



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Самарский государственный технический университет»**  
**(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)**

---

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

# **КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ I-IV АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП**

Методические указания  
к лабораторным работам

**Самара**  
**Самарский государственный технический университет**  
**2017**

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.215

**Качественный химический анализ катионов I-IV аналитических групп:**  
Метод. указ. к лаб. работам /; Сост. Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая. Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2017. - 39 с.

Рассмотрено дробное и систематическое качественное химическое определение катионов I-IV аналитических групп в водных растворах кислотно-основным методом.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих курс «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02 и 19.03.04.

УДК 543.215

Составитель канд. хим. наук. Б.М. Стифатов,  
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая.  
Рецензент канд. хим. наук Г.С. Муковнина

@ Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая,  
составление, 2017  
@ Самарский государственный  
технический университет, 2017

# 1. АНАЛИЗ КАТИОНОВ

## 1.1. Деление катионов на аналитические группы

В основу деления катионов на аналитические группы по кислотно-щелочной классификации положены главнейшие свойства катионов: отношение к минеральным кислотам (соляной и серной), т.е. свойства вступать в обменное разложение с важнейшими кислотными остатками, и отношение к едким щелочам и аммиаку, т.е. их свойства образовывать типичные гидроксиды, или свойства амфотерности этих гидроксидов, или свойства их образовывать с аммиаком комплексные ионы. В соответствии этим при указанной систематике все катионы делятся на шесть аналитических групп (см. таблицу).

Группа	Катионы	Групповой реактив	Характер получаемых соединений
I	$K^+, Na^+, NH_4^+$	-	-
II	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	2 моль/л HCl	Осадок $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$
III	$Ba^+, Sr^{2+}, Ca^{2+}, (Pb^{2+})$	4 моль/л $H_2SO_4$	Осадок $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4, PbSO_4$
IV	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, As^{3+}, As^{5+}$	Избыток NaOH	Раствор $AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^-, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}$
V	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}$	Избыток $NH_4OH$	Осадок $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Bi(OH)_3, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Sb(OH)_3$
VI	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	Избыток $NH_4OH$	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_4]^{2+}, [Ni(NH_3)_4]^{2+}$

*I группа* - катионы, не имеющие группового реактива ( $K^+, Na^+, NH_4^+$ ), - характеризуются тем, что с минеральными кислотами и щелочами они осадка не образуют, их хлориды и сернокислые соли, а также гидроксиды растворимы в воде.

**II группа** - катионы группы соляной кислоты ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) - характеризуются тем, что с разбавленной соляной кислотой катионы образуют осадки хлоридов.

**III группа** - катионы группы серной кислоты ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). С разбавленной серной кислотой они образуют осадки сульфатов.

**IV группа** - катионы амфотерных оксидов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ), которые характеризуются тем, что с избытком едкой щелочи образуют растворимые щелочные соли  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaCrO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ . Если же вместе с избытком щелочи действовать окислителем, например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то катионы данной группы

образуют растворимые соли такого состава:  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$

**V группа** - катионы типичных гидроксидов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ), которые характеризуются нерастворимостью их гидроксидов ни в сильных, ни в слабых щелочах.

**VI группа** - катионы-комплексобразователи аммиаков ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Для них характерна растворимость их гидроксидов в растворе аммиака с образованием комплексных солей - аммиаков.

## 1.2. Общие методические указания при обнаружении катионов

Для обнаружения каждого катиона используются, систематический или дробный или тот и другой вместе. У каждого из этих методов есть свои достоинства.

Прежде чем приступить к обнаружению катионов в контрольных задачах, каждый студент должен:

- научиться чётко проводить общеаналитические и характерные реакции на каждый катион с соблюдением всех необходимых условий при проведении этих реакций;
- проводить характерные реакции на каждые однотипные катионы в том случае, если они находятся в растворе: а) только одни; б) в присутствии не мешающих их открытию других катионов; в) после удаления из раствора катионов, мешающих открытию данного катиона;
- проводить характерные реакции из растворов, содержащих катионы, мешающие открытию данных катионов, уметь: а) добиваться

полноты их осаждения; б) проводить проверку этой полноты осаждения;

- вести в рабочей тетради четкую и ясную запись в молекулярной форме уравнений каждой производимой аналитической реакции с подробным описанием получаемого при этом внешнего эффекта (цвет и форма осадка, изменение цвета раствора, быстрое или медленное появление осадка и т.д.);
- научиться сопоставлять результаты анализа со всеми наблюдениями и предложениями, сделанными в процессе работы.

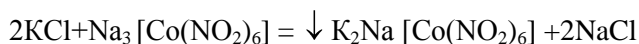
## 2. ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

К I аналитической группе катионов принадлежат ионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ . Почти все соли этих катионов, а также их гидроксиды растворимы в воде. При этом растворимость солей минеральных кислот калия, натрия и аммония очень велика. Поэтому  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  в кислых и щелочных растворах осадков не образуют, и обнаружение их в виде осадков должно производиться только в нейтральных средах. Отмеченные свойства катионов калия, натрия и аммония указывают на то, что аналитических реакций, вызывающих выпадение их в осадок, очень немного; хорошая растворимость солей калия, натрия и аммония обуславливает также отсутствие для них общеаналитических и групповых реактивов. Следовательно, каждый из этих катионов можно обнаружить или в присутствии двух остальных, или же при удалении только одного из них в водных растворах все катионы первой группы бесцветны

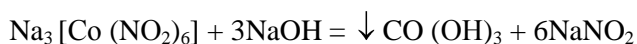
### 2.1. Реакции катионов калия

Реакции открытия катионов калия, основные на образовании осадков, очень немногочисленны. Наиболее употребительной и общедоступной аналитической реакцией для обнаружения катионов калия является реакция с **кобальтинитритом натрия**.

Кобальтинитрит натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  (гексанитрокобальтиат натрия) с катионами калия образует трудно-растворимую двойную комплексную соль, выпадающую в виде желтого кристаллического осадка:



Осадок кобальтинитрита калия-натрия растворим в сильных кислотах, но не растворим в слабых. Поэтому указанную реакцию при обнаружении ионов калия можно проводить и в слабокислой среде. Однако в щелочной среде открытие катионов калия этой реакцией проводить нельзя, так как кобальтинитрит натрия со щелочами также вступает в химическое взаимодействие с образованием темно-бурого осадка гидрата окиси кобальта:



Ионы аммония с кобальтинитритом натрия тоже образуют желтый осадок  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , аналогичный кобальтинитриту калия-натрия. Следовательно, обнаружение ионов калия описанной выше реакцией можно производить только в отсутствии ионов аммония в анализируемом растворе.

#### Условие проведения реакции

1. Для проведения реакции применяют свежеприготовленный раствор реактива.
2. Реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде, при  $\text{pH} = 3-7$ , но ни в коем случае не в щелочной.
3. Реакцию проводят на холоде, т.е. без подогревания.
4. В анализируемом растворе должны отсутствовать соли аммония.

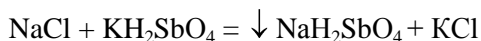
#### Выполнение реакции

В пробирку помещают 2-3 капли кобальтинитрита натрия. При этом из раствора немедленно выпадает желтый осадок.

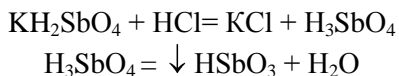
## 2.2. Реакции катионов натрия

Общедоступных аналитических реакций на катионы натрия очень немного. Дигидроантимонат калия  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  (кислый ортосурь-

мянокислый калий) с катионами натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ :



С повышением температуры растворимость  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  значительно увеличивается. В разбавленных щелочах осадок не растворяется. В кислой среде реактив разлагается с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия дигидроантимонатом калия нельзя, так как в этой среде образуется осадок даже и при отсутствии ионов натрия. Хотя образующийся при этом осадок метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$  аморфный, однако по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка, дигидроантимоната натрия  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает «переоткрытие» катионов натрия описанной выше реакцией, так как всякий кислый раствор, если он не содержит эти катионы, будет давать белый осадок при добавлении реактива. Растворы солей аммония с дигидроантимонатом калия также образуют осадок  $\text{HSbO}_3$  за счет гидролиза соли и создания тем самым кислой среды раствора.

Растворы солей аммония с дигидроантимонатом калия также образуют осадок  $\text{HSbO}_3$  за счет гидролиза соли и создания тем самым кислой среды раствора.

#### Условия проведения реакции.

1. Реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной среде ( $\text{pH} = 7-8$ ), но ни в коем случае не в кислой.
2. Осаждение  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  лучше идет без нагревания.
3. Концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика, так как чувствительность реакции сравнительно небольшая.

4. Осадок  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  склонен к пресыщению раствора поэтому образование его можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки пробирки.
5. В анализируемом растворе должны отсутствовать соли аммония.

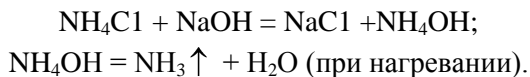
### Выполнение реакции

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли натрия, прибавляют к нему столько же раствора  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  и потирают стеклянной палочкой внутренние стенки пробирки. При этом медленно выпадает кристаллический осадок в виде белой мути.

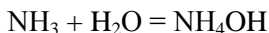
### 2.3. Реакции катионов аммония

Для обнаружения катионов аммония общепринятыми являются две реакции: 1) выделение газообразного аммиака; 2) образование трудно-растворимой комплексной соли йодистого оксидимеркураммония.

Едкие щелочи  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  взаимодействуют с солями аммония с образованием гидроксида аммония, который при нагревании легко разлагается с выделением газообразного аммиака:



Выделяющийся при этом аммиак можно обнаружить по запаху или по изменению цвета смоченной водой красной лакмусовой бумажки на синий, которое обуславливается щелочными свойствами образующегося на бумажке  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



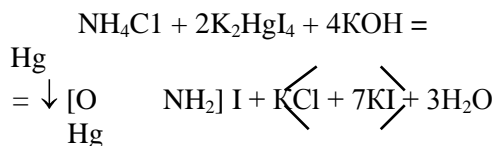
При обнаружении аммиака этим способом лакмусовую бумажку следует держать в парах  $\text{NH}_3$  над пробиркой, не касаясь стенок пробирки и, тем более, анализируемого раствора.

### Выполнение реакции



В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли аммония, добавляют несколько капель раствора щелочи (NaOH или KOH) и нагревают раствор до слабого кипения. Выделяющийся аммиак обнаруживают по запаху или описанным выше способом по лакмусовой бумажке.

Открытию катионов аммония этой реакцией не мешают никакие другие катионы, т.е. эта реакция на  $\text{NH}_4^+$  является специфической. Реактив Несслера  $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$  (щелочной раствор тетраиодомеркурата калия) с растворами солей аммония образует красно-бурый аморфный осадок йодистого оксидимеркураммония:

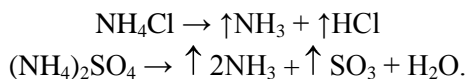


Реакция очень чувствительна. При наличии следов ионов аммония реактив Несслера вызывает желтое окрашивание раствора и не дает осадка. В избытке солей аммония осадок растворяется, поэтому при выполнении описанной реакции необходимо вводить избыток реактива. Реакции мешают все катионы, которые с щелочами образуют окрашенные осадки гидроксидов (например, ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{C}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.). Но если мешающие катионы предварительно осадить щелочью (на холоде) и выпавший осадок отфильтровать, то в фильтрате ион аммония можно обнаружить реактивом Несслера. Катионы калия и натрия не мешают обнаружению  $\text{NH}_4^+$  реактивом Несслера, так как они в химическое взаимодействие с этим реактивом не вступают.

#### *Выполнение реакции*

В пробирку помещают одну каплю раствора соли аммония, разбавляют дистиллированной водой до 0,5 мл, приливают 5 капель реактива Несслера. Сразу выпадает красно-бурый осадок йодистого оксидимеркураммония.

Термическое разложение. Все соли аммония, в отличие от солей металлов, в том числе калия и натрия, при сильном нагревании в сухом виде разлагаются с выделением летучих продуктов:



Этим свойством солей аммония пользуются для удаления  $\text{NH}_4^+$  из раствора.

### *Выполнение операции*

В фарфоровую чашку помещают 5 капель раствора соли аммония, выпаривают на электрической плитке (в вытяжном шкафу) досуха и сухой остаток прокаливают до полного его разложения

## **2.4. Ход анализа смеси катионов I аналитической группы**

Анализ смеси катионов I аналитической группы следует начинать с обнаружения аммония, присутствие которого мешает обнаружению ионов калия и натрия.

1. Обнаружение ионов  $\text{NH}_4^+$  производят в отдельной порции исследуемого раствора реакцией со щелочью или действием реактива Несслера.

К 1-2 каплям исследуемого раствора приливают 4-5 капель реактива Несслера. Выпадение красно-бурого осадка указывает на наличие в растворе ионов аммония.

2. Удаление солей аммония. Если ион аммония присутствует, его необходимо удалить перед обнаружением ионов калия и натрия. Для этого 12-15 капель исследуемого раствора помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Сухой остаток в чашке прокаливают до прекращения выделения белого «дыма» солей аммония. Чтобы убедиться в полном отсутствии солей аммония в прокаленном остатке, крупинку последнего помещают в пробирку, растворяют в 2 - 3 каплях дистиллированной воды и прибавляют 5 - 6 капель реактива Несслера. Появление красно-бурого осадка или желтого окрашивания указывает на то, что  $\text{NH}_4^+$  удален не полностью. Тогда смачивают сухой остаток в фарфоровой чашке концентрированной  $\text{HCl}$ , выпаривают и еще раз прокаливают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока проба на  $\text{NH}_4^+$  не станет отрицательной.

Добившись полного удаления  $\text{NH}_4^+$ , охлаждают содержимое чашки, обрабатывают 8 - 10 каплями дистиллированной воды и тща-

тельно перемешивают. Полученный раствор еще раз проверяют на полноту удаления аммония и после этого исследуют на присутствие катионов калия и натрия.

3. Обнаружение ионов калия производят в отдельной порции раствора, полученного после удаления аммония.

К 1 - 2 каплям исследуемого на калий раствора прибавляют 2 - 3 капли раствора  $\text{Na}_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Желтый осадок  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  указывает на присутствие ионов калия

4. Обнаружение катионов  $\text{Na}^+$  производят в части раствора, полученного после удаления аммония, реакцией с  $\text{K}_2\text{H}_2\text{SbO}_4$ , проводя ее в строго нейтральной среде.

К 2-3 каплям исследуемого на натрий раствора прибавляют столько же раствора  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  и протирают стеклянной палочкой стенки пробиркой. Медленное выпадение белого кристаллического осадка служит признаком наличия в растворе, ионов натрия.

### *Пример оформления контрольной работы*

## **КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №1**

### **Анализ смеси катионов I аналитической группы**

1. Обнаружение ионов аммония:

исп. раствор +  $\text{K}_2 [\text{HgI}_4] + \text{KOH} \rightarrow$  красно-бурый осадок

2. Удаление ионов аммония:

$t^\circ$



3. Обнаружение ионов калия:

исп. раствор +  $\text{Na}_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow$  осадка нет

4. Обнаружение ионов натрия:

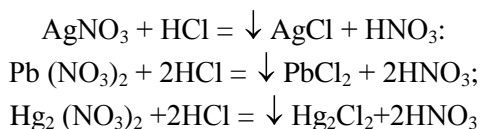
исп. раствор +  $\text{KH}_2\text{SbO}_4 \rightarrow$  белый кристаллический осадок

Вывод: в анализируемом растворе обнаружены ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Na}^+$

## **3 ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ**

### **3.1 Общеаналитические и групповые реакции**

Ко второй аналитической группе относятся катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Разбавленная соляная кислота образует малорастворимые осадки только с катионами этой группы, а со всеми остальными катионами химически не взаимодействует. Следовательно, эта кислота является групповым реактивом на указанные катионы, т.е. их можно выделить (в виде осадка) соляной кислотой из смеси катионов всех аналитических групп. В водных растворах все катионы 2 аналитической группы бесцветны. Разбавленная соляная кислота со всеми катионами II группы образует белые осадки хлоридов, из которых хлорид свинца кристаллический, а хлориды серебра и ртути - аморфные, творожистые:



Образующиеся хлориды серебра, свинца и ртути обладают неодинаковой растворимостью в воде и других растворителях. Так, осадок  $\text{PbCl}_2$  довольно хорошо растворяется в горячей воде. Это свойство хлористого свинца используется при анализе для отделения его от хлоридов серебра и ртути.

Хлорид серебра в разбавленных кислотах нерастворим, но легко переходит в раствор под действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексной соли аммиаката серебра:



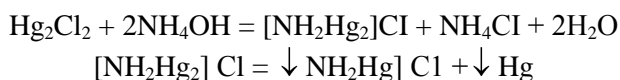
Если на полученный раствор аммиаката серебра подействовать кислотой, например,  $\text{HNO}_3$ , то в осадок снова выпадает  $\text{AgCl}$ . Такое действие  $\text{NH}_4\text{OH}$  используется в ходе анализа для отделения хлорида серебра от хлорида ртути, а действие  $\text{HNO}_3$  на полученный раствор аммиаката серебра для обнаружения ионов серебра.

#### Выполнение реакции

В пробирку помещают 4 - 5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$  и прибавляют туда 2 - 3 капли раствора  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывают и на фильтре обрабатывают его  $\text{NH}_4\text{OH}$ , предварительно подставив под воронку чистую пробирку. Прозрачный раствор, собранный в

пробирке, подкисляют  $\text{HNO}_3$  (по лакмусу). При этом аммиачный комплекс серебра разрушается и в осадок снова выпадает хлорид серебра в виде слабой белой мути.

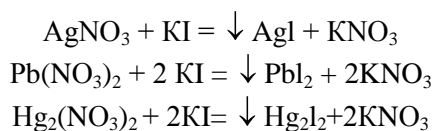
Хлорид одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  под действием раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  не растворяется, а взаимодействует с ним с образованием хлористого димеркураммония, который вследствие чрезвычайной неустойчивости немедленно разлагается на трудно-растворимый меркураммоний и металлическую ртуть. Последняя при этом выделяется в мелкораздробленном состоянии, придавая осадку черную окраску:



Эта реакция является наиболее характерной для ионов одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

#### Выполнение реакции

В пробирку помещают 3 - 4 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , добавляют туда 2 - 3 капли раствора  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  отфильтровывают, на фильтре обрабатывают  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осадок на фильтре мгновенно чернеет вследствие выделения металлической ртути йодистый калий  $\text{KI}$  с катионами второй группы образует трудно-растворимые кристаллические осадки:  $\text{AgI}$  и  $\text{PbI}_2$  желтого цвета,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  - зеленого цвета:

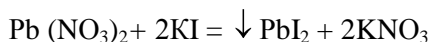


Хотя эта реакция, как и реакция с соляной кислотой, является общепроаналитической, однако свойства образующихся при этом иодидов серебра, свинца и ртути настолько различны, что они могут быть использованы при обнаружении катионов этих элементов. Хромовокислый калий  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  с Катионами серебра, свинца и ртути образует малорастворимые осадки:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  - красно-бурого цвета,  $\text{PbCrO}_4$  - желтого и  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  - красного цвета.

#### Характерные и специфические реакции

1. Реакции катионов серебра. При обнаружении катионов серебра пользуются реакциями получения  $\text{AgCl}$ , взаимодействия  $\text{AgCl}$  с избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$  и последующего разрушения образующихся при этом комплексных ионов  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$  + азотной кислотой (см. с. 9). Эта общепроаналитическая реакция специфична для катионов серебра чрезвычайно чувствительна.

2. Реакции катионов свинца. Йодистый калий  $\text{KI}$  образует с ионами  $\text{Pb}_2^+$  + желтый осадок йодистого свинца:



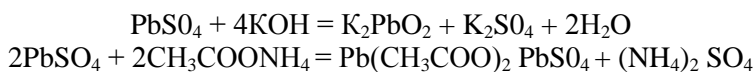
Растворимость йодистого свинца с повышением температуры резко увеличивается, а при охлаждении горячих растворов  $\text{Pb}_2$  последний снова выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов.

Эта общепроаналитическая реакция на катионы свинца, являясь наиболее характерной и достаточно чувствительной, используется как основная реакция для обнаружения свинца из растворов его солей.

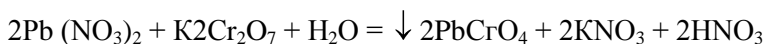
#### Выполнение реакции

К 2 - 3 каплям раствора соли свинца приливают 3 - 5 капель раствора  $\text{KI}$ . Образуется желтый осадок  $\text{PbI}_2$ . После выделения осадка прибавляют в пробирку 10-15 капель  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и нагревают. При этом осадок растворяется. Затем содержимое пробирки охлаждают под струей воды (или погружают пробирку в холодную воду). Снова в осадок выпадает  $\text{PbI}_2$ , но уже в виде блестящих золотистых кристаллов.

Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают ион свинца в виде белого осадка  $\text{PbSO}_4$ . Характерной особенностью сульфата свинца является его способность растворяться в едких щелочах и ацетате аммония:



Бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  образует малорастворимый хромат свинца желтого цвета

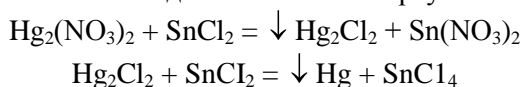


### **Реакцию проводят в присутствии $\text{CH}_3\text{COONa}$**

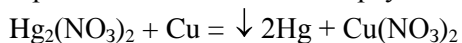
3. Реакции катионов одновалентной ртути. Наиболее характерной, достаточно чувствительной и, по существу, специфической реакцией на катионы одновалентной ртути является рассмотренное выше взаимодействие хлористой ртути с раствором аммиака (образование черного осадка, состоящего из смеси хлористого меркураммония и металлической ртути, см. с. 10). Этой реакцией, как правило, и пользуются в аналитических лабораториях для обнаружения катионов  $\text{Hg}_2^{2+}$

#### *Восстановление до металлической ртути*

1. При действии на раствор соли одновалентной ртути избытком раствора  $\text{SnCl}_2$  образуется белый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , сереющий вследствие восстановления до металлической ртути:



2. Если каплю раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  поместить на очищенную медную пластину и дать постоять некоторое время, тона медной пластине образуется серое пятно металлической ртути:



Если смыть раствор водой и полученное пятно протереть тканью или бумагой, оно становится зеркально блестящим.

Открытию  $\text{Hg}_2^{2+}$  описанными реакциями восстановления до металла мешают только катионы двухвалентной ртути, дающие аналогичный эффект.

### **Ход анализа смеси катионов II аналитической группы**

Систематический ход анализа смеси катионов группы соляной кислоты основан на различной растворимости хлоридов свинца, серебра и одновалентной ртути в воде и отношении этих хлоридов к раствору аммиака.

1. Осаждение катионов II группы. В пробирку помещают 20-25 капель исследуемого раствора и приливают к нему по каплям при перемешивании 1,5-кратный объем HCl. Через 1-2 минуты полученный осадок (смесь  $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) отфильтровывают и промывают холодной водой, подкисленной несколькими каплями HCl.

2. Отделение и обнаружение ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Осадок хлоридов катионов II группы переносят с фильтра в фарфоровую чашку, обрабатывают 20-30 каплями дистиллированной воды и нагревают до кипения. При этом из осадка переходит в раствор  $\text{PbCl}_2$ , а  $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  остаются нерастворенными. Горячий раствор быстро отделяют от осадка фильтрованием и испытывают на присутствие иона свинца реакцией с йодистым калием. Образование золотистых кристаллов  $\text{PbI}_2$  (после нагревания раствора и последующего охлаждения) указывает на присутствие ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . В этом случае его полностью удаляют из осадка, обрабатывая последний на фильтре несколько раз большим количеством (2-3 мл) горячей воды. Промывание продолжают до отрицательной реакции на ион  $\text{Pb}^{2+}$  с хроматом калия.

3. Отделение  $\text{Ag}^+$  и обнаружение  $\text{Hg}_2^{2+}$ . К осадку на фильтре (смесь  $\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), оставшемуся после полного удаления свинца, прибавляют (в зависимости от его количества) 4-8 капель концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , собирая фильтрат в чистую пробирку. При этом  $\text{AgCl}$  растворяется с образованием комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и уходит в фильтрат, а  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  превращается в смесь  $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$  серо-черного цвета. Следовательно, мгновенное почернение осадка на фильтре при действии аммиака указывает на присутствие ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

4. Обнаружение ионов  $\text{Ag}^+$ . К части фильтрата, содержащего комплексную соль  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , добавляют каплю фенолфталеина, затем по каплям  $\text{HNO}_3$  (до исчезновения красной окраски) и 1-2 капли избытка кислоты до явно кислой реакции. Образование белого осадка или слабой мути хлористого серебра указывает на присутствие в исследуемом растворе ионов  $\text{Ag}^+$ .

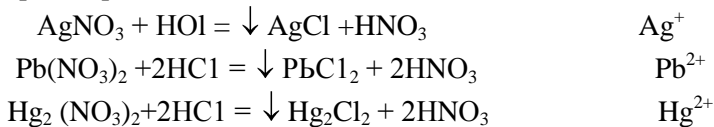
*Пример оформления контрольной работы.*

## КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2

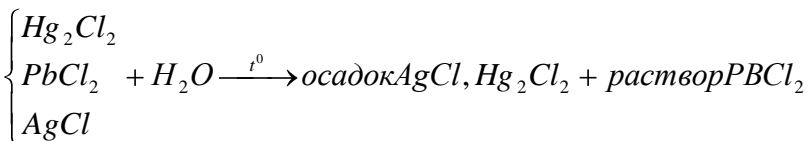
*Анализ смеси катионов // аналитической группы*



1. Осаждение катионов II группы групповым реактивом:  
 исп. раствор + HCl → белый осадок



2. Отделение ионов свинца:  
 осадок

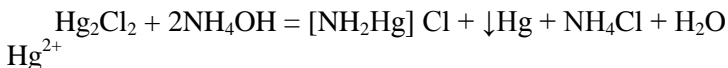


3. Обнаружение ионов свинца:

раствор + KI → желтый осадок, т. е.



4. Отделение ионов серебра и обнаружение  $\text{Hg}^{2+}$   
 осадок +  $\text{NH}_4\text{OH}$  → черный осадок + раствор,  
 т. е.



$\text{Hg}^{2+}$



5. Обнаружение ионов серебра:

раствор +  $\text{HNO}_3$  → нет осадка (мути)

Вывод: в анализируемом растворе обнаружены ионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

## 4. ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

### 4.1. Общеаналитические и групповые реакции

К III аналитической группе относятся катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Специфических реакций на отдельные катионы группы серной кислоты не имеется, поэтому обнаружение их производится, как правило, при помощи общеаналитических реакций. Получающиеся в результате этих реакций трудно-растворимые соединения бария, стронция и кальция по внешнему виду отличить друг от друга невозможно. Однако многие из этих соединений очень сильно различаются своей растворимостью в воде, а некоторые из них - в органических растворите-

лях. На различных растворимостях малорастворимых соединений бария, стронция и кальция и основано их отделение друг от друга и последующее обнаружение из растворов.

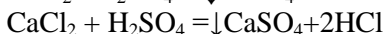
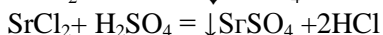
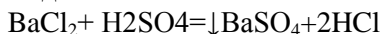
Со всеми минеральными кислотами, за исключением азотной и галоидоводородных, катионы III группы образуют малорастворимые соединения; из концентрированных растворов они осаждаются, также едкими щелочами в виде гидроксидов.

Следует отметить, что серная кислота образует осадки только с катионами  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , а с катионами других аналитических групп осадков не образует. Поэтому разбавленная серная кислота и является типичным групповым реактивом на катионы III аналитической группы.

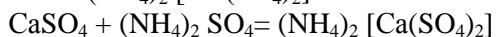
Все катионы III аналитической группы устойчивы по отношению к окислителям и восстановителям.

В водных растворах катионы III группы бесцветны.

1. Разбавленная серная кислота и растворы её солей образуют белые кристаллические осадки со всеми катионами III группы:



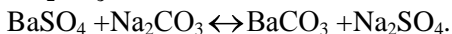
Все эти осадки нерастворимы в щелочах и кислотах, но обладают различной растворимостью в воде. Наименее растворимым является сульфат бария ( $K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ). Наименее растворимым – сульфат кальция ( $K_s = 6,1 \cdot 10^{-5}$ ). По этой причине при действии серной кислоты сульфаты бария и стронция осаждаются практически полностью, а сульфат кальция частично остается в растворе. Для достижения более полного осаждения  $CaSO_4$  к его насыщенному раствору приливают равный, объем органического растворителя (спирта или ацетона). Растворимость  $CaSO_4$  в присутствии органического растворителя сильно понижается, и ионы кальция полностью переходят в осадок. Этим свойством сульфата кальция пользуются при отделении и обнаружении катионов кальция дробным методом. В отличие от  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$  растворимость  $CaSO_4$  в значительной степени повышается в присутствии сернокислого аммония. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль состава  $(NH_4)_2 [Ca (SO_4)_2]$



Отсюда следует, что если осаждение смеси катионов бария, стронция и кальция производить не серной кислотой, а избытком на-

сыщенного раствора  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ , то в осадок выпадут только сульфаты бария и стронция, а ионы  $\text{Ca}^{2+}$  останутся в растворе, что используется при анализе раствора данной группы катионов.

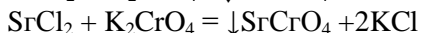
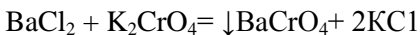
С тем чтобы в ходе анализа перенести осадок сульфатов катионов III группы в раствор, необходимо сначала сульфаты перевести в карбонаты действием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



Для прохождения этой реакции слева направо необходимо осадок сульфатов поместить в фарфоровую чашку, прилить концентрированный раствор карбоната натрия и кипятить в течение 2-3 минут. После этого раствор с осадка слить, заменив его новой порцией карбоната натрия, и операцию повторить 2-3 раза. Отфильтрованный и промытый осадок карбонатов катионов III группы легко растворяется в уксусной кислоте, например:



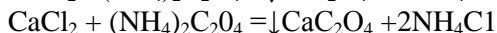
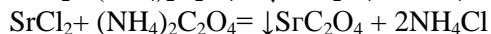
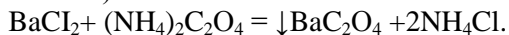
2. Хромовокислый калий  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  с катионами бария и стронция образует желтые кристаллические осадки  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$ , легко растворимые в соляной и азотной кислотах:



Отличительной особенностью  $\text{SrCrO}_4$  по сравнению с  $\text{BaCrO}_4$  является то, что эта соль растворяется и в уксусной кислоте, тогда как  $\text{BaCrO}_4$  под действием этой кислоты в раствор не переходит. Такая особенность в свойствах хроматов бария и стронция используется при анализе для открытия катионов бария в присутствии стронция.

Катионы кальция с хромат-ионами осадка не образуют.

3. Щавелевокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с катионами бария, стронция и кальция образует белые кристаллические осадки щавелевокислых солей (оксалатов):

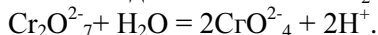


Наиболее полно при этом осаждаются катионы кальция, так как растворимость оксалата кальция значительно меньше растворимости оксалатов бария и стронция. Все эти осадки хорошо растворяются в соляной и азотной кислотах. В уксусной кислоте оксалат кальция практически нерастворим, а оксалаты бария и стронция растворяются заметно.

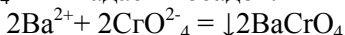
## 4.2. Характерные реакции

1. Реакции катионов бария. Наиболее характерной реакцией на катион бария является реакция образования желтого осадка  $\text{BaCrO}_4$  в уксуснокислой среде.

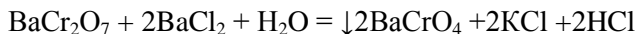
Бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  образует с ионами бария желтый кристаллический осадок  $\text{BaCrO}_4$ , а не  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ , как можно было бы ожидать. Причина этого заключается в следующем. В растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , кроме ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  имеется также небольшое количество ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , образующихся в результате взаимодействия ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  с водой



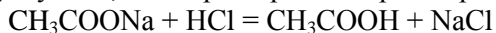
Концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , однако, достаточна для того, чтобы произведение растворимости  $\text{BaCrO}_4$  оказалось превышенным, причем раньше, чем достигается произведение растворимости  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ . Поэтому именно  $\text{BaCr}_2\text{O}_4$  и выпадает в осадок:



Общее уравнение реакции



Осадок  $\text{BaCrO}_4$  растворим в сильных кислотах и не растворим в уксусной кислоте. Так как сильная кислота  $\text{HCl}$  образуется в результате самой реакции, то реакция до конца не доходит. Можно, однако, добиться полноты осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , если кроме  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  прибавить к раствору  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . При этом сильная кислота будет заменена слабой кислотой - уксусной, в которой хромат бария нерастворим.



Ионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  при действии бихромата калия осадков не образуют и открытию  $\text{Ba}^{2+}$  не мешают.

Рассмотренная реакция применяется не только для обнаружения ионов бария, но и для отделения их от ионов стронция и кальция.

Условия проведения реакции

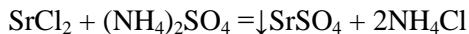
1. Реакцию проводят в слабокислой среде ( $\text{pH}=3-5$ )
2. При осаждении ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в кислой среде раствором бихромата калия необходимо добавлять в раствор уксуснокислый натрий
3. Осаждение ведут при нагревании, способствующем выделению в осадок  $\text{BaCrO}_4$ .

## Выполнение реакции

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли бария, добавляют столько же раствора  $K_2Cr_2O_7$  и 2-3 капли  $CH_3COONa$ . В результате реакции выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария

2. Реакции катионов стронция. Наиболее характерными реакциями на катион  $Sr^{2+}$  является реакция образования осадка сульфата стронция при действии насыщенного раствора сульфата аммония или насыщенного раствора гипса.

Сульфат аммония  $(NH_4)_2SO_4$  образует с ионами стронция белый кристаллический осадок сульфата стронция, практически нерастворимый в кислотах:



Повышение температуры способствует более полному осаждению сульфата стронция, поэтому указанную реакцию необходимо проводить при нагревании раствора до  $60-70^{\circ}$ . Осадок обычно появляется не сразу, а спустя некоторое время после прибавления реактива.

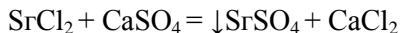
Соли бария также дают осадок сульфатом аммония, при чем осадок образуется сразу после прибавления реактива. Следовательно, реакцию обнаружения ионов стронция действием сульфата аммония можно производить только после удаления из раствора ионов бария.

Ионы кальция не мешают проведению этой реакции, по сколоку сульфат кальция растворяется в избытке сульфата аммония с образованием комплексной соли  $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$  (см. С. 20).

## Выполнение реакции

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли стронция, прибавляют 6-8 капель насыщенного раствора  $CaSO_4$  и нагревают до  $60-70^{\circ}$ . Появление через некоторое время белого осадка указывает на присутствие в растворе ионов стронция.

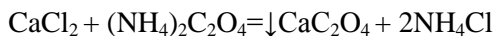
Гипсовая вода, т. е. насыщенный раствор гипса  $CaSO_4$ , также образует с ионами стронция осадок сульфата стронция.



Поскольку концентрация сульфат-ионов в гипсовой воде очень мала, в результате реакции получается не обильный осадок, а лишь незначительная муть  $\text{SrSO}_4$ , которая появляется очень медленно. Нагревание раствора ускоряет образование мути.

Соли бария также образуют с гипсовой водой муть, причем эта муть образуется сразу. Следовательно, реакция с гипсовой водой может при меняться для открытия ионов стронция лишь после отделения ионов бария.

3. Реакция катионов кальция. Щавелевокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (оксалат аммония) образует с ионами кальция белый кристаллический осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте:

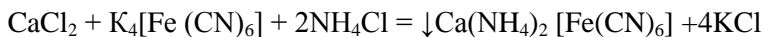


Из всех общепроаналитических реакций взаимодействие ионов кальция с оксалат-ионами является наиболее чувствительной реакцией, дающей возможность открывать их из нейтральных или уксуснокислых растворов после удаления ионов бария и стронция.

#### Выполнение реакции

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кальция и столько же раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В результате реакции выпадает белый кристаллический осадок.

Ферроцианид калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (железистосинеродистый калий) дает возможность открывать ионы кальция в присутствии солей стронция. Реакцию можно представить уравнением:



Образуется белый кристаллический осадок двойной комплексной соли  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , не растворимый в уксусной кислоте. Реакцию проводят при  $\text{pH}=9$ , т. е. в присутствии аммонийной буферной смеси. Однако указанная реакция недостаточно чувствительна. Кроме того, катионы,  $\text{Ba}^{2+}$  при значительной их концентрации образуют с ферроцианидом калия аналогичный осадок. Поэтому описанная реакция широкого применения в химическом анализе не имеет и может быть ис-

пользована для обнаружения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  только после удаления из раствора солей бария.

### Выполнение реакции

К 2-3 каплям раствора соли кальция прибавляют по капле растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , нагревают и прибавляют 2-3 капли насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Выпадает белый кристаллический осадок  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

### 4.3. Ход анализа смеси катионов III аналитической группы

1. Обнаружение ионов  $\text{Ba}^{2+}$ . В исследуемом растворе необходимо прежде всего обнаружить ион бария действием  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , поскольку  $\text{Ba}^{2+}$  мешает обнаружению  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , и удалить его из раствора.

Помещают в пробирку 2-3 капли исследуемого раствора, добавляют столько же раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 2-3 капли  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; желтый осадок  $\text{BaCrO}_4$  указывает на присутствие в растворе ионов  $\text{Ba}^{2+}$ .

2. Отделение бария. Если барий обнаружен, его необходимо удалить, из раствора перед обнаружением ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Для этого 20 капель исследуемого раствора помещают в пробирку или стаканчик и прибавляют 10 капель  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , смесь нагревают до кипения, после чего прибавляют по каплям  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет, т. е. в цвет самого реактива. Появление такой окраски свидетельствует об избытке  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в растворе и, следовательно, о полноте осаждения бария. Выпавший осадок  $\text{BaCrO}_4$  отфильтровывают и отбрасывают. Фильтрат собирают в стаканчик и исследуют.

3. Осаждение  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Прежде всего необходимо освободиться от избытка прибавленного при осаждении бария бихромата калия, который своей яркой окраской затруднит в дальнейшем обнаружение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Для этого к фильтрату, полученному после удаления  $\text{Ba}^{2+}$  прибавляют твердый  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (или его насыщенный раствор) до сильно щелочной реакции (по лакмусу) и нагревают смесь до  $60-70^\circ$ . Выпавший осадок (смесь  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) исследуют (см. п. 4), а фильтрат, содержащий хроматы и избыток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  отбрасывают.

4. Растворение осадка. Промытый осадок  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  обрабатывают на фильтре 10-20 каплями подогретой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , подставив под воронку чистую пробирку. Если осадок полностью не растворится, его

на фильтре вновь обрабатывают, но уже не кислотой, а подогретым фильтратом, полученным после первой обработки. Повторную обработку осадка одной и той же порцией фильтрата следует продолжать до тех пор, пока он полностью не перейдет в раствор.

5. Обнаружение и отделение ионов  $\text{Sr}^{2+}$ . К 2-3 каплям полученного (см. п. 4) уксуснокислого раствора прибавляют 3-4 капли прозрачной гипсовой воды  $\text{CaSO}_4$  или 8-10 капель насыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и нагревают. Появление через некоторое время белой мути  $\text{SrSO}_4$  указывает на присутствие  $\text{Sr}^{2+}$  в растворе. При отсутствии мути нагревают еще 5-8 мин и только после этого делают заключение об отсутствии  $\text{Sr}^{2+}$ . Если  $\text{Sr}^{2+}$  присутствует, осаждают его из всей порции уксуснокислого раствора двукратным по объему избытком раствора сульфата аммония при нагревании. При этом  $\text{Sr}^{2+}$  осаждается в виде  $\text{SrSO}_4$ , а ион  $\text{Ca}^{2+}$ , сульфат которого растворим в избытке  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , остается в виде комплексного соединения  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ . Осадок  $\text{SrSO}_4$  отфильтровывают и отбрасывают. В фильтрате проверяют полноту удаления  $\text{Sr}^{2+}$  реакциями с  $\text{CaSO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при нагревании.

6. Обнаружение ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . К части раствора, полученного после отделения  $\text{Sr}^{2+}$ , прибавляют равный объем раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  выпадает белый осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , не растворимый в уксусной кислоте.

Примечание. Применяя реакцию  $\text{Ca}^{2+}$  с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , которой присутствие  $\text{Sr}^{2+}$  не мешает, можно обойтись и без отделения стронция. Для этого к 2-3 каплям раствора, полученного в соответствии с указаниями п. 4, прибавляют 2-3 капли насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В присутствии кальция выпадает белый кристаллический осадок  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , не растворимый в уксусной кислоте.

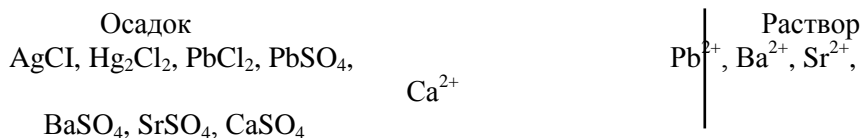
## 5. ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ II и III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Анализируемый раствор смеси катионов II и III аналитических групп довольно часто содержит осадок хлоридов свинца, серебра и одновалентной ртути, или сульфатов бария, стронция, кальция и свинца, или то и другое вместе. Прежде чем приступить к анализу раствора, необходимо провести исследование осадка. Если раствор не имеет осадка, его исследуют в соответствии с указаниями разд. 5.2



## 5.1. Исследование осадка

Если в растворе содержится осадок, то поступают следующим образом. К 25-30 каплям анализируемой смеси со взмученным осадком добавляют 6-7 капель  $\text{NH}_3$ , перемешивают нагревают до  $60-70^\circ$ , охлаждают, добавляют 10 капель соляной кислоты (1: 1), дают постоять 2-3 мин и отфильтровывают. Проверяют полноту осаждения и группы катионов. В осадке могут содержаться хлориды и группы и сульфаты III группы, а также сульфат свинца. В фильтрате могут находиться катионы  $\text{Pb}^{2+}$  и катионы III группы:



Полученный осадок переносят с фильтра в фарфоровую чашку, обрабатывают 20-30 каплями дистиллированной воды и нагревают до кипения. При этом  $\text{PbCl}_2$  из осадка переходит в раствор. Горячий раствор быстро отделяют от осадка фильтрованием и определяют в нем катион  $\text{Pb}^{2+}$  йодистым калием. В случае присутствия свинца его полностью удаляют из осадка путем многократного промывания последнего горячей водой (до отрицательной реакции с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в промывной жидкости). Определение катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  производят следующим образом. К осадку на фильтре, оставшемуся после удаления хлорида свинца, прибавляют 10-12 капель концентрированного аммиака. При этом хлорид серебра растворяется, переходя в комплексную аммиачную соль, а хлорид закисной ртути дает осадок черного цвета (мгновенное почернение), что указывает на присутствие  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Серебро обнаруживают в аммиачном фильтрате действием азотной кислоты, которую приливают до кислотной реакции среды (по лакмусу). Если обнаружены ионы  $\text{Ag}^+$ , то их полностью удаляют, обрабатывая осадок на фильтре 2-3 раза аммиаком до отрицательной реакции на серебро. Осадок на фильтре промывают водой переносят и фарфоровую чашку, добавляют 15-20 капель уксусного аммония, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают до  $60-70^\circ$ . При этом сульфат свинца и хлоридмеркураммония растворяются. В фильтрате обнаруживают катион  $\text{Pb}^{2+}$ , если свинец обнаружен, то его удаляют из осадка

повторным действием ацетата аммония до отрицательной реакции на свинец.

После этого в осадок остаются только сульфаты катионов III группы. Осадок промывают горячей водой и присоединяют к осадку № 3 (см. разд. 5.3.). Раствор, содержащий свинец и катионы III группы, исследуют в соответствии с указаниями разд. 5.3.

### 5.2. Выделение и обнаружение III группы катионов

К 30 каплям исследуемого раствора приливают по каплям при перемешивании 1,5-кратный объём HCl. Через 1-2 мин осадок, содержащий хлориды II группы, отфильтровывают и промывают водой, подкисленной раствором HCl (для понижения растворимости PbCl<sub>2</sub>).

Осадок № 1:  
Раствор № 1:  
AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>  
Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>

|

Осадок № 1 исследуют, как описано в ходе анализа смеси катионов II аналитической группы. Раствор № 1 анализируют (см. разд. 5.3).

### 5.3. Выделение и обнаружение III группы катионов

Раствор № 1, содержащий Pb<sup>2+</sup> и катионы III аналитической группы, обрабатывают 10-15 каплями раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при нагревании, проверяют полноту осаждения и дают постоять 10 мин. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой.

Осадок № 2:

PbSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>,  
SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>

определению,

обнаружения

(см. примечание).

Раствор № 2:

При анализе смеси катионов II и III групп фильтрат не содержит катионов, подлежащих

и отбрасывается после

в нем ионов кальция

Осадок № 2 обрабатывают в фарфоровой чашке 30% -ным раствором уксуснокислого аммония при нагревании. В фильтрате обнаруживают катион  $Pb^{2+}$ . Если свинец обнаружен, его полностью удаляют из осадка повторным действием ацетата аммония. Осадок сульфатов катионов III группы отфильтровывают и промывают 2 раза горячей водой.

Осадок № 3

$BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4$

Раствор № 3

$Pb^{2+}$

Чтобы проанализировать осадок № 3 на содержание катионов III группы, необходимо сульфаты бария, стронция и кальция превратить в соответствующие карбонаты действием  $Na_2CO_3$ . Для этого осадок № 3 переносят с фильтра в фарфоровую чашку, приливают 2-3 мл насыщенного раствора  $Na_2CO_3$  и кипятят 2-3 мин, время от времени перемешивая стеклянной палочкой. После этого, дав осадку отстояться, сливают с него жидкость и, заменив ее новой порцией раствора соды, повторяют кипячение. Повторив эту операцию 2-3 раза, осадок отфильтровывают, тщательно промывают горячей водой до полного удаления из него ионов  $SO_4^{2-}$  (проба промывной воды с  $BaCl_2$ ) и растворяют в 5-10 каплях подогретой  $CH_3COOH$ , подставив под воронку чистую пробирку. Если осадок полностью не растворится, его на фильтре обрабатывают повторно, но не кислотой, а теплым фильтратом, Полученным после первой обработки.

Раствор № 4

$Ba(CH_3COO)_2, Sr(CH_3COO)_2, Ca(CH_3COO)_2$

В полученном уксуснокислом растворе обнаруживают ионы  $Ba^{2+}$  действием  $K_2Cr_2O_7$ ;  $Sr^{2+}$  - действием  $(NH_4)_2SO_4$  или  $CaSO_4$  (после удаления  $Ba^{2+}$ ) и  $Ca^{2+}$  - действием  $K_4[Fe(CN)_6]$  (после удаления  $Ba^{2+}$  или  $(NH_4)_2C_2O_4$  (после удаления  $Ba^{2+}$  или  $Sr^{2+}$ ), как описано в ходе анализа смеси катионов III аналитической группы

Примечание. Вследствие неполного осаждения сульфата кальция при действии серной кислоты часть ионов кальция остается в растворе № 2, т.е. теряется. Для обнаружения ионов  $Ca^{2+}$  в этом растворе существует два способа.

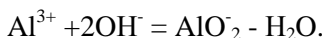
1. Поместить в пробирку 2-3 капли раствора № 2 и прибавить 6--8 капель органического растворителя (спирта или ацетона). В присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора будет выпадать белый осадок,  $\text{CaSO}_4$  так как растворимость последнего в спирте и ацетоне заметно уменьшается и происходит «досаждение» сульфата кальция.

2. Поместить в пробирку 2-3 капли раствора № 2. прибавить равный объём  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 3-4 капли  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора будет выпадать осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , так как растворимость его значительно меньше растворимости  $\text{CaSO}_4$ .

## 6. ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

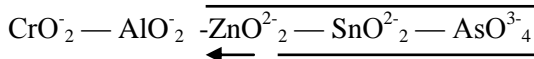
К IV аналитической группе относятся катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ .

Для катионов IV группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:



Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:

увеличение кислотных свойств



Увеличение основных свойств

Таким образом, при действии щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы, а так же в значительной степени катионы свинца и сурьмы, которые из практических соображений отнесены к другим группам. Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить данную группу катионов от остальных групп, является типичным групповым реактивом на эти катионы.

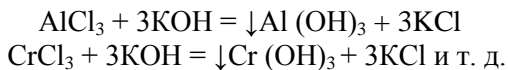
Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидро-

лизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли олова и мышьяка. На каждый из катионов IV группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общепроаналитических, что позволяет производить анализ смеси катионов этой группы дробным методом.

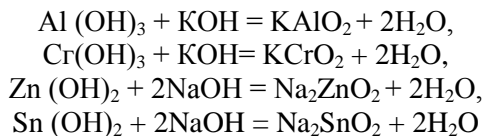
Из всех солей катионов IV аналитической группы только соли трехвалентного хрома имеют окраску - зеленую или фиолетовую (в зависимости от аниона). Растворы остальных катионов этой группы бесцветны.

### 6.1. Общепроаналитические и групповые реакции

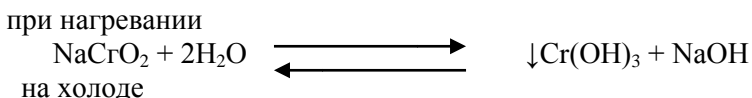
1. Едкие щелочи со всеми катионами IV аналитической группы (за исключением мышьяка) образуют амфотерные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих солей хромитов, алюминатов, цинкатов и станинтов:



и далее



Гидроксиды алюминия, цинка и олова белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску. Как уже было отмечено выше, из этой группы соединений хромиты обладают наиболее слабыми, а арсениты и арсенаты наиболее сильными кислотными свойствами. Следовательно, хромиты являются довольно неустойчивыми соединениями: при кипячении они легко подвергаются гидролизу с образованием осадка гидроксида хрома даже в слабощелочной среде:

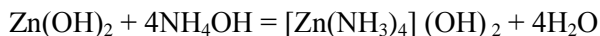


Следует отметить еще одну отличительную особенность гидроксида хрома, а именно: свойство его соосаждать и соосаждаться вместе с гидроксидами других металлов и, в связи с этим, в присутствии некоторых катионов (главным образом, цинка, кобальта, никеля) почти полная нерастворимость в избытке едких щелочей

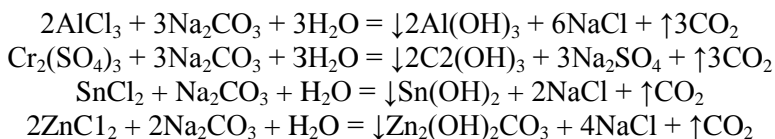
По этим причинам обычно в ходе анализа для отделения IV группы катионов от остальных групп наряду с избытком едкой щелочи действуют окислителями, например, перекисью водорода. В этом случае ионы трехвалентного хрома окисляются до хромат-ионов и не выделяются в осадок даже при кипячении. Кроме ионов трехвалентного хрома, окислению подвергаются ионы олова  $\text{Sn}^{2+}$  и мышьяка  $\text{As}^{3+}$ .

Катионы алюминия и цинка не окисляются и остаются в растворе в виде алюминатов  $\text{AlO}_2^-$  и цинкатов  $\text{ZnO}_2^{2-}$ .

2. Гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  с катионами алюминия, хрома, цинка и олова также образует осадки соответствующих гидроксидов, из которых гидроксид цинка, в отличие от остальных гидроксидов этой группы, в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$  легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка:



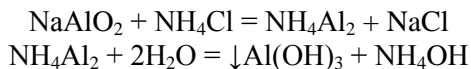
3. Углекислый натрий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осаждает катионы алюминия, хрома и олова в виде соответствующих гидроксидов, а катионы цинка - в виде основных солей переменного состава, мышьяк при этом осадка не образует:



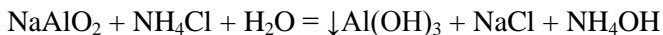
## 6.2. Характерные и специфические реакции

### *Реакции катионов алюминия*

Гидролиз алюмината аммония. Наиболее характерной для алюминия является реакция гидролиза алюмината аммония (щелочных растворов гидроксида алюминия в присутствии хлористого аммония):



Этой реакции мешают только хромиты, которые при нагревании, даже в отсутствие  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , полностью гидролизуются. Реакция, однако, недостаточно чувствительна, так как избыток едкой щелочи в растворе удерживает значительную часть алюминия в виде  $\text{AlO}_2^-$ , т. е. препятствует полному гидролизу алюмината. При этом чем больше в растворе едкой щелочи, тем слабее идет гидролиз. Механизм этой реакции можно представить следующим образом:



#### Выполнение реакции

В пробирку помещают 5-6 капель раствора соли алюминия и прибавляют по каплям  $\text{NaOH}$  до сильно щелочной среды, т. е. до образования алюмината натрия. К полученному прозрачному раствору прибавляют несколько кристалликов твердого хлористого аммония. Раствор, кипятят до удаления запаха аммиака. Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  выпадает в виде белых студенистых хлопьев, прилипающих к стенкам пробирки.

Алюминон  $\text{C}_{22}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)_3$  образует с гидроксидом алюминия лак, окрашенный в красный цвет. Следует иметь в виду, что кроме иона алюминия лаки красного цвета с алюминоном образуют также ионы железа, хрома и кальция. В отличие от алюминиевого лака лак, образованный хромом, разрушается действием  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а образованный кальцием действием  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  должны быть предварительно полностью отделены действием избытка щелочи, после чего раствор, содержащий ионы  $\text{AlO}_2^-$ , подкисляют уксусной кислотой.

#### Выполнение реакции

К 2 каплям раствора соли алюминия, подкисленного уксусной кислотой, прибавляют 1-2 капли 0,1 % -ного водного раствора алюминона и нагревают на водяной бане, после чего приливают раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  (до запаха) и 2-3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Образование красных хлопьев алюминиевого лака указывает на присутствие катионов алюминия.

Реакция очень чувствительна. При ее проведении необходимо точно следить за средой раствора, так как сильноокислая среда разрушает реактив.

Реакция образования «теноровой сини». Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым на алюминий раствором и раствором азотнокислого кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , а затем высушивают и сжигают. Если исследуемый раствор содержит катионы алюминия, то образующийся при этом пепел приобретает темно-синюю окраску (тенарова синь), которая обуславливается образованием алюмината кобальта  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , обладающего темно-синим цветом.

Из катионов группы амфотерных гидроксидов этой реакции мешают катионы цинка, которые при подобной реакции образуют цинкат кобальта  $\text{CoZnO}_2$ , имеющий зеленую окраску.

Из других катионов открытию алюминия этой реакцией мешают  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , которые своей окраской будут маскировать цвет «теноровой сини».

### *Реакции катионов хрома*

Окисление катионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Наиболее характерной и в то же время специфической реакцией для катионов хрома, дающей возможность открывать их в присутствии всех других катионов, является реакция окисления  $\text{Cr}^{3+}$  до хромат- и бихромат-ионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), а затем до перекиси хрома  $\text{CrO}_5$  (или, что то же, до соответствующих ей надхромовых кислот:  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{H}_7\text{CrO}_{10}$  и т. п.). Первые из ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) - оранжевой, а перекись хрома  $\text{CrO}_5$  и соответствующие ей надхромовые кислоты имеют интенсивно-синюю окраску.

Окисление хрома можно вести как в кислой, так и в щелочной среде, причем в кислой среде  $\text{Cr}^{3+}$  окисляется до бихромат-ионов, а в щелочной, - до хромат-ионов. Окислительно-восстановительный по-

тенциал хрома в щелочной среде ( $E^o \text{CrO}_4^{2-} / \text{CrO}_2^-$ ) равен - 0,12 В,

в кислой среде  $E^o \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$  +1,36 В. Следовательно, в качестве окислителя для катионов хрома в щелочной среде могут служить хлорная и бромная (вода, надсернистый аммоний марганцовокислый калий, перекись водорода и другие вещества, окислительно-восстановительный потенциал которых в этой среде больше - 0,12 В. Наиболее же употребительных в лабораторной практике веществ, об-



ладающих окислительно-восстановительным потенциалом выше + 1,36 В (в кислой среде), немного: марганцовокислый калий и надсернический аммоний. Рассмотрим подробнее процесс окисления  $\text{Cr}^{3+}$  в кислой и щелочной средах.

Как было сказано выше, окисление трехвалентного хрома в шестивалентный в кислой среде ( $2\text{Cr}^{3+} - 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) протекает с окислительно-восстановительным потенциалом + 1,36 В, а в щелочной среде ( $\text{CrO}_2^- - 3\text{e}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ ) с потенциалом - 0,12В.

Окислительно-восстановительные потенциалы:

$\text{MnO}_4^-$  в кислой среде + 1,52 В,

$\text{MnO}_4^-$  в щелочной среде + 0,57 В,

$\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде +0,68 В,

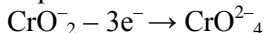
$\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде + 1,77 В.

Приведенные значения окислительно-восстановительных потенциалов показывают, что в щелочной среде ионы  $\text{Cr}^{3+}$  будут окисляться как перекисью водорода, так и марганцовокислым калием, а в кислой среде только марганцовокислым калием. При этом наиболее энергично окисление будет протекать в щелочной среде с перекисью водорода, так как разность окислительно-восстановительных потенциалов при этом будет максимальной:  $1,77 - (-0,12) = 1,89$  В

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций удобно пользоваться полными ионно-электронными схемами. Преимущество их в том, что они показывают не только изменение степени окисления участвующих в реакции элементов, но и изменение состава участвующих в реакции ионов или молекул.

Окисление  $\text{Cr}^{3+}$  в щелочной среде. Составим схемы окислительно-восстановительных процессов, проходящих при окислении  $\text{Cr}^{3+}$  в щелочной среде действием перекиси водорода, т. е. ионно-электронные уравнения для восстановителей окислителя.

1. Как известно, в щелочной среде трехвалентный хром находится в виде хромитов, например  $\text{NaCrO}_2$ . Следовательно, ион  $\text{CrO}_2^-$  отдает три электрона:



Так как количество кислорода в левой и правой частях различно, следует уравнять его, прибавив в левую часть ионы  $\text{OH}^-$  (щелочная среда):



В этом случае в правой части уравнения образуются ионы водорода, что в щелочной среде недопустимо. Тогда проводят реакцию при

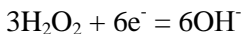
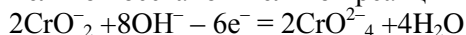
избытке щелочи так, чтобы ионы  $H^+$  были нейтрализованы ионами  $OH^-$  и вместо ионов  $H^+$  в правой части получались бы молекулы воды:



2. Окислителем является перекись водорода ( $H-O-O-H$ ). При ее восстановлении происходит разрыв перекисной группировки. При этом молекула  $H_2O_2$  принимает два электрона:



3. Для того, чтобы уравнять число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, умножим уравнение (1) на 2, уравнение (2) — на 3. Складывая эти уравнения получению, получим уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионном виде:



Уравнение в молекулярном виде:

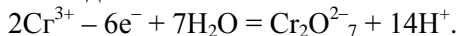


Окисление  $Cr^{3+}$  в кислой среде. Составим схемы окисли. Окислительно-восстановительных процессов, проходящих при окислении  $Cr^{3+}$  в кислой среде действием марганцовокислого калия, то есть ионно-электронные уравнения для восстановителя и окислителя.

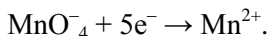
1. Известно, что  $Cr^{3+}$  в кислой среде окисляется до ионов  $Cr_2O_7^{2-}$ . Каждый ион  $Cr^{3+}$  отдает три электрона, а два иона  $Cr^{3+}$  отдают шесть электронов:  $2Cr^{3+} - 6e^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$ .

Чтобы уравнять количество кислорода в левой и правой частях уравнения, надо в левую часть прибавить воду (так как в кислой среде избыток ионов водорода, то недостающий кислород берут из воды), тогда в правой части образуются ионы  $H^+$ .

Уравнение имеет вид:



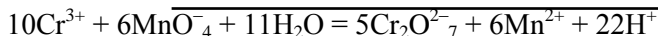
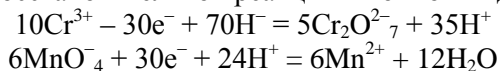
2. Окислителем являются перманганат калия. Ион  $MnO_4^-$  восстанавливается в кислой среде до иона  $Mn^{2+}$ , т. е. принимает пять электронов:



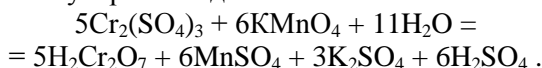
Для связывания четырех атомов кислорода нужно восемь ионов водорода, следовательно,



3. Чтобы уравнивать число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, умножим уравнение (1) на 5, а уравнение (2) на 6, после чего сложим их по членно. Получим уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионном виде:



Уравнение в молекулярном виде:



Таким образом, рассмотренные выше примеры показывают, что составление уравнения любой окислительно-восстановительной реакции состоит из нескольких этапов:

подбор окислителя или восстановителя по таблице окислительно-восстановительных потенциалов;

составление ионно-электронных уравнений для окислителя и восстановителя;

уравнивание числа электронов и суммирование ионно-электронных уравнений;

выражение уравнения окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме.

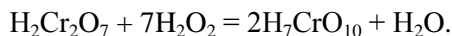
Поскольку наиболее энергично окисление  $\text{Cr}^{3+}$  будет протекать в щелочной среде с перекисью водорода, то обнаружение катионов хрома рекомендуется проводить в этих условиях.

Процесс окисления трехвалентного хрома в щелочной среде сопровождается характерным внешним признаком – переменной окраски раствора: ярко-зеленый раствор хромита приобретает желтую окраску, свойственную хромат-ионам.

При подкислении этого раствора серной кислотой хромат ионы превращаются в бихромат-ионы:



Если же на полученный раствор двуххромовой кислоты по действовать дополнительно перекисью водорода в кислой среде, то ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  превратятся в перекисное соединение хрома  $\text{CrO}_5$  или надхромовую кислоту, например,  $\text{H}_7\text{CrO}_{10}$ , которые окрашены в ярко-синий цвет:



Процесс образования перекиси хрома  $\text{CrO}_5$  или соответствующих ей над хромовых кислот ( $\text{H}_2\text{CrO}_6$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{H}_7\text{CrO}_{10}$ ) протекает только через бихромат-ионы и с участием активного (двухзарядного) кислорода. Следовательно, этот процесс протекает только в кислой среде, так как только она обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования бихромат-ионов:



В качестве общепотребительного окислителя при этом применяется перекись водорода, которая при восстановлении обеспечивает выделение активного кислорода и создает соответствующие условия для процесса образования надхромовых кислот.

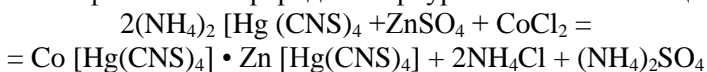
### Выполнение реакции

К раствору соли трехвалентного хрома приливают щелочь,  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  до растворения первоначального выпадающего осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , т.е. до образования хромита  $\text{CrO}_2^-$ . Затем прибавляют избыток перекиси водорода до перехода окраски раствора из зелёной (цвет ионов  $\text{CrO}_2^-$ ). В другой пробирке составляют смесь из 5-6 капель  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5-6 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10-12 капель эфира. Желтый раствор хромата, полученный в первой пробирке, небольшими порциями переносят в приготовленную смесь при энергичном, перемешивании содержимого пробирки. В присутствии ионов хрома эфирный слой окрашивается в синий цвет.

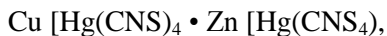
Окисление трехвалентного хрома в шестивалентный и дальнейшее превращение хрома в перекисное соединение (надхромовую кислоту) является специфической реакцией, которой обнаруживают хром в анализируемом присутствии всех остальных катионов всех аналитических групп.

### Реакции катионов цинка

1. Тетрароданомеркуриат аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  в присутствии ионов кобальта с катионами цинка в кислой среде образует кристаллический фиолетов тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:



В присутствии же ионов меди этот реактив цинка образует оливково-зеленого цвета осадок даномеркуриатов меди и цинка

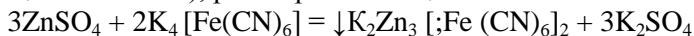


Ни один из катионов группы амфотерных гидроксидов не мешает открытию цинка этой реакцией. Из групп реакции мешают только  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , если их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию открываемых катионов цинка.

#### Выполнение реакции

К 5-6 каплям раствора соли цинка приливают 2-3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5-6 капель раствора  $\text{CoCl}_2$  или  $\text{CuSO}_4$  и несколько капель раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg(CNS)}_4]$ . Выпадает фиолетово-голубой осадок  $\text{Co[Hg(CNS)}_4\text{] Zn [Hg(CNS)}_4\text{]}$  или оливково-зеленый, если добавляли раствор  $\text{CuSO}_4$ .

2. Ферроцианид калия  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$  (железистосинеродистый калий) образует с катионами цинка белый осадок двойной соли (ферроцианида цинка и калия), растворимый в щелочах:

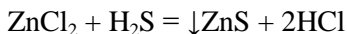


Эта реакция отличает ион  $\text{Zn}^{2+}$  от иона  $\text{Al}^{3+}$ , который не образует осадка с ферроцианидом калия, и может быть применена для обнаружения цинка в присутствии алюминия.

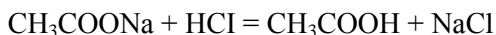
#### Выполнение реакции

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли цинка, прибавляют 3 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$  и нагревают смесь до кипения. Образуется белый осадок  $\text{K}_2\text{Zn}_3 [\text{Fe(CN)}_6]_2$

3. Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  го осаждает ионы цинка в виде белого осадка  $\text{ZnS}$ .



Осадок  $\text{ZnS}$  растворим в сильных кислотах, а так как в результате реакции выделяется сильная кислота, то осаждение сульфида цинка не может быть полным. Если же к раствору добавить ацетат натрия, то сильная кислота будет заменена слабой, в которой сульфид цинка не растворим:



Однако действием  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONa}$  нельзя отделить  $\text{Zn}^{2+}$  от других катионов IV группы или обнаружить в присутствии последних, так как в этих условиях осаждается не только  $\text{ZnS}$ , но и  $\text{SnS}$ . Этой реакцией обнаруживают ионы цинка в систематическом ходе анализа.

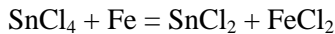
## Выполнение реакции

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли цинка, добавляют 2-3 капли раствора уксуснокислого натрия и сероводородную воду (под тягой). Выпадает белый осадок ZnS, растворимый в соляной кислоте. Если выпавший осадок в соляной, кислоте не растворяется, следует заключить что в осадке не ZnS, а свободная сера, образовавшаяся при окислении сероводорода.

4. Реакция образования «ринмановой зелени». Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым на цинк раствором и раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , затем высушивают и сжигают. При наличии в растворе катионов, цинка образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску (ринманова зелень»), которая обуславливается образованием цинката кобальта  $\text{CoZnO}_2$  обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы  $\text{Al}^+$ , которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , маскирующие своей окраской цвет пепла.

### *Реакции катионов олова*

Открытие катионов олова из его раствора производится специфическими реакциями с использованием, главным образом, восстановительных свойств двухвалентного олова ( $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}$ ). При этом, естественно, олово в растворе должно быть двухвалентным. Поэтому, если в ходе анализа применялись окислители (при отделении IV группы катионов действием вместе с избытком щелочи перекиси водорода), перед проведением реакции обнаружения олова раствор должен быть предварительно обработан при нагревании в солянокислой среде железными опилками (или стружкой), которые восстанавливают  $\text{Sn}^{4+}$  до  $\text{Sn}^{2+}$ :

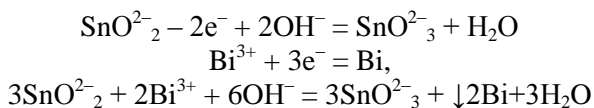


Восстановление двухвалентным оловом часто рекомендуется проводить в щелочной среде (т. е. при предварительном переводе в станнит-ионы):

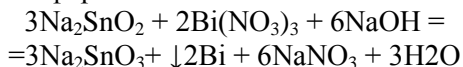


1. Соли висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  в щелочной среде окисляют  $\text{SnO}^{2-}$  до станната  $\text{SnO}^{2-}_3$ , восстанавливаясь при этом до металла, выпа-

дающего в виде бархатисто-черного осадка. Этот процесс можно представить следующим образом:



или в молекулярной форме

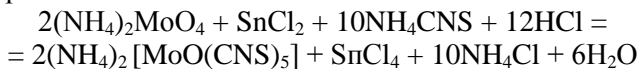


### Выполнение реакции

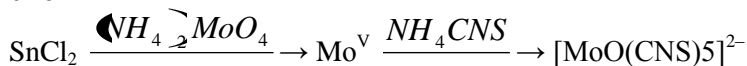
К 2 каплям раствора соли двухвалентного олова прибавляют (на холоде) 8-10 капель NaOH или KOH (с = 2 моль/л), чтобы первоначально выпавший осадок Sn(OH)<sub>2</sub> растворился с образованием станнита Na<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>. К полученному раствору станнита прибавляют 1 каплю раствора соли висмута. Выделяется черный осадок металлического висмута.

Ни один из катионов IV группы не мешает открытию олова этой реакцией. Из катионов других групп мешают ионы сурьмы (III), так как они тоже восстанавливают висмут из его солей.

2. Капельная реакция с молибдатом аммония. В этой реакции также используются восстановительные свойства иона Sn<sup>2+</sup>. Молибден (VI), входящий в состав молибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, восстанавливается ионами Sn<sup>2+</sup> до молибдена (V) сине-черного или зеленого цвета. При действии на соединение молибдена (V) раствором роданида аммония образуется комплексный ион [Mo(CNS)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> имеющий характерную интенсивно-красную окраску. Реакция может быть представлена уравнением



или схемой

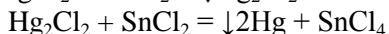
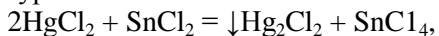


### Выполнение реакции

На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого на олово раствора и каплю раствора молибдата аммония. В присутствии олова появляется сине-черное пятно. Если концентрация  $\text{Sn}^{2+}$  мала, пятно зеленого цвета. По периферии пятна наносят несколько капель раствора роданистого аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Появляются красные пятна вследствие образования комплексного соединения.

Эта реакция является чрезвычайно чувствительной и специфической для ионов  $\text{Sn}^{2+}$ . Ею можно открывать катионы олова в присутствии не только катионов IV группы, но и катионов всех других аналитических групп

3. Соли ртути  $\text{HgCl}_2$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  при действии на растворы олова (II) сначала образуют белый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , который постепенно сереет, восстанавливаясь до металлической ртути. Течение реакции может быть представлено уравнениями



Ни один из катионов IV группы не мешает этой реакции. Из катионов других групп мешают ионы сурьмы (III), так как они тоже восстанавливают ртуть из ее солей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Янсон Ю.Э., Путнинь Я.И. Теоретические основы аналитической химии. - М.: Высш. шк., 1980.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т. 1. М.: Химия, 1976.
3. Качественный полумикроанализ кислотно-основным методом. /Под ред. К. Н. Мочалова. Казань. 1972.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
5. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое измерение и разделение: Теория и практика аналитической химии М.: Химия, 1978.



## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. Анализ катионов</b>	1
1.1. Деление катионов на аналитические группы	1
1.2. Общие методические указания при обнаружении катионов	2
<b>2. Первая аналитическая группа катионов</b>	3
2.1. Реакции катионов калия	3
2.2. Реакции катионов натрия	4
2.3. Реакции катионов аммония	5
2.4. Ход анализа смеси катионов I аналитической группы	7
<b>3. Вторая аналитическая группа катионов</b>	9
3.1. Общеаналитические и групповые реакции	9
3.2. Характерные и специфические реакции	11
3.3. Ход анализа смеси катионов II аналитической группы	12
<b>4. Третья аналитическая группа катионов</b>	14
4.1. Общеаналитические и групповые реакции	14
4.2. Характерные реакции	17
4.3. Ход анализа смеси катионов III аналитической группы	20
<b>5. Ход анализа смеси катионов II и III аналитических групп</b>	21
5.1. Исследование осадка	22
5.2. Выделение и обнаружение II группы катионов	23
5.3. Выделение и обнаружение III группы катионов	23
<b>6. Четвертая аналитическая группа катионов</b>	25
6.1. Общеаналитические и групповые реакции	25
6.2. Характерные и специфические реакции	27
Библиографический список	37

**Качественный химический анализ  
катионов I-IV аналитических групп**

Составители: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*  
*РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подписано в печать 14.01.17  
Формат 60x84 1/16.  
Усл.п.л. 2,32. Уч.-изд.л. 2,25.  
Тираж 50 экз.

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского  
государственного технического университета  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.