакция (35)). Для этого **реакционный раствор после добавления 1М раствора  $HCl$  нагревают до кипения** и прекращения выделения газа (раствор

после этого имеет рН 2-3). Опыт выполняется только **в закрытом вытяжном шкафу!**

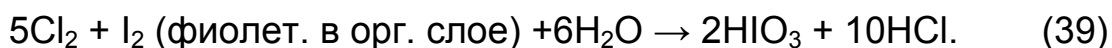
**Реакция обнаружения этих ионов** в растворе смеси (окисление с помощью  $\text{Cl}_2$  – хлорной воды) основана на разной восстановительной активности этих ионов (докажите это, сравнив значения стандартных редокс-потенциалов  $E^\circ$  пар  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  и  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$  [5]).

Сначала  $\text{Cl}_2$  окисляет ионы  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$  (почему?):

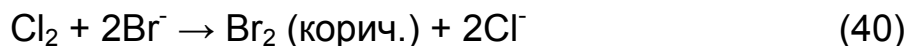


Если на этой стадии добавить не смешивающийся с водой органический растворитель, то  $\text{I}_2$  переходит в органическую фазу, окрашивая ее в фиолетовый цвет.

При дальнейшем добавлении хлорной воды (избыток) в этот же раствор происходит дальнейшее окисление  $\text{I}_2$  и наблюдается **обесцвечивание органического слоя:**



И, наконец, при еще большем избытке добавленной хлорной воды, происходит окисление ионов  $\text{Br}^-$ :



Обоснуйте такую последовательность реакций (38) – (40) с помощью значений  $E^\circ$  для пар  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ,  $2\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  и  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$  [5].

### 3.2.3. Третья группа ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{MnO}_4^-$ )

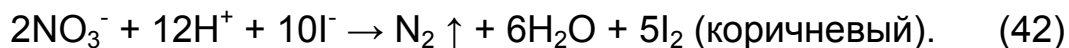
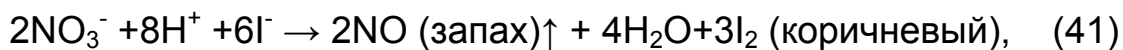
Анионы данной группы не имеют группового реагента, **соли с этими анионами хорошо растворимы в воде** (табл. 7). Обнаружение ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  основано на их окислительной активности и проводится последовательно в одной порции анализируемого раствора.

1. Ионы  $\text{MnO}_4^-$  легко обнаружить по окраске (розово-малиновая даже при небольших концентрациях, см. табл. 1). Они – сильный окислитель, а **продукт их восстановления зависит от рН среды** (эти реакции знакомы Вам из курса общей и неорганической химии [1]).



**Реакцию восстановления сульфитом натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (избыток) нужно провести в нейтральной или слабощелочной среде** (см. уравнение реакции (31)). Обесцвечивание анализируемого раствора, **образование бурого осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  указывает на присутствие ионов  $\text{MnO}_4^-$**  (наряду с  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  в этих условиях осаждаются некоторые нерастворимые гидроксиды).

**2. После полного восстановления  $\text{MnO}_4^-$  и отделения осадка от щелочного раствора проводят реакцию обнаружения другого иона окислителя данной группы -  $\text{NO}_3^-$ .** Для этого следует **добавить 1М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в избытке (pH ~ 2)** и, отделив осадки нерастворимых сульфатов (если они образуются), добавить в кислый раствор **иодид калия KI (восстановитель):**



Реакция сопровождается газовыделением (пузырьки, запах, иногда - желтая окраска паров из-за окисления NO до  $\text{NO}_2$  кислородом воздуха), а образующийся иод можно **идентифицировать по образованию темно-синего осадка при добавлении в реакционную смесь капли раствора крахмала.**

**3. Обнаружить ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  можно в отдельной порции анализируемого раствора. При нагревании с избытком  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вытесняется летучая уксусная кислота (см. табл. 3), что легко обнаруживается по запаху.**

Можно также получить сложный эфир уксусной кислоты с одним из алифатических спиртов (несколько капель этилового или амилового спирта добавлять к исследуемому раствору), если **добавить концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагреть реакционную смесь** (как Вы должны помнить из курса органической химии, ионы  $\text{H}^+$  являются катализатором реакции этерификации) :



Если нагретую смесь вылить в стакан с холодной водой, то приятный запах (лака для ногтей) должен проявиться отчетливо.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### Обнаружение и идентификация катионов и анионов в смешанном водном растворе двух солей, не имеющих общего иона

**Цель работы:** определить качественный ионный состав предложенного водного раствора. Катионы и анионы, которые могут содержаться в анализируемом растворе, № их аналитической группы в соответствии с использованной классификацией и растворимость соответствующей соли приведены в табл. 7 (р – растворима, н – нерастворима или малорастворима).

Таблица 7

Анионы \ Катионы		1		2	3	
		$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
1	$\text{Pb}^{2+}$	н	Н	н	р	р
2	$\text{Ba}^{2+}$	н	н	р	р	р
	$\text{Ca}^{2+}$	н	н	р	р	р
3	$\text{Al}^{3+}$	р	н	р	р	р
	$\text{Zn}^{2+}$	р	н	р	р	р
4	$\text{Fe}^{3+}$	р	н	р	р	Р
5	$\text{Co}^{2+}$	р	н	р	р	р
	$\text{Cu}^{2+}$	р	н	р	р	р
6	$\text{NH}_4^+$	р	Р	р	р	р
	$\text{Na}^+$	р	Р	р	р	р

## **Реактивы и оборудование**

*Реактивы (реагенты) для анализа:*

На катионы	На анионы
1. $K_4[Fe(CN)_6]$ (раствор)	1. $BaCl_2$ (10% - ный раствор)
2. $NaOH$ (2М раствор)	2. $Ca(OH)_2$ (насыщ. раствор)
3. $HCl$ (2М раствор)	3. $AgNO_3$ (5% - ный раствор)
4. $H_2SO_4$ (1М раствор)	4. $HNO_3$ (2М раствор)
5. $NH_4CH_3COO$ (30% -ный раствор)	5. $KI$ (10% - ный раствор)
6. $KI$ (10% - ный раствор)	6. Водный раствор крахмала
7. Этанол $C_2H_5OH$	7. Этанол $C_2H_5OH$
8. $NH_4Cl$ (насыщенный раствор)	8. $H_2SO_4$ (концентрир.)
9. $HNO_3$ (2М раствор)	
10. $NH_4OH$ (концентрир., 10-17%)	
11. Один из металлов (Zn, Sn, Pb)	
12. $NH_4SCN$ (30% - ный раствор)	

*Лабораторная посуда и вспомогательные материалы:* пробирки, колбы, стеклянные палочки, металлические шпатели, пипетки (или капельницы с реактивами), спиртовки, держатели для пробирок при их нагревании, воронки, фильтры бумажные, универсальные рН-индикаторные полоски, наждачная бумага, нихромовая проволока.

### **Методика и последовательность выполнения работы**

#### **1. Предварительный анализ**

Рассмотрите внимательно наличие окраски полученного у преподавателя прозрачного раствора, определите его рН, осторожно понюхайте. Для проявления запаха добавьте в две отдельные порции раствора избыток  $H_2SO_4$  (рН 1 -2) и избыток  $NaOH$  (рН>10). **С помощью таблиц 1–3 сделайте некоторые предварительные выводы** о возможных катионах и анионах.

#### **2. Анализ катионов**

**2.1.** В отдельных порциях предложенного раствора (достаточно ~1 мл) **с помощью избирательных реакций (1) и (2б)**

(параграф 1.2) **установите факт наличия или отсутствия катионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно.** Присутствие  $\text{Fe}^{3+}$  **исключает наличие анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в Вашем растворе (см. табл. 7).**

**2.2.** К порции раствора (~2-3 мл) **добавьте по каплям одновременно групповые реагенты на катионы 1 и 2 групп – смесь (2М HCl + 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – до прекращения образования осадка и смесь нагрейте на пламени спиртовки.**

*Возможный состав белого осадка (2.2):*  $\text{PbCl}_2 + \text{PbSO}_4 + \text{BaSO}_4$ .

*Состав раствора (2.2) – катионы 3 – 6 групп и  $\text{Ca}^{2+}$  (т.к.  $\text{CaSO}_4$  растворяется в горячей воде).*

*Анализ осадка (2.2).*

Осадок с фильтра (или вместе с фильтром) перенесите в чистую пробирку, **прилейте раствор ацетата аммония  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  (1-2 мл) и нагрейте.** Обе соли свинца должны растворяться при кипячении в течение 1-2 мин в результате реакции (7) (параграф 2.2.1). **Неполное растворение осадка указывает на  $\text{BaSO}_4$  в осажденной смеси, т.е. на ионы  $\text{Ba}^{2+}$  в Вашем растворе.**

В растворе **после отделения  $\text{BaSO}_4$  (если он есть) с помощью реакции (4) с раствором KI обнаруживают ионы  $\text{Pb}^{2+}$ .**

*Анализ раствора (2.2).*

Если **при добавлении к охлажденному раствору этанола (в соотношении 1:1 по объему) усиливается помутнение и образуется белый осадок**, это указывает на **присутствие ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (реакция (10)).** Образовавшийся  $\text{CaSO}_4$  **отделите фильтрованием и продолжайте последовательный анализ данной пробы раствора, содержащего теперь только катионы 3 – 6 групп (раствор 2.3).**

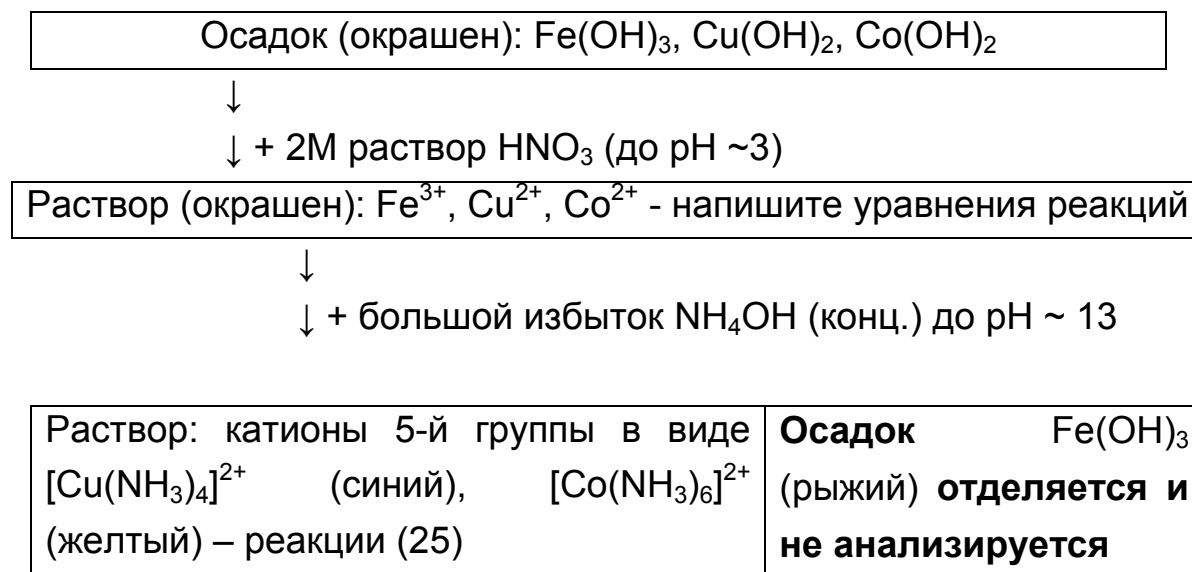
**2.3.** К этому раствору (катионы 3 – 6 групп) **добавьте постепенно 2М раствор NaOH (избыток, до pH ~13-14) и нагрейте.**

*Состав осадка (2.3):* гидроксиды металлов, образованные катионами  $\text{Me}^{n+}$  4 и 5-й аналитических групп (не обладающие

амфотерными свойствами). Практически все имеют окраску (см. с. 14, 16). Осадок отделите фильтрованием и проанализируйте на присутствие  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в Вашем растворе.

**Состав раствора (2.3):** катионы 3-й аналитической группы (в виде комплексных гидроксосолей, образующихся по реакциям типа (11)), и катионы 6-й аналитической группы. Анализируется на присутствие катионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ .

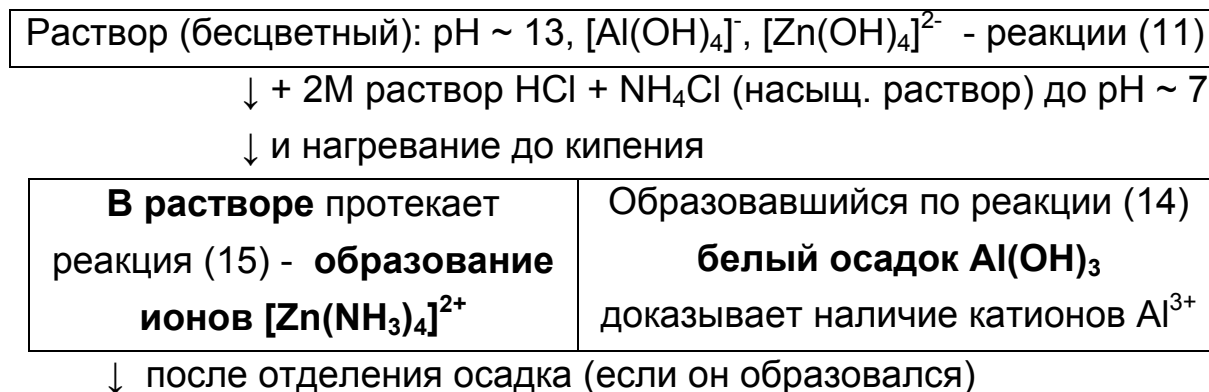
*Анализ осадка (2.3) по схеме:*



↓  
↓ + 2М раствор  $\text{HCl}$  до pH ~4 - 5

Происходит разрушение аммиачных комплексов по реакции (26). **Раствор, содержащий теперь аквакатионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  (изменение окраски), делится на две порции.** В первой порции проводится **реакция (27) обнаружения ионов  $\text{Co}^{2+}$** . Во второй порции – **реакция (28) обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$** .

*Анализ раствора (2.3) по схеме:*



↓ + 2M раствор HCl до pH <7 + раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$

Разрушение аммиачного комплекса и образование белого осадка по реакции (16) доказывает наличие ионов  $Zn^{2+}$

**2.4. Присутствие катионов  $Na^+$  устанавливают после завершения полного анализа на катионы, если обнаружен только один из 2-х возможных катионов (см. с.26).**

### **3. Анализ анионов**

В предложенном для анализа растворе нет анионов, являющихся сильными восстановителями. Групповой анализ анионов проводится дробно – в отдельных порциях раствора (порции по ~ 0.5 - 1мл). Перед началом анализа исключите те анионы (см. табл. 7), которые дают нерастворимые соли с найденными Вами катионами.

**3.1. Обнаружение анионов 1-й группы ( $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ )** – с реагентом  $BaCl_2$ . Нерастворимость образовавшегося осадка в 1M HCl доказывают образование  $BaSO_4$ , т.е. наличие анионов  $SO_4^{2-}$ . Для обнаружения анионов  $CO_3^{2-}$  используйте реакции (33) и (34).

**3.2. Обнаружение анионов 2-й группы ( $Cl^-$ )** – с реагентом ( $AgNO_3 + HNO_3$ ) при pH ~ 2-3. Образование белого творожистого осадка  $AgCl$  (не растворяется в 2M растворе  $HNO_3$ ) доказывает присутствие анионов  $Cl^-$  (напишите уравнение реакции).

**3.3. Обнаружение анионов 3-й группы ( $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ )** – после добавления избытка **1M раствора  $H_2SO_4$  (pH ~ 2)** к пробе раствора и отделения осадка нерастворимых сульфатов (напишите уравнения реакций образования осадка, если это наблюдается). **Раствор разделите на две порции и проанализируйте.**

В первой порции – обнаружение  $CH_3COO^-$  по появлению запаха уксусной кислоты при нагревании (см. табл. 3 и с. 25 ) или по образованию этилацетата в реакции (43).

Во второй порции – обнаружение  $NO_3^-$  по реакциям (41) и (42) с раствором восстановителя KI.

### **Составление отчета по работе**

Отчет составляется в произвольной форме, но должен включать:

1. Результат анализа раствора по цвету, запаху, значению рН и предварительные предположения по ионному составу раствора.
2. Уравнения всех проведенных реакций при анализе на катионы и выводы из них об отсутствии или наличии того или иного катиона.
3. Предварительный анализ на анионы (теоретический, см.табл. 7), уравнения всех проведенных реакций при анализе на анионы и выводы из них об отсутствии или наличии того или иного аниона.

### **Литература**

1. Лабораторные работы по химии: Часть 2 / МАДИ (ГТУ). – М., 2005.
2. Болячевская К.И., Литманович А.А. и др. Основы химической термодинамики: Методическое пособие по курсу “Химия” для студентов дневного отделения / МАДИ (ГТУ). - М., 2001.
3. Глинка Н.Л. Общая химия / М: Интеграл-Пресс, 2002.
4. Химическая энциклопедия: Т.1. - М.: Советская энциклопедия, 1988.
5. Болячевская К.И., Полякова Е.В., Остаева Г.Ю. Справочные материалы по общему и элективным курсам химии / МАДИ (ГТУ). - М., 2006.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. Предмет и задачи аналитической химии.	
Аналитические реакции .....	3
1.1. Предмет и задачи аналитической химии .....	3
1.2. Аналитические реакции. Условия и способы их проведения .....	4
1.3. Предварительный анализ водного раствора, содержащего смесь солей, по цвету, запаху, значению рН .....	6
ГЛАВА 2. Качественный химический анализ катионов .....	8
2.1. Кислотно-основной метод классификации катионов по аналитическим группам .....	8
2.2. Внутригрупповой анализ катионов и аналитические реакции их обнаружения .....	10
2.2.1. Первая группа ( $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ ) .....	10
2.2.2. Вторая группа ( $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ ) .....	11
2.2.3. Третья группа ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ) .....	12
2.2.4. Четвертая группа ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ ) .....	14
2.2.5. Пятая группа ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ ) .....	16
2.2.6. Шестая группа ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ ) .....	18
ГЛАВА 3. Качественный химический анализ анионов .....	18
3.1. Классификация анионов по аналитическим группам ...	18
3.2. Внутригрупповой анализ анионов и аналитические реакции их обнаружения .....	19
3.2.1. Первая группа ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ ) .....	20
3.2.2. Вторая группа ( $\text{S}^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ ) .....	22
3.2.3. Третья группа ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{MnO}_4^-$ ) .....	24
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА “Обнаружение и идентификация катионов и анионов в смешанном водном растворе двух солей, не имеющих общего иона” .....	25
Литература .....	31



Редактор И.А.Короткова  
Технический редактор И.А.Короткова

---

Подписано в печать	11.01.2008 г.	Формат 60x84/16
Печать офсетная	Усл. печ. л. 2,0	Уч.-изд. л. 1,6
Тираж 200 экз.	Заказ	Цена 14 р.

---

Ротапринт МАДИ(ГТУ). 125319, Москва, Ленинградский просп., 64