ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

“ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

О.В. Луганська

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Методичні вказівки до лабораторних робіт

для студентів ІІ курсу біологічного факультету

спеціальності “Хімія”

Затверджено

вченою радою ЗНУ

Протокол № 8

від 20.04..2023

Запоріжжя

2023

УДК: 546 (076.5)

ББК: Г1я 73

О.В. Луганська Аналітична хімія. Якісний аналіз: Методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів ІІ курсу біологічного факультету спеціальності “Хімія”. – Запоріжжя: ЗНУ, 2023. – 132с.

Методичні вказівки містять лабораторні роботи та контрольні запитання і завдання для домашньої підготовки до занять.

Призначені для студентів біологічного факультету спеціальності “Хімія” денної форми навчання.

Рецензент *Н.І. Пономаренко*

Відповідальний за випуск *Л.О. Омельянчик*

**Зміст**

Вступ...........................................................................................................4

Правила роботи в аналітичній лабораторії і техніка безпеки................5

Ведення лабораторного журналу.............................................................7

Якісний аналіз катіонів і аніонів..............................................................9

Перша аналітична група катіонів...........................................................12

Друга аналітична група катіонів.............................................................21

Третя аналітична група катіонів.............................................................30

Систематичний хід аналізу суміші катіонівI-III груп...........................40

Четверта група катіонів............................................................................42

П‘ята аналітична група катіонів.............................................................54

Шоста аналітична група катіонів...........................................................69

Систематичний хід аналізу суміші катіонівIV-VI груп......................80

Систематичний хід аналізу катіоніввсіх груп

(рідка задача)............................................................................................83

Систематичний хід аналізу катіоніввсіх груп

(суха задача).............................................................................................87

Якісні реакції аніонів..............................................................................91

Перша аналітична група аніонів............................................................92

Друга аналітична група аніонів............................................................101

Третя аналітична група аніонів............................................................107

Систематичний хід аналізу аніонів І – ІІІ груп ..................................111

Аналіз суміші катіонів і аніонів всіх груп………………….…….......115

Аналіз суміші сухих солей (НДРС).....................................................119

Хроматографічне розділення іонів на папері…..................................124

Література..............................................................................................131

**Вступ**

Якісний аналіз має велике наукове та практичне значення і представляє один з найважливіших методів дослідження речовин та їх перетворень. Він дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається аналізована речовина та які йони, групи атомів чи молекул входять до їх складу.

Хімічний аналіз завжди починається з якісного аналізу та спирається на нього, без нього неможливий хімічний контроль виробництва в найважливіших галузях промисловості, а також хімічне дослідженнягрнтів, добрив, продуктів сільського господарства, корисних копалин тощо. Якісний хімічний аналіз більшою частиною заснований на перетворенні аналізованої речовини в будь-яку нову сполуку, що має характерні властивості: колір, певний фізичний стан, кристалічну й аморфну структури, специфічний запах і таке інше. Хімічне перетворення, щопри цьому відбвається, називають якісною аналітичною реакцією, а речовини, які викликають це перетворення називають реактивами (реагентами). Якісний аналіз завжди передує кількісному аналізу, тому студент, який починає вивчення аналітичної хімії, повинен твердо засвоїти й оволодіти найважливішими принципами якісного аналізу.

Дані вказівки складені відповідно з програмою спеціальності “хімія” та мають на увазі ознайомити студентів, які починають вивчення аналітичної хімії, з основними якісними реакціями, що лежать у її основі, а також систематичним ходом аналізу та розподіленням катіонів і аніонів на різні групи. В основу класифікації катіонів і методичних вказівках покладені принципи класичного кислотно-основного методу, що застосовуються в практиці аналізу, надається коротке теоретичне пояснення дії групових реагентів і розділення катінів і аніонів на аналітичні групи.

**Правила роботи в аналітичній лабораторії і техніка безпеки**

Хімічний аналіз проводять у лабораторії з певним устаткуванням і приладами. Аналітична лабораторія має бути просторою, обладнаною спеціальними меблями і витяжною шафою, контрольно-вимірювальними приладами, які встановлюють в окремій кімнаті.

Виконуючи хімічні аналізи, слід дотримуватися таких основних правил:

1. Не дозволяється висипати чи виливати невикористані реактиви в реактивну склянку з метою дотримання чистоти реактивів.
2. Сухі речовини зі склянки потрібно брати спеціально призначеним для цього шпателем.
3. Не залишати на тривалий час реактиви відкритими. Корки від склянок скласти верхнім кінцем донизу. Якщо в реактивній склянці є піпетка, то, користуючись нею, не можна класти піпетку на стіл. Не допускається плутати корки чи піпетки від різних склянок.
4. Особливу увагу в аналітичних дослідах слід приділяти чистоті посуду.
5. Потрібно чітко дотримуватись умов виконання аналітичної реакції, звертати увагу на кількість і концентрацію реактивів, зазначених у методиці.
6. Осад після досліду не залишати надовго, а відразу розчинити у відповідному реактиві й вимити посуд.
7. Якщо в процесі аналізу осад або розчин потрібно залишити хоча б на короткий час, то на посудині, в якій він знаходиться, слід зробити відповідний напис.

**Техніка безпеки**

Для забезпечення безпечної роботи в хімічній лабораторії та запобігання нещасним випадкам слід дотримуватися таких правил.

1. Приступати до виконання завдання тільки після ознайомлення з його детальним описом.
2. Уважно прочитати написи на етикетках, перш ніж узяти потрібний реактив.
3. Не дозволяється визначати хімічні реактиви на смак.
4. Усі реакції, що супроводжуються виділенням диму або газів (випарювання, кип‘ятіння), а також роботи з галогенами, амоніаком, де гідроген сульфідом, концентрованими розчинами кислот і лугів виконувати тільки у витяжній шафі.
5. Визначаючи запах леткої речовини або газу, що виділяється, спрямовувати випари чи газ до носа легким рухом долоні.
6. Під час перемішування розчинів у пробірках або колбах не закривати їх пальцем, а лише корками.
7. Не набирати їдкі луги, концентровані кислоти та отруйні речовини в піпетку ротом. Користуватися для цього тільки гумовою грушею.
8. Під час розбавлення кислот водою обережно наливати кислоту у воду, а не навпаки.
9. Концентровані кислоти, а також концентрований розчин амоніаку потрібно розливати у витяжній шафі.
10. Луг розчиняти у фарфоровій посудині, добавляючи його невеликими порціями до води і безперервно помішуючи. Гранули лугу слід брати тільки пінцетом або щипцями.
11. Легкозаймисті речовини (етер, спирт, бензол, толуол тощо) нагрівати тільки на приладах закритого типу, тобто на водяній або піщаній бані. Не допускається тримати легкозаймисті речовини поблизу запалених газових пальників.
12. Відпрацьовані легкозаймисті речовини збирати у спеціальну посудину з герметичним корком і передавати лаборанту для знищення або регенерації.
13. Не виливати в раковину залишки кислот, лугів та інших реактивів. Зливати їх у призначений для цього посуд.
14. Відпрацьовані розчини аргентум нітрату зливати в спеціально призначений для цього посуд з темного скла.
15. Економно використовувати газ, електричну енергію, дистильовану воду.
16. Працювати в лабораторії обов‘язково в присутності іншої особи для надання працюючому допомоги в разі нещасного випадку, пожежі тощо.
17. Після закінчення роботи впорядкувати своє робоче місце і старанно вимити руки з милом.

**Перша допомога в разі нещасних випадків**

1. ***При отруєнні шкідливими газами*** треба негайно припинити досліди та відчинити вікна й двері. Потерпілого винести на свіже повітря, розстебнути одяг, дати понюхати вату, змочену нашатирним спиртом. Коли він опритомніє, напоїти міцним чаєм.

У разі неглибокого отруєння хлором або випарами брому дати йому понюхати суміші етилового й нашатирного спиртів.

1. ***У разі отруєння йодом***потерпілому слід випити крохмаль з водою, молоко, міцний чай або розчин соди.
2. ***У разі отруєння лугами*** потрібно випити молоко або трохи розбавленого розчину ацетатної чи цитратної кислоти.
3. ***При отруєнні кислотами*** потерпілому слід випити води з розтертою крейдою, вапняної води або розбавлений розчин натрій гідроген карбонату. Не вживати блювотних засобів і не промивати шлунок.
4. ***При опіках*** рану слід обробити розчином калій перманганату, таніну або маззю від опіків.
5. ***У разі потрапляння на шкіру кислоти або лугу*** уражене місце промити значною кількістю води, а потім відповідно розчином соди або кислоти.

**Ведення лабораторного журналу**

Результати робіт виконаних в лабораторії, повинні записуватись в лабораторний журнал. Всі записи виконуються під час заняття. Не слід починати новий дослід, поки результати попереднього не занесені в журнал. Ніякі помітки на чорнових (чи окремих листках паперу) не допускаються.

При вивченні характерних реакцій того чи іншого іону в журнал записують назву вихідної речовини і реактиву, рівняння реакції і її зовнішній ефект, властивості одержаного осаду ( колір, структура, розчинність і т.п.), а також умови виконання реакції (табл. 1).

Таблиця 1.

| Іон, який відкри  ва  ють | Реактив | Середовище | Умови ви  ко  нан  ня реакції | Спостере-жен-ня | Рівняння реакцій:  молекулярні та іонно-молекулярні | За-важаю  чи іо  ни | Приміт-ка |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| NH4+ | K2[HgI4], KOH  Реактив Неслера  калію тетра  йодо гідрар  гірат (ІІ) | л  у  ж  н  е |  | Чер-во-но-бу-рий  о  с  а  д | NH4Cl + 2 K2[HgJ4] + 4KOH →    +KCl+7KI+3H2O  NH4+ + 2 [HgJ4]2- + 4OH- →    +7I-+2H2O  Амонійоксогідраргірат (меркурат) йодиду |  | Реакція чут-лива |

При виконанні контрольних робіт рекомендується єдина форма запису результатів. Зразок запису в лабораторному журналі приведений в табл. 2.

Таблиця 2

| № пп | Операція | Що визна-чають | Реак-тив | Зовнішні зміни | Рівняння реакції | Висно-вок |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 3. | Дослід-ження фільтрату 1 на присут-ність катіонів ІІ аналітич-ної групи | Катіони ІІ аналітич-ної групи Ag+, Hg22+, Pb2+ | 2 н HCl | Осад не утво-рюється |  | В фільт-раті І немає катіо-нів ІІ аналі-тичної групи |

**Тема: Якісний аналіз катіонів і аніонів**

**Основні поняття якісного аналізу**

**Методи якісного аналізу**

Основним завданням якісного аналізу є ідентифікація (виявлення) атомів, йонів або молекул, що містяться в досліджуваному зразку. Це можна зробити як за допомогою хімічних реакцій (*якісних реакцій*), так і фізичними властивостями частинок. Тому методи якісного аналізу поділяють на хімічні, фізичні та фізико-хімічні.

***Хімічні методи*** засновані на проведенні різних хімічних реакцій – осадження, комплексоутворення, окислення-відновлення тощо.

***Фізичні методи***  ґрунтуються на спостереженні різних фізичних властивостей досліджуваної речовини. До фізичних методів відносять *рентгеноспектральний, радіометричний* та ін. Ці методи в основному не потребують проведення хімічної реакції.

***Фізико - хімічні методи*** засновані на вимірюванні певних фізичних властивостей речовин у процесі хімічної реакції. До таким методів відносять *спектрофотометрію*, *полярографію*, *хроматографію* та ін.

**Аналітичні реакції та їх характеристика**

Для виявлення йонів використовують реакції, що супроводжуються повним зовнішнім ефектом. Такі реакції називають ***аналітичними*** або ***якісними*.**

Речовини, за допомогою яких здійснюють виявлення йонів, називають ***реактивними*.** Реакції, характерні для будь-якого йона, називають ***індивідуальними реакціями***. Наприклад, комплексна сполука калій гексаціаноферат (ІІ) K4[Fe(CN)6] є реактивом на катіон Fe3+, отже, реакцію, яку описують рівнянням

Fe3+ + K+ + [Fe(CN)6]4- = KFe[Fe(CN)6]↓,

Називають індивідуальною реакцією на цей катіон.

Реакції, аналітичний ефект яких характерний тільки для певного йона, називають ***специфічними***. Наприклад, реакція виявлення катіонів амоніюNH4+ за допомогою лугу є специфічною, оскільки її проведенню не заважають ніякі інші йони.

***Вибіркові***, або ***селективні*** ***реакції*** проводять з кількома речовинами або йонами. Наприклад, калій йодид реагує з йонами Pb2+, Ag+, Hg22+ (з другої аналітичної групи катіонів), а також з йонами Cu2+, Hg2+, що належать до шостої аналітичної групи катіонів.

Реакції, що супроводжуються однаковим аналітичним ефектом для цілої групи йонів, називають ***груповими реакціями***, а реактив на таку групу йонів – ***груповим реактивом***. Наприклад, хлоридна кислота є груповим реактивом на катіони Pb2+, Ag+, Hg22+, тому що утворює з ними білі важко розчинні осади хлоридів.

**Аналітична класифікація катіонів**

***Аналітична група***– це така група катіонів, яка з певним реактивом дає подібні аналітичні реакції. Існує кілька класифікацій катіонів на аналітичні групи:

***Кислотно – лужна класифікація*** ґрунтується на різній розчинності у воді хлоридів, сульфатів металів, а також на відмінності у властивостях їхніх гідроксидів (табл.3). Згідно цієї класифікації катіони поділяють на 6 груп.

Катіони за кислотно-лужною класифікацією, за винятком катіонів І групи, можна розділити на катіони кислотної (ІІ і ІІІ) та лужної (ІV, V, VI) груп.

**Розподіл катіонів на аналітичні групи за кислотно-лужною класифікацією**

Таблиця 3

| **Група** | **Катіони** | **Груповий реактив** | **Сполуки,**  **що утворюються** | **Групова**  **характеристика** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | K+,  Na+,  NH4 | Немає | \_\_\_ | Хлориди, сульфати й гідроксиди розчиняються у воді |
| 2 | Ag+,  Pb2+,  Hg22+ | 2М розчин HCl | Осад AgCl,  PbCl2,  Hg2Cl2 | Хлориди не розчи-  няються у воді |
| 3 | Ba2+,  Sr2+,  Ca2+ | 1М розчин Н2SO4 | Осад BaSO4,  SrSO4,  CaSO4 | Сульфати майже не розчиняються у воді й кислотах |
| 4 | Zn2+,  Al3+,  Cr3+,  As3+,  As5+,  Sn2+,  Sn4+ | Надлишок  3М розчину NaOH  або 0,5М розчин КОН | Роз-н Zn(OH)4]2-,  [Al(OH)4]-,  [Cr(OH)6]3-,  [Sn(OH)4]2-,  [Sn(OH)6]2-,  AsO33-,  AsO43- | Гідроксиди розчиняються в надлишку натрій гідроксиду |
| 5 | Fe2+,  Fe3+,  Mg2+  Mn2+  Bi3+,  Sb3+,  Sb5+ | 3М розчин NaOH  або 0,5М розчин КОН | Осад Fe(OH)2,  Fe(OH)3,  Mg(OH)2,  Mn(OH)2,  Bi(OH)3,  Sb(OH)3,  H[Sb(OH)6] | Гідроксиди не розчиняються в надлишку натрій гідроксиду |
| 6 | Cu2+,  Hg2+,  Co2+,  Cd2+,  Ni2+ | Надлишок розчину амоніаку (**ω** = 25%) | [Cu(NH3)4]2+,  [Hg(NH3)4]2+,  [Cd(NH3)4]2+,  [Co(NH3)6]2+,  [Ni(NH3)6]2+, | Гідроксиди розчиняються в надлишку реактиву з утворенням аміакатів |

**Контрольні запитання та завдання**

1. Яких основних правил роботи слід дотримуватись у хімічній лабораторії під час проведення хімічного аналізу?
2. На чому засновані хімічні методи аналізу?
3. Що треба робити в разі випадкового отруєння токсичними газами, концентрованими кислотами або лугами?
4. Які фізико-хімічні методи використовують у якісному аналізі?
5. Які хімічні реакції називають аналітичними?
6. Назвіть особливості специфічних, групових та селективних реакцій.
7. Які основні умови проведення аналітичних реакцій?
8. Що таке аналітична група катіонів? Чи збігається знаходження елементів у періодичній системі і катіонів цих елементів в аналітичній групі?

**Тема: Перша аналітична група катіонів**

**Загальна характеристика групи**

За кислотно-основною класифікацією всі катіони поділяють на шість груп. До першої аналітичної групи належать катіони s1 – елементів: Na+, K+, Li+, а також катіон амонію NH4+. У всіх відомих аналітичних класифікаціях ці катіони належать до першої аналітичної групи як такої, що не має групового реактиву.

У періодичній системі елементів відповідні хімічні елементи розміщенні в ІА групі. При утворенні катіонів вони віддають по одному електрону, утворюючи електронну структуру інертного газу, наприклад:

+11Na 1s22s22p63s1 = [Ne]3s0;

Na – *e* → Na+.

Віддаючи електрони, атоми s1 – елементів виявляють сильні відновні властивості. Вони утворюють переважно йонні сполуки, які добре розчиняються у воді. Катіони першої аналітичної групи характеризуються низькими значеннями електронегативностей і малими йонними радіусами.

Для йонів Na+ і K+ практично не характерні реакції комплексоутворення. У водних розчинах води утворюють нестійкі аквакомплекси типу [Na(H2O)*n*]+, [К(H2O)*n*]+, де *n* – координаційне число, яке дорівнює 4, 6 для Na+ і 6, 8 – для К+. Дещо більше значення координаційного числа йона К+ пов‘язане з більшим значенням його йонного радіуса: радіус йона Na+ дорівнює 0,98 нм, а К+ - 1,33 нм..

**І група катіонів**

**Прилади та реактиви**: пробірки, скляні палочки, фарфорові чашки (або тиглі), лакмусовий папір, лійки, фільтри, електроплитки, водяні бані.

**Розчини**: калію хлорід (0,5 н), натрію гексанітрокобальтат (ІІІ), натрію гідрогентартрат (1 н), розчин Неслера, амонію хлорид (0,5 н), калію гідроксид (2 н), натрію хлорид (0,5 н), калію гексагідроксостибіат (V), калій дигідрогенстибіат (V), цинк ураніл ацетат у розчині ацетатної кислоти.

**Якісні реакції катіонів Na+, K+, NH4+**

**Реакції катіонів Натрію Na+**

**1. Реакція з калій дигідрогенстибіатом KH2SbO4 або калій гексагідроксостібіатом (V) K[Sb(OH)6].** Калій дигідрогенстибіатом KH2SbO4 у нейтральному середовищі утворює з йонами Натрію білий кристалічний осад натрій дигідрогенстибіату

Na + H2SbO4- = NaH2SbO4↓,

а з гексагідроксостибіатом (V) – такий самий осад натрій гексагідроксостибіату (V) за рівнянням:

Na+ + [Sb(OH)6]- = Na[Sb(OH)6]↓.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 4 – 5 крапель розчину солі Натрію і такий самий об‘єм реактиву. Реакцію виконують при охолодженній потиранні стінок пробірки скляною паличкою. Досліджуваний розчин не повинен містити вільних кислот, оскільки вони взаємодіють з цим реактивом, а також солей амонію.

Цю реакцію проводять в нейтральному середовищі, так як в кислому середовищі реактив розкладається з виділенням білого аморфного осаду метасурмяної кислоти HSbO3 , що заважає даній реакції:

H2O 

[Sb(OH)6]¯ + H+ → 2 H2O + H3SbO4

HSbO3

Реакція малочутлива, тому її проводять з надлишком реактиву, при охолодженні та перемішуванні.

В лужному середовищі осад розчиняється:

Na[Sb(OH)6] + 2NaOH = Na3SbO4 + 4H2O

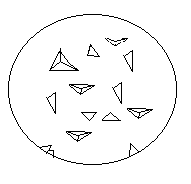
**2. Реакція з цинк уранілацетатом.** Цинк ураніл ацетат у розчині ацетатної кислоти утворює з йонами Натрію жовтий кристалічний осад за таким рівнянням:

Na+ + Zn(UO2)3(CH3COO)8 + CH3COO- + 9H2O = NaZn(UO2)3(CH3COO)9 \* 9H2O↓.

Реакція є специфічною і досить чутливою (2,5 мкг).

*В и к о н а н н я.* На предметне скло наносять кілька крапель солі Натрію, випарюють до сухого залишку і добавляють утворені кристали під мікроскопом. Вони мають вигяд жовто-зелених тетраедрів і октаедрів (дивись малюнок).

Для виконання реакції напівмікрометодом беруть 4 – 5 крапель розчину солі Натрію, добавляють до нього 5 – 6 крапель розчину реактиву і потирають стінки пробірки скляною паличкою. Випадання кристалічного зеленувато - жовтого осаду свідчить про наявність йонів Натрію.



**Забарвлення полум‘я.** Солі Натрію забарвлюють полум‘я газового пальника у жовтий колір.

*В и к о н а н н я*. Дослід виконують, вносячи крупинки солі на металевій дротинці в полум‘я пальника або беручи на кінчик платинової дротинки краплю розчину солі Натрію, і вносячи її у безбарвне полум‘я газового пальника, спостерігають жовте забарвлення, яке має зберігатися впродовж 25 – 30 с.

**Реакції катіонів Калію К+**

1. **Реакція з натрій гідрогентартратом NaHC4H4O6.** Натрій гідрогентартрат NaHC4H4O6 утворює з йонами Калію білий кристалічний осад калій гідрогентартрату:

K+ + HC4H4O6- = KHC4H4O6↓.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 4 – 5 крапель розчину солі Калію і стільки ж розчину реактиву. Розчин охолоджують і потирають об внутрішні стінки пробірки скляною паличкою для прискорення утворення осаду. Середовище має бути нейтральним або слабко кислотним. Чутливість реакції – 50 мкг, граничне розбавляння – 1 : 1000. Катіони NH4+ перешкоджають визначенню, тому їх усувають шляхом прожарювання проби.

Цю реакцію необхідно проводити тільки в нейтральному середовищі, так як осад розчиняється в кислотах і лугах. Реакція малочутлива, її слід проводити при надлишку реактиву, охолодженні, перемішуванні розчину. Цій реакції заважають катіони NH4+, так як утворюють осад NH4 HC4H4O6.

**2. Реакція з натрій кобальтинітритом.** Комплексна сполука Na3[Co(NO2)6], яку називають натрій гексанітрокобальтатом (ІІІ), або кобальти нітритом, у нейтральному середовищі утворює з йонами Калію жовтий кристалічний осад калій – натрій кобальтинітриту:

2K+ + Na+ + [Co(NO2)6]3- → К2Na[Co(NO2)6]↓.

Ця реакція характеризується більшою чутливістю, ніж попередня.

*В и к о н а н н я.* Реакцію можна виконати в пробірці або на крапельній пластинці, добавляючи до 3 – 4 крапель солі Калію кілька крапель реактиву. Якщо осад не випадає відразу, потрібно дати суміші трохи постояти.

Цю реакцію проводять в слабо кислому або нейтральному середовищі, так як луги розкладають реактив з виділенням бурого осаду Co(OH)3 , а мінеральні кислоти розчиняють осад комплексної солі. Цій реакції заважають катіони NH4+, які утворюють з гексанітрокобальтатом ( III ) натрію осад білого кольору (NH4)2Na[Co(NO2)6].

**3. Забарвлення полум‘я.** Солі Калію при внесенні в полум‘я газового пальника забарвлюють його у фіолетовий колір.

*В и к о н а н н я.* На кінчику платинової дротинки вносять краплю солі Калію в полум‘я газового пальника і спостерігають за забарвленням полум‘я. Навіть сліди сполук Натрію маскують фіолетове забарвленні йонів Калію. Тому його забарвлення потрібно спостерігати крізь синє скло, яке затримує жовті промені Натрію.

**Реакції катіонів амонію NH4+**

**1. Реакція з гідроксидами лужних металів.** Сильні основи NaOH, KOH виділяють із розчинів солей амонію газуватий амоніак, який можна виявити за характерним запахом або за допомогою кислотно – основних індикаторів:

NH4+ + ОН- → NH3↑ + Н2О.

Реакція з лугами дуже чутлива (0,01 мкг) і дає змогу виявити йони амонію за наявності всіх інших катіонів.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять кілька крапель розчину солі амонію і добавляють 3 – 4 краплі 2*М* розчину лугу. До отвору пробірки підносять змочений водою червоний лакмусовий папірець і нагрівають пробірку. Спостерігають посиніння лакмусового папірця, оскільки амоніак, що виділяється, сполучаючись з водою, утворює амоній гідроксид:

NH3↑ + Н2О → NH4ОН,

Який забарвлює лакмусовий папірець у синій колір.

**2. Дія реактиву Несслера.** Реактив Несслера – це суміш комплексної солі Меркурію K2[HgI4] з КОН. Вона утворює з солями амонію бурий осад:

NH4+ + 2[HgI4]2- + 2OH- → [I2Hg2NH2]I(T)  + 5I- + 2H2O.

У молекулярному вигляді це рівняння записують так:

NH4Cl + 2K2[HgI4] + 2KOH = [I2Hg2NH2]I(T) + 5KI + KCl + H2O.

Структуру утвореної комплексної сполуки можна зобразити так:

I \_\_\_ Hg

NH2 I

I \_\_\_ Hg

Реакція характеризується високою чутливістю (0,25 мкг), тому її використовують для перевірки повноти виділення амоніаку з реакційної суміші.

*В и к о н а н н я.* До 1 – 2 крапель розчину амонійної солі добавляють 4 – 5 крапель реактиву Несслера і спостерігають утворення бурого осаду. За незначного вмісту солей амонію в пробі (слідові кількості) з‘являється жовте забарвлення.

Катіони К+ і Na+ не мішають відкриттю NH4+ цією реакцією. В присутності катіонів лужних груп відкривати NH4+ цим реактивом не можна, так як всі вони утворюють з лугом, який знаходиться в ньому, осади гідроксидів.

Слід осадити лугом погано розчинні гідроксиди, відкинути осад, а потім відкривати катіони NH4+ реактивом Неслера.

**Систематичний аналіз суміші катіонів першої аналітичної групи**

Систематичний аналіз катіонів ґрунтується на застосуванні однієї з аналітичних класифікацій, у даному випадку кислотно-лужної. Ми розглянемо систематичний хід аналізу катіонів першої аналітичної групи, який використовують у тих випадках, коли вони містяться в складних сумішах або за наявності йонів амонію, які перешкоджають виявленню катіонів К+ і Na+. Хід аналізу наведено на схемі:

**Схема систематичного аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи**





Проба на наявність катіонів NH4+

(дія реактиву Несслера)







Випарювання і прожарювання

розчину та розчинення залишку у воді





Виявлення К+ Виявлення Na+

(реакція з кобальтинітритом) (реакція з цинк уранілацетатом)

1. **Проба на наявність катіонів NH4+**

Пробу на наявність солей амонію в досліджуваному розчині виконують тому, що йони амонію перешкоджають виявленню йонів К+ і Na+. Для їх виявлення відбирають кілька крапель досліджуваного розчину і добавляють 3 – 4 краплі реактиву Неслера. Поява бурого осаду свідчить про наявність у розчині цих солей.

Цю пробу виконують і іншим способом. У пробірку вносять 3 – 4 краплі досліджуваного розчину, добавляють 4 – 5 крапель 2*М* розчину лугу і нагрівають на слабкому полум‘ї газового пальника до кипіння. Виділення амоніаку свідчить про наявність солей амонію. Амоніак можна виявити за запахом або за посинінням вологого лакмусового папірця.

У разі, коли катіони амонію не виявлені реакціями, описаними у п. 1, виконують якісні реакції виявлення йонів Na+ і К+.

1. **Видалення йонів амонію**

Якщо солі амонію в розчині виявлені, їх потрібно видалити. Для цього весь досліджуваний розчин переливають у фарфорову чашку, обережно випарюють до сухого вигляду і прожарюють на піщаній бані до повного видалення солей амонію. Для перевірки повноти видалення цих солей беруть кілька кристалів сухого залишку, переносять у пробірку, добавляють кілька крапель води і 1 – 2 краплі реактиву Несслера. Якщо спостерігається утворення бурого осаду, це свідчить про те, що солі амонію повністю не видалені. У такому разі розчин прожарюють далі. Після завершення процесу видалення солей амонію залишок охолоджують і розчиняють у дистильованій воді.

1. **Виявлення катіонів Натрію і Калію**

В окремих порціях розчину виконують якісні реакції на наявність йонів Натрію реакцією з цинк ураніл ацетатом і пробу на наявність катіонів К+ реакцією з кобальтинітритом.

Результати контрольного аналізу і рівняння реакцій, які в процесі аналізу виявилися позитивними, записують у протокол і роблять висновок про наявність у досліджуваному розчині тих чи інших катіонів першої аналітичної групи.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Що таке *s*-елементи? Де вони розміщені в періодичній системі хімічних елементів?
2. Катіони яких *s*-елементів належать до першої аналітичної групи і чому до неї входить катіон амонію?
3. Як відокремити катіони амонію від інших катіонів першої аналітичної групи?
4. Яким чином перевіряють повноту видалення солей амонію з досліджуваного розчину?
5. Складіть рівняння реакції термічного розкладення таких солей амонію: фосфату, гідроген карбонату, нітрату і броміду.
6. Напишіть формули малорозчинних солей Калію і Натрію. Які з них використовують для виявлення цих йонів у розчині?
7. Який реактив використовують для виявлення йонів К+ мікрометодом? У чому суть цього методу?
8. Яка дробна реакція на йони Натрію є найчутливішою? Напишіть рівняння цієї реакції.
9. У який колів забарвлюють полум‘я солі Натрію і Калію? Поясніть причину цього явища.
10. Які катіони I групи і якими реактивами можна виявити без розділення ?
11. Які катіони заважають відкриттю іонів К+ та Na+ ?
12. Чому відкриття катіону К+ гідрогентартратом натрію необхідно проводити в нейтральному середовищі ? Напишіть рівняння реакції.
13. Чому реакція катіону Na+ з гексагідроксостибіатом (V) калію повинна проводитись в нейтральному середовищі ?
14. Як можна виявити при сумісній присутності К+ і NН4+; K+і Na+; Na+ і NH4+?

**Тема: Друга аналітична група катіонів**

**Загальна характеристика групи**

До другої аналiтичної групи належать катiони Ag+, Hg22+ i Pb2+. Груповим реактивом є хлоридна кислота, яка утворює з переліченими катіонами не розчиннi у водi й кислотах хлориди: AgC1, РЬС12 i Hg2C12. Отже, катiони II аналiтичної групи можна видiлити iз сумiшi iнших кaтioнiв за допомогою хлоридної кислоти.

Хлориди кaтioнiв цiєї аналiтичної групи характеризуються рiзною розчиннiстю у водi. Найбiльшу розчиннiсть має РbС12 (11,0 г/л за температури 20ОС), найменшу - Hg2C12 (2 . 10-4 г/л). Причому розчиннiсть хлоридiв неоднаково залежить вiд температури. За температури 100оС розчиннiсть РbС12 збiльшується в 3 рази, тодi як розчиннiсть iнших хлоридiв практично не змiнюється. Цю закономiрнiсть використовують у ходi систематичного аналiзу, для того щоб вiддiлити катiони Pb2+ від катіонів Ag+, і Hg22+.

Першi два катiони належать до родини *d*-елементiв IВ i IIВ групи, Плюмбум є *р*-елементом IV А групи. Радiуси aтoмiв елементiв побiчних пiдгруп І та II груп майже вдвiчi меншi вiд радiусiв aтoмiв елементiв головних пiдгруп. Цим пояснюють великi значення потенцiалiв йонiзацiї i значно слабкiшi їх вiдновнi властивостi. Отже, в хiмiчному вiдношеннi цi *d*-елементи є малоактивними металами, що розміщені в ряду стандартних електродних потенціалів пiсля Гiдрогену. У зв'язку з наявнiстю вiльних атомних орбiталей вони здатнi до утворення комплексних сполук, що використовують для їх виявлення.

**Якісні реакції катіонів Ag+, Hg22+, Pb2+**

**Реакції катiонiв Аргентуму Ag+**

**1. Реакцiя з груповим реактивом HCl.** Хлоридна кислота НС1 та її розчиннi солi (NaC1, КС1 тощо) осаджують з розчинiв солей Аргентуму бiлий осад AgC1:

Ag+ + Cl- → AgCl↓.

Осад не розчиняється в сильних кислотах, але добре розчиняється в надлишку амонiй гiдроксиду з утворенням безбарвної комплексної солi дiамiнаргентум хлориду:

AgCl + 2NНз → [Аg(NН3)2]Сl.

При пiдкисленнi одержаного розчину нiтратною кислотою комплексна сiль руйнується i знову випадає бiлий осад:

[Аg(NН3)2]Сl+ 2НNОз → AgCl↓ + 2NН4NОз.

*В u к* о *н а н н* я. У пробiрку вносять 2-3 краплi розчину солi Аргентуму i добавляють такий самий об'єм хлоридної кислоти. Спостерiгають утворення бiлого осаду аргентум хлориду. До розчину з осадом добавляють концентрований розчин aмoнiaку до розчинення осаду. Якщо до одержаного розчину добавити 5 - 6 крапель концентрованої НNОз, то спостерiгається випадання осаду.

**2. Реакцiя "срiбного дзеркала".** За наявностi вiдновникiв, наприклад формальдегiду, глюкози тощо, йони Аргентуму вiдновлюються до металiчного срiбла за схемою:

Ag20 + НСОН → 2Ag + НСООН.

*В u к* о *н а н н* я. У чисту пробiрку вносять 3-5 крапель розчину аргентум нiтpaтy i стiльки ж концентрованого розчину NH40H. Добавляють кiлька крапель розчину формальдегiду i нагрiвають пробiрку на водянiй банi. Спостерiгають утворення на cтiнкax пробiрки блискучої поволоки металiчного срiбла.

**3. Реакцiя з калiй йодидом.** Солi йодидної кислоти утворюють з йонами Ag+ свiтло-жовтий осад аргентум йодиду, не розчинний у кислотах i в розчинi aмoнiaку (на вiдмiну вiд AgCl):

Ag++ I- → AgI↓.

*В u к о н а н н* я. До 4 - 5 крапель розчину солi Аргентуму добавляють такий самий об'єм розчину калiю йодиду. До одержаного осаду добавляють надлишок розчину натрiй тiосульфату i перемiшують. Спостерiгають розчинення осаду, що пояснюється утворенням комплексної сполуки за таким piвнянням реакцiї:

AgI + 2Nа2S2Оз → Nа3[Аg(S203)2] + NaI.

**4. Реакцiя з калiй хроматом.** Розчиннi солi хроматної кислоти видiляють із розчинiв солей Аргентуму цегляно-червоний осад аргентум хромату, розчинний у нiтратнiй кислотi та в розчинi амонiй гiдроксиду:

2Ag+ + CrO42- → Ag2CrO4↓

*В u к о н а н н я.* У пробiрку вносять 2 - 3 краплi розчину солi Аргентумy i добавляють такий самий об' єм калiй хромату. Спостерiгають утворення осаду.

**5. Реакцiя з гiдроксидами лужних металiв.** Iдкi луги осаджують з розчинiв солей Аргентуму бурий осад оксиду аргентуму Ag20 за реакцieю:

2Ag+ + 20Н- → Ag20↓ + Н2О.

*В и к о н а н н* я. До 2 - 3 крапель розчину солi Аргентуму доливають такий самий об'єм розчину лугу i спостерiгають утворення осаду.

**Реакцi'i кaтioнiв Меркурiю (I) Hg22+**

**1. Реакцiя з груповим реактивом.** Хлоридна кислота або iї розчиннi солi осаджують з розчинiв солей Hg (I) бiлий осад Hg2C12 (каломель):

Hg22+ + 2Сl- *→* Hg2C12↓.

*В u к о н а н н* я. До 4 - 5 крапель розчину меркурiй (I) нiтpaту добавляють таку саму кiлькiсть хлоридноі кислоти i спостерiгають утворення осаду. До одержаного осаду доливають концентрований розчин aмoнiaку i спостерiгають почорнiння осаду, що пояснюється утворенням дрiбнодисперсної металiчної ртутi:

Hg2C12 + 2NH40H = [Hg2 NH2]Cl↓ + NH4Cl + 2Н2О;

[Hg2NH2]Cl(T) → NH2HgCl↓ +Hg↓.

Реакцiю з хлоридами та гiдроксидом амонiю можна використовувати як дробну.

**2. Реакцiя з амонiй гiдроксидом.** Розчин aмoнiaку видiляє з солей Hg (I) чорний осад дрiбнодисперсної металiчної ртутi. Kpiм того, утворюється бiлий осад комплексної солi, який маскується чорним кольором металiчної ртуті:

2Нg2(N0З)2 + 4NH40H = [Hg20NH2]NO3↓ + 2Hg↓ + 3NН4NОз +3Н2О.

*В и к* о *н а н н я*. До 4 - 5 крапель розчину, що мiстить йони Hg22+, добавляють розчин амонiй гiдроксиду. Спостерiгають утворення осаду.

**3. Реакцiя з гiдроксидами лужних металiв.** Iдкi луги КОН або NaOH видiляють з розчинiв солей Hg (І) чорний осад вiдповiдного оксиду:

Hg22+ + 20Н- → Hg20↓ + Н2О.

*В и к* о *н а н н я*. До 4 - 5 крапель розчину, що мiстить йони Hg22+, добавляють розчин лугу. Спостерiгають утворення осаду.

**4. Реакцiя з калiй йодидом.** Солi йодидної кислоти осаджують з розчинiв солей Hg (І) йодид меркурiю (І) темно-зеленого кольору:

Hg22+ + 2І- → Hg2І2.↓

Осад розчиняється в надлишку реактиву з утворенням тетрайодомеркурат (II) iона i чорного осаду металiчної ртутi:

Hg2І2 + 2І- → [HgІ4]2- + Hg↓.

*В и к* о *н а н н я*. До 4 - 5 крапель розчину, що мiстить йони Hg+, добавляють розчин калiй йодиду. До утвореного осаду доливають надлишок реактиву i спостерiгають утворення чорного осаду металiчної ртутi.

**5. Реакцiя зi станум (lI) хлоридом.** Солi двовалентного Стануму вiдновлюють катiони Hg (І) до вiльного металу:

Нg22+ + Sn2+ → Sn4+ + 2Hg↓.

*В и к* о *н а н н я*. До 4 - 5 крапель розчину солi одновалентного Меркурiю добавляють таку саму кiлькiсть розчину станум (П) хлориду. Спостерiгають видiлення тeмнo-сiрого або чорного осаду.

Реакцiю зручно виконувати краплинним методом. На фiльтрувальний папiр наносять краплю розчину, що мiстить йони Hg (І), i добавляють краплю реактиву. На паперi з'являється чорна пляма.

**6. Реакція зі хроматом калію К2CrO4.** Іони CrO4 2 ‾ , при нагріванні, утворюють з Hg22+ осад червоно-бурого кольору:

Hg22+ + CrO42‾ = Hg2CrO4↓

Осад нерозчинний в лугах і розведеній CH3COOH, а розчинний в концентрованій HNO3.

**Реакції катiонiв Плюмбуму(П) РЬ2+**

**1. Реакцiя з груповим реактивом.** Хлоридна кислота або її розчиннi солi утворюють з катiонами Плюмбуму бiлий осад плюмбум хлориду PbC12:

Pb2+ + 2Cl- → PbC12↓.

Осад PbC12 розчиняеться в гарячiй водi, що використовують у систематичному аналiзi для вiдокремлення його вiд iнших хлоридiв цiеєї аналiтичної групи.

*В и к* о *н а н н* я. У пробiрку вносять 2 - 3 краплi розчину солi Плюмбуму i добавляють 2 краплi хлоридної кислоти. До розчину з осадом доливають 1 мл дистильованої води, нагрiвають сумiш на водянiй банi i знову охолоджують пiд струменем водопровiдної води. Спостерiгають розчинення осаду i повторне його утворення при охолодженнi.

**2. Реакцiя з гiдроксидами лужних металiв.** Гiдроксиди натрiю або калiю з катiонами Pb2+ утворюють бiлий осад плюмбум гiдроксиду Рb(ОН)2:

Pb2+ + 20Н- → Pb(OH)2↓.

Утворений осад має амфотернi властивостi i тому розчиняється як у кислотах, так і в основах:

Рb(ОН)2+ 2Н+ →Pb2+ + 2Н2О;

Рb(ОН)2 + 20Н- -+ [Рb(ОH)4]2-, або

Н2РbО2 + 20Н- *спл*  → РbО22- + 2Н2О.

*В и к о н а н н я*. До 4 - 5 крапель розчину солi Плюмбуму повiльно добавляють розчин лугу до утворення бiлого осаду. Осад роздiляють на двi частини. Одну частину дослiджують на розчинення в нiтратнiй кислотi, другу - в надлишку лугу.

**3. Реакцiя з калiй йодидом.** Калiй йодид утворює з солями Плюмбуму осад РbI2 жовтого кольору. Осад розчиняеться в надлишку реактиву з утворенням безбарвної комплексної сполуки К2[РbI4]:

Pb2+ + 2I- → РbI2↓

РbI2 + 2I- → [PbI4]2-.

*В и к о н а н н я*. До 4-5 крапель розчину солi Плюмбуму повiльно добавляють розчин калiй йодиду до утворення осаду РbI2, який розчиняеться в гарячiй водi i знову утворюється при охолодженнi у виглядi золотисто-жовтих кристалiв. Якщо до осаду добавити надлишок KI, то вiн повнiстю розчиняється.

**4. Реакцiя з натрiй сульфiдом.** Натрiй сульфiд при добавляннi до розчину солей Плюмбуму осаджує плюмбум сульфiд чорного кольору:

Pb2+ + S2- → PbS↓.

*В и к о н а н н я*. До 4 - 5 крапель розчину солi Плюмбуму добавляють кiлька крапель натрiй сульфiду. Спостерiгають утворення осаду. Випробовують розчиннiсть його у водi i в кислотах. Плюмбум сульфiд не розчиняється в розбавлених мiнеральних кислотах, їдких лугах. вiн розчиняеться тiльки в НNОз (при нaгpiвaннi) за таким рiвнянням реакцiї:

3PbS(T) + 8НNОз = 3Рb(N0З)2 + 2NO↑ + 3S↓ + 4Н2О.

**5. Реакцiя з калiй хроматом.** Калiй хромат видiляє з розчинiв солей РЬ (II) жовтий осад плюмбум хромату:

Pb2+ + СгО42- -+ PbCrO4↓.

*В и к о н а н н я*. До 4 – 5 крапель розчинної солi Плюмбуму добавляють кiлька крапель розчину ацетатноі кислоти i калiй хромату. Дослiджують розчиннiсть утвореного осаду PbCrO4 в розчинах лугiв, в яких вiн розчиняється за таким хімічним рівнянням:

PbCr04 + 40Н- → РbО22- + CrO42- + 2Н2О.

Kpiм того, осад розчиняється в нiтратнiй, але не розчиняється в ацетатнiй кислоті.

**6. Реакція з сульфатною кислотою H2SO4.** Іони SO42+ осаджують катіони Pb2+ у вигляді білого кристалічного осаду. Напишіть рівняння реакції. Осад розчиняється при нагріванні в лугах:

PbSO4 + 4KOH = K2[Pb(OH)4] + K2SO4

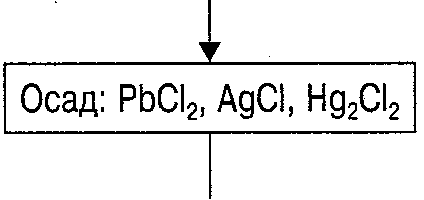
**Систематичний хiд аналiзу сумiшi кaтioнiв другої аналiтичної групи**

Систематичний хiд аналiзу сумiшi кaтioнiв другої аналiтичної групи зображено на схемі:

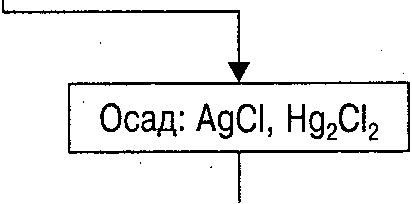
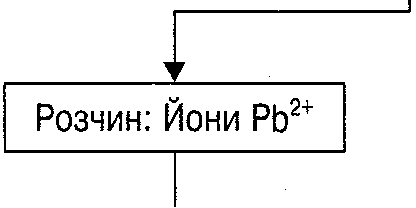




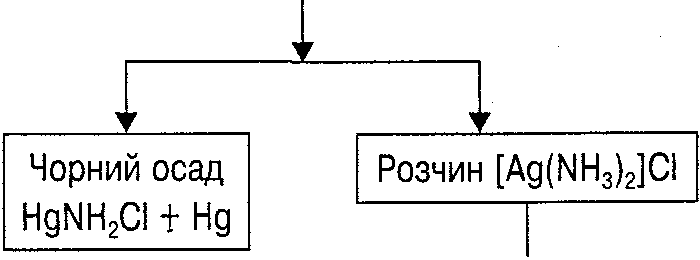
Дiя хлоридної кислоти за наявностi етанолу



Оброблення гарячою водою



Дiя КI Оброблення розчином aмoнiaку



Дія HNO3

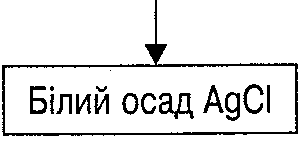


Схема аналiзу сумiшi кaтioнiв другої аналiтичної групи

**Систематичний аналiз кaтioнiв II групи виконують у такiй послiдовностi:**

**1. Осадження кaтioнiв другої аналiтичної групи**

У конiчну пробipку вносять 2 - 3 мл дослiджуваного розчину i добавляють розчин хлоридної кислоти НС1 (1 **:** 3) до повного видiлення осаду. Пiсля вiдстоювання осаду перевiряють повноту осадження (розчин не повинен каламутнiти пiсля добавляння хлоридної кислоти). Осад, у якому мiстяться хлориди аргентуму, плюмбуму i меркурiю (I), вiдокремлюють вiд розчину методом центрифугування.

**2. Дослiдження осаду**

**А. Виявлення кaтioнів Pb2+.** До осаду хлоридiв аргентуму, плюмбуму i меркурiю (I) добавляють 2 мл гарячої води, добре перемiшують i кiлька хвилин нагрiвають на водянiй банi. Йони Плюмбуму переходятьу розчин, в якому їх виявляють за допомогою калiй йодиду або калiй хромату

**Б. Виявлення йонiв Hg22+**. До осаду, що залишився пiсля оброблення водою, добавляють приблизно 1 мл концентрованого розчину амонiй гiдроксиду i акуратно перемiшують. Почорнiння осаду свiдчить про наявнiсть йонiв Hg (I) . Осад вiдокремлюють центрифугуванням, а прозорий розчин переносять в iншу пробiрку.

**В. Виявлення йонiв Ag+.** До кiлькох крапель амiачного розчину, одержаного пiсля вiдокремлення йонiв **Hg22+**, добавляють 3 - 4 краплi концентрованого розчину нітpaтнoї кислоти i перемiшують. Утворення бiлого осаду AgCl за реакцiєю свiдчить про наявнiсть у дослiджуваному розчинi йонiв Аргентуму.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Що таке *d*-елементи і де вони розміщені в періодичній системі хімічних елементів?
2. Катіони яких *d*-елементів належать до другої аналітичної групи? Як їх називають за сучасною хімічною номенклатурою?
3. Якою величиною характеризують розчинність у воді малорозчинних електролитів? Які солі катіонів другої аналітичної групи належать до важкорозчинних?
4. Які з наведених солей краще розчиняються у воді: а) хромат чи сульфід плюмбуму; б) хлорид чи бромід аргентуму; в)хлорид плюмбуму чи хлорид аргентуму?
5. Чому аргентум хлорид добре розчиняється в розчині амоній гідроксиду, а аргентум бромід – погано?
6. За допомогою якого реактиву – HCl, KI, Na2S чи K2CrO4 – можна найповніше осадити йони Pb2+ з розчину?
7. Що утвориться під час взаємодії розчинних у воді солей Аргентуму з лугами? Напишіть рівняння реакції.
8. Які сполуки катіонів другої аналітичної групи мають амфотерні властивості? Складіть рівняння реакцій розчинення їх у кислотах і лугах.
9. Напишіть рівняння реакцій комплексоутворення, які використовують для аналізу катіонів другої аналітичної групи.
10. Які окисно-відновні реакції використовують для виявлення катіонів Ag+ та Hg22+? Напишіть їх, складіть електронні рівняння цих реакцій, назвіть окисних і відновник.
11. Чому до суміші катіонів II групи спочатку приливають розчин NH3, а потім HCl ?
12. За допомогою яких реакцій можна відкривати Ag+ ?
13. На чому базується відділення Pb2+ від Ag+, Hg22+?
14. Як відкрити Pb2+ ?
15. Чому при дії NH4OH на суміш AgCl і Hg2Cl2 відбувається почорніння осаду? Що переходить при цьому в розчин ?
16. За допомогою яких реакцій можна відкрити іон Hg22+?
17. Яку роль відіграє HNO3 при відкритті Ag+ ?
18. Хід аналізу: а) Pb2+ і Ag+ ; б) Pb2+ і Hg22+; в) Ag+ і Hg22+

**Тема: Третя аналітична група катіонів**

**Загальна характеристика групи**

До третьої аналітичної гупи належать катіони *s2*-елементів: Ca2+, Ba2+, Sr2+. Груповим реактивом є сульфатна кислота Н2SO4, яка утворює з цими катіонами не розчинні у кислотах і лугах сульфати: CaSO4, BaSO4, SrSO4.

У періодичній системі відповідні хімічні елементи розміщені в ІІА групі належать до лужноземельним металів, отже, за активністю вони дещо поступаються лужним металам. Катіони цієї аналітичної групи характеризуються низькими значеннями електронегативностей і малими йонними радіусами.

В окисно-відновних реакціях ці елементи легко віддають по два валентних електрони, утворюючи позитивно заряджені йони з електронною структурою інертного газу, наприклад:

+20Сa 1*s2*2*s2*2*p6*3s*2*3*p6*4*s2* =[Ar]4*s2* -2*e-* → [Ar]4*s0*;

Ca – 2*e* → Ca2+.

Отже, атоми *s*2-елементів виявляють сильні відновні властивості, тобто вони є донорами електронів. Утворюють переважно йонні сполуки, які добре розчиняються у воді, наприклад нітрати, хлориди, ацетати.

До малорозчинних у воді солей належать сульфати, карбонати і фосфати цих металів. Сульфати катіонів третьої групи не розчинні в кислотах і лугах. Для поліпшення розчинності їх переводять у карбонати, які розчиняються в кислотах.

Реакції комплексоутворення для них мало характерні. У водних розчинах вони утворюють нестійкі аквакомплекси типу [*Me*(H2O)*n*]4, де *n* – координаційне число. Наприклад, йони Са2+ у водних розчинах біологічних рідин утворюють аквакомплекси з координаційним числом 6. Стійкі внутрішньокомплексни сполуки (хелати) ці катіони утворюють тільки з полідентантними лігандами, зокрема з трилоном Б.

Слід зазначити, що при дії на кальцій сульфат розчином амоній сульфату утворюється розчиннная комплексна сіль за таким рівнянням:

CaSO4(T) + (NH4)2SO4 = (NH4)2 [Ca(SO4 ) 2].

Цю реакцію використовують для відокремлення йонів Са2+ від іншіх катіонів третьої аналітичної групи.

**ІІІ група катіонів (група сірчаної кислоти)**

**Прилади та реактиви**: пробірки, лійки, фільтри, електроплитки, водяна баня.

**Розчини**: Барію хлорид (0,5 н) або барію нітрат (0,5 н), калію хромат (0,5 н) або калію дихромат (0,5н), оцтова кислота (2 н), калію біхромат (0,5 н), натрію ацетат (0,5 н), стронцію хлорид (0,5 н) або стронцію нітрат (0,5 н), гіпсова вода, кальцію хлорид (0,5 н),калію гексаціаноферрат (ІІ) (0,5 н), натрію карбонат або калію карбонат (3н), амонію сульфат (насичений), амонію оксалат (0,5 н), амонію гідроксид (0,5 н), амонію карбонат (0,5 н), етанол, сульфатна кислота (0,5 н), хлоридна кислота (0,5 н), нітратна кислота (0,5 н), натрію ацетат (0,5 н).

**Якісні реакції катіонів Ca2+, Ba2+, Sr2+**

**Реакції катіонів Кальцію Са2+**

**1. Реакція з амоній оксалатом.** Амоній оксалат (NH4)2C2O4 з йонами Кальцію утворює білий дрібнокристалічний осад кальцій оксалату:

Са2+ + С2О42- → СаС2О4 ↓,

який розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в ацетатній кислоті. Реакція дуже характерна, її використовують у методі перманганатометрії для визначення йонів Кальцію, однак її проведенню перешкоджають йони Ва2+ і Sr2+, які необхідно усунути із сфери реакцій.

В ході аналізу катіони Ва2+ усувають перед відкриттям іонів Sr2+, тому для перевірки на катіони Са2+ необхідно провести відділення катіонів Sr2+.Для цього використовують реакцію з сульфатом амонію. На відміну від SrSO4 , сульфат кальцію значно розчиняється в надлишку сульфату амонію з утворенням нестійкої комплексної солі:

CaSO4 + (NH4)2SO4 →(NH4)2 [Ca(SO4)2]↓

Sr2+ іони переходять в осад і можуть бути відділені від іонів Са2+,які залишаються в розчині у вигляді даної комплексної солі.

*В и к о н а н н я.* До 4 – 5 крапель розчину солі Кальцію добавляють таку саму кількість реактиву амоній оксалату. Спостерігають утворення осаду. Досліджують його розчинність у мінеральних кислотах (HCl, HNO3), а також в ацетатній кислоті.

**2. Реакція з амоній карбонатом.** Амонію карбонат (NH4)2CO3 утворює з розчинами солей Кальцію білий аморфний осад СаСО3 , який під час нагрівання переходить у кристалічний:

Са2+ + СО32- → СаСО3 ↓

Утворений осад легко розчиняється в мінеральних кислотах, а також в ацетатній кислоті. Осадження виконують в середовищі амоніаку.

*В и к о н а н н я*. У пробірку вносять 2 – 3 краплі солі Кальцію, добавляють 2 краплі розбавленого розчину амоній гідроксиду і стільки ж розчину амоній карбонату. Випробовують розчищення осаду в розбавлених мінеральних та ацетатній кислотах.

**3. Реакція з калій гексаціанофератом (ІІ).** Калій гексаціаноферат (ІІ) К4[Fe(CN)6] (жовта кров‘яна сіль) у середовищі амоній гідроксиду утворює з йонами Кальцію білий осад подвійної солі кальцій-амоній гексаціаноферату (ІІ):

Ca2+ 2NH4+ + [Fe(CN)6]4- → Ca(NH4)2[Fe(CN)6]↓.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 5 крапель розчину солі Кальцію добавляють такий самий об‘єм амонійного буферного розчину і нагрівають на водяній бані. До гарячого розчину добавляють 5 – 6 крапель розчину жовтої кров‘яної солі і суміш знову нагрівають. Спостерігають утворення осаду. Чутливість реакції – 25 мкг, алевизначення йонів Са2+ не можна провести за наявності катіонів *d*-елементів (Феруму, Купруму, Цинку), які також взаємодіють з цим реактивом. Катіони Ва2+ і Sr2+ даної реакції не дають.

**4. Реакція з груповим реактивом H2SO4.** Сульфатна кислота і розчинні сульфати осаджують йони Са2+ з концентрованих розчинів, утворюючи білий кристалічний осад CaSO4:

Ca2+ + SO42- →CaSO4.

За наявності в досліджуваному розчині етанолу осад випадає швидше.

*В и к о н а н н я мікрокрісталоскопічної реакції.* На предметне скло наносять кілька крапель солі Кальцію і подряд краплю сульфатної кислоти, з‘єднують їх скланою паличкою і злегка підсушують над вогнем. Через кілька хвилин розглядають утворені кристали під мікроскопом. Зазначимо, що це дуже характерна мікрокристалоскопічна реакція, в результаті якої утворюються кристали гіпсу СaSO4.2H2O, що мають форму голок. Цю реакцію можна використати для виявлення йонів Са2+ за наявності катіонів Ва2+.



















*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 4 – 5 крапель солі Кальцію, добавляють 1 мл етанолу

(для збільшення повноти випадання осаду) і 5 – 6 крапель сульфатної кислоти. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду.

**5. Забарвлення полум‘я.** Солі Кальцію при внесенні їх у полум‘я газового пальника забарвлюють його в цегляно-червоний колір.

*В и к о н а н н я.* На кінчику платинової дротинки вносять краплю солі Кальцію у полум‘я газового пальника і спостерігають забарвлення полум‘я.

**Реакції катіонів Барію Ва2+**

**1. Реакція з амоній карбонатом.** Амоній карбонат (NH4)2CO3 утворює з розчинами солей Барію білий аморфний осад ВаСО3, який поступово переходить у кристалічний:

Ва2+ + СО32- → ВаСО3↓.

Утворений осад легко розчиняється в хлорид ній, нітратній та ацетатній кислотах, але не розчиняється в сульфатній кислоті внаслідок утворення нерозчинного барій сульфату ВаSO4. Реакцію краще проводити в середовищі амоній гідроксиду.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчинної солі Барію, добавляють 2 краплі розбавленого розчину амоніаку і стільки ж розчину амоній карбонату.

Випробовують розчинення осаду у розбавлених кислотах: НСl, HNO3, CH3COOH.

1. **Реакція з груповим реактивом (сульфатною кислотою).** Під дією сульфатної кислоти або її розчинних солей з розбавлених розчинів солей Барію виділяється білий кристалічний осад BaSO4, не розчинний у воді й кислотах:

Ва2+ + SO42- → BaSO4↓.

Чутливість цієї реакції висока (10мкг), оскільки барій сульфат характеризується малою розчинністю у воді. Виявленню йонів Ва2+ перешкоджають йони Са2+ і Sr2+.

*В и к о нв а н н я.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину солі Барію, добавляють стільки ж розбавленого розчину сульфатної кислоти і спостерігають випадання осаду.

**3. Реакція з хроматом або дихроматом калію.** Розчинні солі ароматної (або дихроматної) кислот виділяють з розчинів солей Барію жовтий кристалічний осад барій хромату:

Ва2+ + CrO42- → BaCrO4↓ (a);

2Ва2+ + Cr2O72- + Н2О→ BaCrO4↓ + 2Н+(б).

Осад BaCrO4 розчиняється в хлоридній і нітратній кислотах, але, на відміну від хроматів кальцію та стронцію, не розчиняється в ацетатній кислоті.

Реакція з дихроматом є специфічною і використовується для виявлення йонів Ва2+ за наявності катіонів Са2+ і Sr2+ та для відокремлення йонів Барію від вказаних катіонів.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину солі Барію, добавляють такий самий об‘єм калій хромату та спостерігають утворення осаду.

Оскільки осад BaCrO4 розчиняється в мінеральних кислотах, а в процесі взаємодії йонів Барію з дихроматом утворюється кислота (див. реакцію (б)), то для повноти осадження йонів Ва2+ розчином К2Cr2O7 до нього добавляють натрій ацетат CH3COONa. Тоді сильна кислота (НСl) змінюється еквівалентною кількістю слабкої ацетатної кислоти, в якій барій хромат не розчиняється.

**4. Забарвлення полум‘я.** Легкі солі Барію забарвлюють полум‘я газового пальника у жовто-зелений колір.

*В и к о н а н н я.* На кінчику платинової дротинки вносять краплю солі Барію в полум‘я газового пальника і спостерігають за забарвленням полум‘я.

**Реакції катіонів Стронцію Sr2+**

1. **Реакція з груповим реактивом (сульфатною кислотою).** Сульфатна кислота або її розчинні солі утворюють з розчинами солей Стронцію білий осад SrSO4, який не розчиняється у воді й кислотах:

Sr2+ + SO42- →SrSO4↓.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину солі Стронцію, добавляють стільки ж розбавленого розчину сульфатної кислоти і спостерігають випадання осаду.

**2. Реакція з гіпсовою водою.** Гіпсова вода (насичений розчин СаSO4.2Н2О) утворює з катіонами Sr2+ білий осад стронцій сульфату, тому що розчинність SrSO4 (ДР=3,2.10-7) менша, ніж розчинність СаSO4 (ДР=2,5.10-5). Гіпсова вода є характериним реактивом для виявлення йонів Стронцію, однак цю реакцію не можна проводити за наявності катіонів Ва2+, оскільки Барій також утворює білий осад барій сульфату (ДР=1,1.10-11). При цьому Ва2+ утворює осад ВаSO4 за звичайних умов, а Sr2+ - після нагрівання розчину.

*В и к о н а н н я.* До 6 – 7 крапель розчину солі Стронцію добавляють 10 крапель гіпсової води, суміш кип‘ятять упродовж 1 – 2 хв. І залишають на 5 – 6 хв. Для охолодження. Спостерігають за появою білого дрібнокристалічного осаду.

**3. Реакція з амоній оксалатом.** Амоній оксалат (NH4)2C2O4 з йонами Стронцію (ІІ) утворює білий осад стронцій оксалату:

Sr2+ + C2O42- →SrC2O4↓.

Осад добре розчиняється як у мінеральних, так і в ацетатній кислоті при нагріванні.

*В и к о н а н н я.* До 4 – 5 крапель розчину солі Стронцію добавляють стільки ж реактиву. Спостерігають утворення осаду. Випробовують його розчинність у кислотах.

**4. Реакція з калій хроматом.** Розчинні солі ароматної кислоти виділяють із розчинів солей Стронцію жовтий осад стронцій хромату:

Sr2+ + CrO42- →SrCO4↓.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину солі Стронцію і добавляють такий самий об‘єм калій хромату. Спостерігають утворення осаду і досліджують розчинність його у кислотах.

1. **Забарвлення полум‘я.** Леткі солі Стронцію забарвлюють полум‘я газового пальника в карміново-червоний колір.

*В и к о н а н н я.*  На кінчику платинової дротинки вносять краплю солі Стронцію в полум‘я газового пальника і спостерігають за забарвленням полум‘я.

**Систематичний аналіз суміші катіонів третьої аналітичної групи**

Систематичний аналіз суміші катіонів третьої аналітичної групи виконують за наведеною нижче схемою в такій послідовності:



Дія сульфатної кислоти





Оброблення насиченим розчином соди при нагріванні





Дія ацетатної кислоти CH3COOH





Дія K2Cr2O7 + CH3COONa









Дія соди







Дія СН3СООН



Проба з гіпсовою водою

на Sr2+ 

Дія (NH4)2SO4 (нас.)



Дія K4[Fe(CN)6]



Дія (NH4)2C2O4

**Схема систематичного аналізу катіонів третьої аналітичної групи**

1. **Осадження катіонів у вигляді сульфатів**

У конічну пробірку вносять 2-3 мл досліджуваного розчину, 1 мл етанолу і добавляють розчин H2SO4 (1 М) до припинення виділення осаду. Після відстоювання осаду перевіряють повноту осадження (розчин не повинен каламутніти після додавання надлишку кислоти) і відокремлюють осад від розчину центрифугуванням.

1. **Перетворення сульфатів катіонів ІІІ групи на карбонати**

Осади сульфатів катіонів цієї групи практично не розчинні в кислотах і лугах, тому їх преводять у карбонати. Для цього одержаний осад кілька разів обробляють розчином соди Na2CO3 при нагріванні. У результаті реакції утворюються розчинні в кислотах карбонати CaCO3, BaCO3 і SrCO3.

**3. Розділення катіонів та їх виявлення**

До одержаного осаду, що містить карбонати, добавляють ацетатну кислоту до повного розчинення осаду. З одержаного розчину спочатку осаджують йони Ва2+ у вигляді барій хромату BaCrO4. Для цього до розчину добавляють натрій ацетат (приблизно такий самий об‘єм) і діють калій дихроматом до повного виділення осаду. Поява жовтого осаду за наявності CH3COONa свідчить про наявність йонів Ва2+. Перевіряють повноту осадження йонів Ва2+ і відокремлюють осад від розчину центрифугуванням.

До розчину, що містить йони Ca2+ і Sr2+, добавляють розчин соди, відокремлюють осад і розчиняють його в ацетатній кислоті. В окремій порції розчину виявляють йони Sr2+ за реакцією з гіпсовою водою CaSO4.

Для відокремлення катіонів Ca2+ від Sr2+ до розчину добавляють амоній сульфат, який осаджує Стронцій у вигляді сульфату, а в розчині залишаються йони Са2+ у вигляді комплексної сполуки (NH4)2[Ca(SO4)2]. Йони Кальцію виявляють за якісною реакцією з жовтою кров‘яною сіллю або за допомогою реакції з амоній оксалатом.

**Контрольні запитання та завдвння**

1. До якої родини хімічних елементів належать катіони третьої аналітичної групи? Складіть їхні електронні формули.
2. Назвіть найхарактерніший реактив на йони Ва2+. Чи відомий такий реактив на йони Са2+?
3. Як відокремити йони Ва2+ від інших катіонів третьої аналітичної групи?
4. На якій реакції ґрунтується відокремлення катіонів Са2+ від катіонів Sr2+?
5. Як практично виконують пробу на повноту осадження того чи іншого катіона.
6. Користуючись таблицею добутка розчинності (ДР) малорозчинних електролитів назвіть найменш розчинну сіль Кальцію і Барію.
7. У який колір забарвлюють полум‘я леткі солі катіонів третьої аналітичної групи? Чим це пояснюється?
8. Чи характерні реакції утворення комплексних сполук для катіонів *s*2-елементів? Які сполуки утворюються при розчиненні кальцій сульфату в амоній сульфаті при взаємодії йонів Кальцію з жовтою кров‘яною сіллю?
9. Як перетворити сульфати кальцію і барію на карбонати? Для чого здійснюють таке перетворення в систематичному аналізі катіонів третьої аналітичної групи.

**Тема: Систематичний хід аналізу суміші катіонів**

**I, II та III груп.**

**Прилади та реактиви**: всі прилади та реактиви, необхідні для аналізу катіонів I, II та III груп.

**Додатково** - 2 н розчин амонію карбонату.

**Аналіз розчину без осаду**

Розчин (без осаду) який містить суміш катіонів I, II та III груп, досліджують за наступною схемою.

Із окремої проби відкривають NH4+ реактивом Неслера. Після цього до досліджуваного розчину (1,5 мл) додають 3-4 краплі концентрованої хлоридної кислоти. Осад (1) , який випав, промивають водою (15-20 капель), підкисленим 2 н розчином хлоридної кислоти та досліджують за ходом аналізу катіонів II групи. Потім роблять пробу на повноту осадження катіонів II групи.

До розчину (1), який містить катіони I та III груп і частково катіони Рв2+ приливають декілька капель концентрованого розчину NH4ОН до лужного середовища, нагрівають до 70-80о С а потім приливають 2 н розчин (NH4)2СО3 в об’ємі , рівному об’єму суміші. Осад карбонатів (2), який випав, відділяють, розчиняють в 5-6 каплях 2 н оцтової кислоти та досліджують за ходом аналізу катіонів III групи, попередньо доосадивши катіони Рв2+ додаванням розчину йодиду калію.

У фільтраті (2) після осадження катіонів III групи та Рв2+ залишаються тільки катіони I групи ( NH4+, К+, Na+ ). Для того, щоб дослідити фільтрат на катіони К+, Na+ (катіони NH4+ відкривають із початкового розчину), його випарюють і сухий залишок прожарюють до повного видалення із нього іонів NH4+.Після цього прожарений осад розчиняють в декількох каплях води. Якщо необхідно фільтрують і в одержаному розчині відкривають катіони К+, Na+ відповідними реакціями, додержуючи всіх умов їх проведення.

**Аналіз розчину з осадом**

Досліджуваний розчин може містити осад хлоридів II групи і сульфатів III групи. Тому перш за все відфільтровують осад і аналізують окремо осад і розчин.

**1. Аналіз осаду.**

Осад ділять на три частини , одну досліджують на хлориди II групи, другу - на сульфати III групи, третю - залишають для контролю. Для цього першу частину осаду переносять на лійку з фільтром, промивають гарячою водою для усунення із нього PbCl2, в фільтраті відкривають катіони Pb2+ йодидом калію.

Після цього цей же осад на фільтрі обробляють концентрованим розчином аміаку. Якщо при цьому осад на фільтрі почорніє - в ньому знаходиться одновалентна ртуть.

В аміачному фільтраті відкривають іони срібла, руйнуючи аміачний комплекс срібла кислотою (HCl, HNO3 до кислого середовища).

Другу частину осаду піддають наступній обробці. Щоб перевести сульфати III групи в розчин: осад переносять в фарфорову чашку, добавляють 3-4 мл 3 н розчину Na2CO3 або K2CO3 , кип’ятять 5-7 хвилин, після чого розводять водою (2-3 мл), дають осаду відстоятися і фільтрують. Ще раз повторюють цю операцію. Осад, який залишився, містить вже не сульфати, а карбонати Ca2+, Sr2+ іBa2+, відфільтровують, промивають водою від іонів SO42-розчиняють в 1-2 мл 2 н оцтової кислоти. В розчині будуть знаходитись іони: Ca2+, Sr2+ ,Ba2+, Pb2+. До розчину приливають розчин йодиду калію (для доосадження іонів свинцю). Осад PbI2, який випав, усувають, а в фільтраті відкривають катіони III групи за відповідним ходом аналізу.

**2. Аналіз розчину, одержаного після відокремлення осаду,** проводять за схемою аналізу розчину без осаду.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Чи можливо виявити при сумісній присутності катіони І та ІІ, ІІ та ІІІ, І та ІІІ груп?
2. Чи є необхідним для відкриття NH4+ його відділення від суміші катіонів І, ІІ, ІІІ груп?
3. Осад досліджуваного розчину які може містити сполуки?
4. Чому осад ділять на три частини?
5. Про що свідчить почорніння осаду?
6. З якою метою діють на фільтрат кислотою до кислого середовища?
7. Як перевести сульфати ІІІ групи в розчин?
8. Як проводять аналіз розчину, одержаного після відокремлення осаду?

**Тема: Четверта група катіонів**

**Теоретична частина**

**Загальна характеристика групи**

До четвертої аналітичної групи належать катіони Zn2+, Cr3+, Al3+, As3+, As5+, Sn2+, Sn4+

Груповим реактивом є розчин натрій гідроксиду NaОН, який осаджує перелічені катіони у вигляді гідроксидів, що мають амфотерні властивості, тобто розчиняється в кислотах і в надлишку реактиву.

Катіони Цинку і Хрому (ІІІ) належать до родини d-елементів, інші p-елементами. Цинк і Алюміній у сполуках характеризується сталою валентністю і, відповідно, ступенем окислення. Хром належить до перехідних металів, отже, він виявляє різні ступені окислення: +2, +3, +6. У зв’язку з цим катіони Zn2+  і Al3+ легше вступають у реакції комплексоутворення, а йони Хрому – в окисно-відновні реакції, причому йони з нижчим ступенем окислення є відновниками, а з вищим – окисниками.

Оксидам з нижчим ступенем окислення відповідають основи, з вищим – кислоти, а з проміжними – і основи, і кислоти. Наприклад, кислотно-основні властивості сполук Хрому залежно від його валентності змінюються так:

CrO → Cr(OH)2;

Оксид хрому (ІІ) Гідроксид хрому (ІІ)

Cr2O3 → Cr(OH)3  = H3CrO3;

Оксид хрому (ІІІ) Гідроксид хрому (ІІІ) Хромітна кислота

CrO3 → H2CrO4 ↔ H2Cr2O7.

Оксид хрому (VI) Хроматна кислота Дихроматна кислота

Катіони четвертої аналітичної групи взаємодії з лугами утворюють гідроксиди, які відносіть до слабких основ. Вони не розчиняться у воді, але розчиняються в кислотах. Виявляючи типові амфотерні властивості, гідроксиди цих катіонів розчиняються не дише в кислотах. Виявляючи типові амфотерні властивості, гідроксиди цих катіонів розчиняється не лише в кислотах, а й лугах.

Наприклад:

Zn(OH)2 + 2HCl = ZnCl2 + 2H2O;

Zn(OH)2 +2KOH(р-н) = K2[Zn(OH)4];

Cr(OH)3 + 3HCl = CrCl3 + 3H2O;

Cr(OH)3 + 3KOH = K3[Cr(OH)6].

У водних розчинах амфотерні електроліти (амфоліти) дисоціюють на йони Гідрогену Н+ (точніше, йони Н3О+) та гідроксид-іони ОН- за рівнянням:

Zn(OH)2 ↔ ZnOH+ + OH- І ступінь; (як основа)

Zn(OH)+ ↔ Zn2+ + OH- ІІ ступінь;

Zn(OH)2 + 2H2O ↔ 2H+ + [Zn(OH)4]2+  (як кислота)

Середні солі катіонів третьої групи – хлориди, сульфати й ацетати – добре розчинні у воді, а сульфіди, карбонати й фосфати не розчинні у воді, але добре розчинні в кислотах.

Оскільки розчинні у воді солі утворені катіонами слабких основ типу Zn(OH)2, Al(OH)3, Cr(OH)3, то практично всі вони тією чи іншою мірою гідролізують

Наприклад:

Zn2+ + HOH ↔ ZnOH+ +H+

У результаті реакцій гідролізу утворюються основні солі, а реакція середовища стає кислотною (рН < 7).

Солі, що містять катіон слабкої основи й аніон слабкої кислоти, наприклад карбонати, сульфіди алюмінію і хрому (ІІІ), у водних розчинах не існують оскільки вони гідролізують повністю, наприклад:

Cr2(CO3)3 + 3HOH → 2Cr(OH)3↓ + 3CO2↑;

Cr2S3 + 6HOH → 2Cr(OH)3↓ + 3H2S↑.

Алюміній – один із найпоширеніших металів земної кори (8% мас.). Він належить до хімічно активних елементів, його сполуки виявляють амфотерні властивості. Зв’язки у сполуках мають змішаний йонно-ковалентний характер, ступінь окислення є величиною сталою і дорівнює +3.

У водних розчинах гідратовані катіони Алюмінію [Al(H2O)6]3+ і Цинку [Zn(H2O)4]2+ безбарвні, а Хрому (ІІІ) [Cr(H2O)6]3+ - забарвлені у зелений колір, що використовують у якісному аналізі.

**IV група катіонів**

**Практична частина**

**Прилади та реактиви**: пробірки, лійки, фільтри, електроплитки, водяні бані, залізні ошурки, ізоаміловий спирт, діетиловий ефір, цинк (гранули), вата.

**Розчини**: цинку хлорид (0,5н), натрію ацетат (0,5н), сірководнева вода або амонію сульфід, калію гексаціаноферат (II), оцтова кислота (2н), амонію тетрароданометркурат (II), сірчаної кислоти (2н), кобальту хлорид (0,5н), олова (III) хлорид (0,5н), гідроксиду калію або натрію (2н), вісмуту нітрат (0,5н), ртуті (II) хлорид (0,2н), олова (IV) хлорид (0,5н), хлороводневої кислоти (конц., 10%, 2н), солі алюмінію (хлорид, нітрат або сульфат) (0,5н), амонію гідроксид (конц., 2н), алюмінону (0,1%), амонію карбонат (2н), солі хрому (хлорид або нітрат) (0,5н), калію перманганат (0,1н), пероксиду водню (3%), натрію метаарсеніт (0,5н) або натрію моногідроарсеніт (0,5н), свинцю ацетат (0,5н), срібла нітрат (0,1н), амонію хлорид (0,5н), магнію хлорид (0,5н), натрію карбонат (квасці), хлороформний розчин дифенілтіокарбазону (дитизону), кобальт (ІІ) нітрат, спиртовий розчин алізарину.

**Якісні реакції катіонів Zn2+, Cr3+, Al3+, As3+, As5+, Sn2+, Sn4+**

**Реакції катіонів Zn2+**

1. **Реакція із сульфідом натрію або амонію**. Натрій сульфід (або амоній сульфід) осаджує з розчинів солей Цинку білий осад ZnS, який розчиняється в хлоридній, але не розчиняється в ацетатній кислоті:

Zn2+ + S2- → ZnS↓;

ZnS(т) + 2HCl → ZnCl2 + H2S↑.

*В и к о н а н н я.* До 4 - 5 крапель розчину солі Цинку добавляють таку ж саму кількість розчину сульфіду натрію або амонію. Спостерігають утворення осаду, який розділяють на дві частини. До однієї добавляють хлоридну, а до другої – ацетатну кислоту і роблять висновок про розчинність ZnS у кислотах.

1. **Реакція з жовтою кров’яною сіллю**. Калій гексаціаноферат K4[Fe(CN)6] (жовта кров’яна сіль) за наявності солей Цинку утворює білий осад калій-цинк гексаціаноферату (ІІ):

3Zn2+ + 2K4[Fe(CN)6] → K2Zn3[Fe(CN)6]2↓ + 6K+

Ця реакція специфічна, дає змогу відрізнити йони Zn2+ від Al3+ причому йони Cr3+ не впливають на перебіг реакції.

*В и к о н а н н я*. До 4-5 крапель розчину солі Цинку добавляють таку ж кількість реактиву, перемішують і суміш нагрівають до кипіння. Спостерігають утворення осаду, не розчинного в розбавленій хлорид ній або оцтовій кислоті. Проведенню вказаних реакцій заважають катіони Sn2+, солі яких в присутності оцтової кислоти легко піддаються гідролізу.

1. **Реакція з груповим реактивом NaOH**. Гідроксиди лужних металів осаджують з розчинів солей Цинку білий осад цинк гідроксиду, який добре розчиняється в надлишку реактиву, оскільки Zn(OH)2 є типовою амфотерною основою:

Zn2+ +2OH- → Zn(OH)2↓;

Zn(OH)2(T) + 2OH- → [Zn(OH)4]2-

*В и к о н а н н я.* До 4-5 крапель розчину солі Цинку добавляють краплями розчин лугу до утворення осаду. Одержаний осад розділяють на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та в хлорид ній кислоті.

1. **Реакція з дитизоном**. Дифенілтіокарбазон (дитизон) утворює з йонами Zn2+ у розчині хлороформу забарвлену внутрішньо комплексну сіль – дитизонат цинку.

Реакція характеризується високою чутливістю (0,025 мкг):

C6H5-NH -N-Zn- N-NH-C6H5

N=N-C6H5

Zn2+ + 2S = C → C =S S = C + 2H+

NH-NH-C6H5

C6H5-N=N N=N-C6H5

*В и к о н а н н я.* До 4-5 крапель розчину солі Цинку добавляють кілька крапель хлороформного розчину дитизону і спостерігають забарвлення хлороформного шару в малиново-червоний колір.

5. **Реактив тетрароданомеркуріат амонію (NH4 ) 2 [Hg(CNS) 4].**

Менш чутливою, ніж реакції вказані вище, але більш характерною є реакція з тетрароданомеркуріатом амонію.

До 1 мл досліджуваного розчину додають кілька капель 2н сірчаної кислоти, потім рівний об’єм 0,02 % розчину CoCl2 і декілька капель тетрароданомеркурату амонію (NH4 ) 2 [Hg(CNS) 4]. При наявності в розчині катіонів Zn2+ випадають голубі кристали

Co[Hg(CNS) 4] ·Zn[Hg(CNS) 4].

Zn 2++ Co2+ + 2[Hg(CNS) 4]2- = Co[Hg(CNS) 4] Zn[Hg(CNS)4]

Ні один із катіонів цієї групи не заважає даній реакції. Із катіонів інших груп заважають катіони Co2+, Cu2+, Ag+, Pb2+, Mn2+, якщо їхня концентрація значно перевищує концентрацію катіонів Zn2+.

**Реакції катіонів Sn2+ та Sn4+**

Катіони олова відкривають, використовуючи відновні властивості катіонів двовалентного олова Sn2+.

1. **Реактив солі вісмуту та ртуті.**

Якщо до лужного розчину солей, які містять катіони Sn2+, прилити розчин нітрату вісмуту або хлориду ртуті, з’являється чорний бархатний осад металічного вісмуту або сірий осад ртуті:

SnCl2 + 2KOH → K2[Sn(OH)4] + 2KCl

2Bi(NO3)3 + 3 K2[Sn(OH)4] + 6KOH → 2Bi↓+ 3 K2[Sn(OH)6] + 6KNO3

HgCl2  + K2[Sn(OH)4] + 2KOH → Hg↓ + K2[Sn(OH)6] + 2KCl

В пробірку вносять 4 краплі розчину, який містить катіон Sn2+, добавляють 2 н розчин гідроксиду калію (натрію) до розчинення утвореного осаду, додають 1-2 краплі розчину нітрату вісмуту або хлориду ртуті.

2. **Реактив металічне залізо**.

Металічне залізо відновлює Sn4+ до Sn2+  в присутності хлороводневої кислоти:

Sn4+ + Fe → Sn2+ + Fe2+

*В и к о н а н н я.* В пробірку поміщають 4-5 капель розчину хлориду олова (IV), додають 2 краплі концентрованої HCl та декілька залізних стружок, нагрівають на водяній бані. До одержаного розчину додають 7-8 капель розчину лугу, відділяють осад. До 2-3 капель розчину, після відділення осаду, додають 1-2 краплі розчину нітрату вісмуту або хлориду ртуті.

**Реакція катіонів Хрому Cr3+**

1. **Реакція з груповим реактивом**. Їдкі луги NaOH, KOH осаджують йони Cr3+ у вигляді гідроксиду сіро-зеленого кольору, який має амфотерні властивості (розчиняється в надлишку реактиву і кислотах):

Cr3+ + 3OH- → Cr(OH)3↓;

Cr(OH)3(T) + 3OH- → [Cr(OH)6]3-,

Або при сплавлянні

Cr(OH)3 + KOH → KCrO2 + 2H2O;

Cr(OH)3(T) + 3H+ →Cr3+ + 3H2O.

*В и к о н а н н я.* До 4-5 крапель розчину солі Хрому (ІІІ) повільно додають розчин лугу до утворення осаду. Одержаний осад розділяють на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та хлорид ній кислоті.

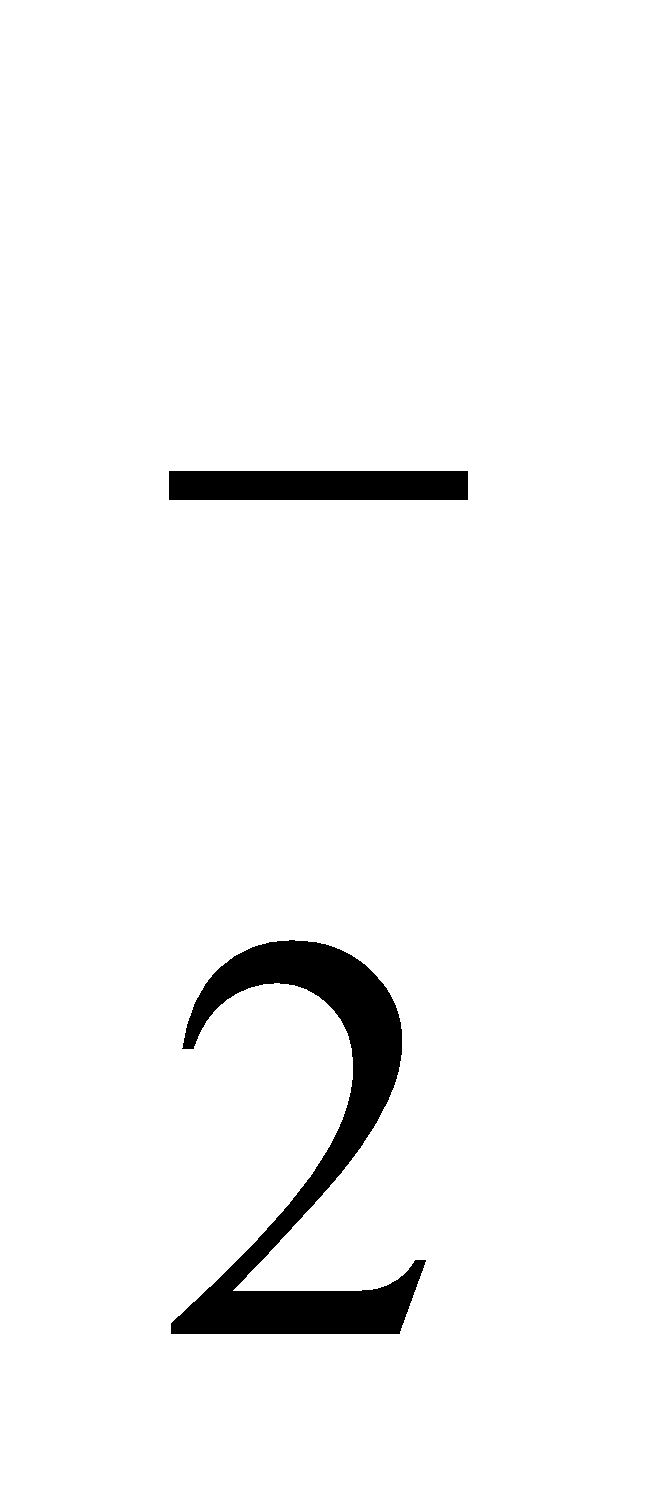
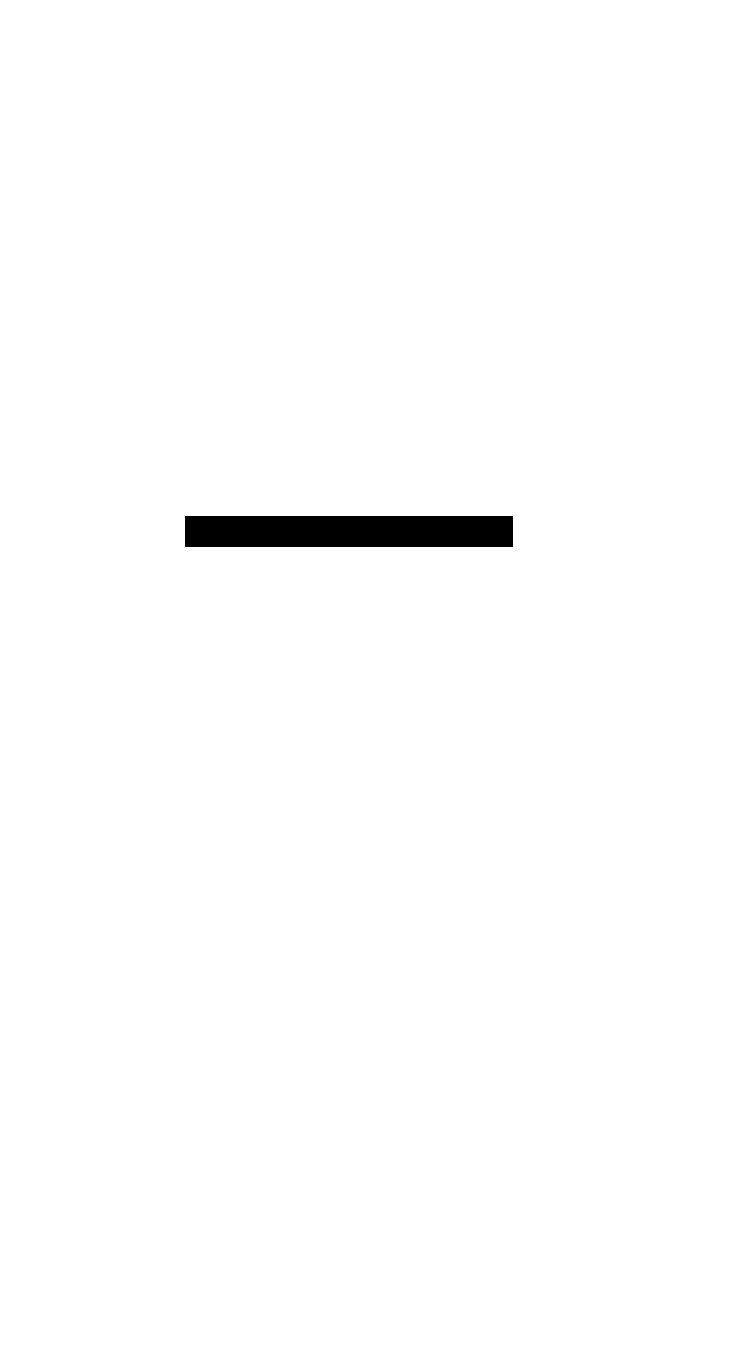
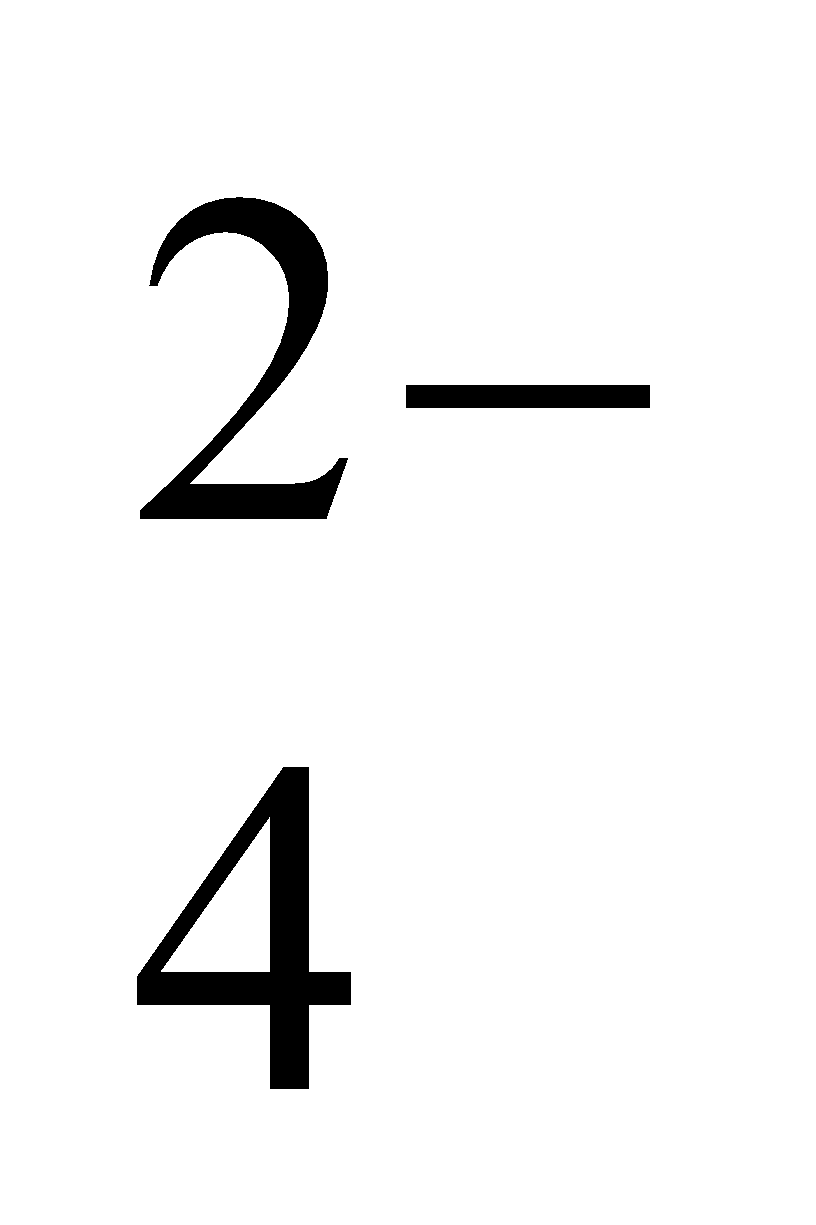
2. **Реакція з амоній сульфідом**. Амоній сульфід (NH4)2S під час взаємодії з солями Хрому (ІІІ) осаджує хром (ІІІ) гідроксид Cr(OH)3 сіро-зеленого кольору:

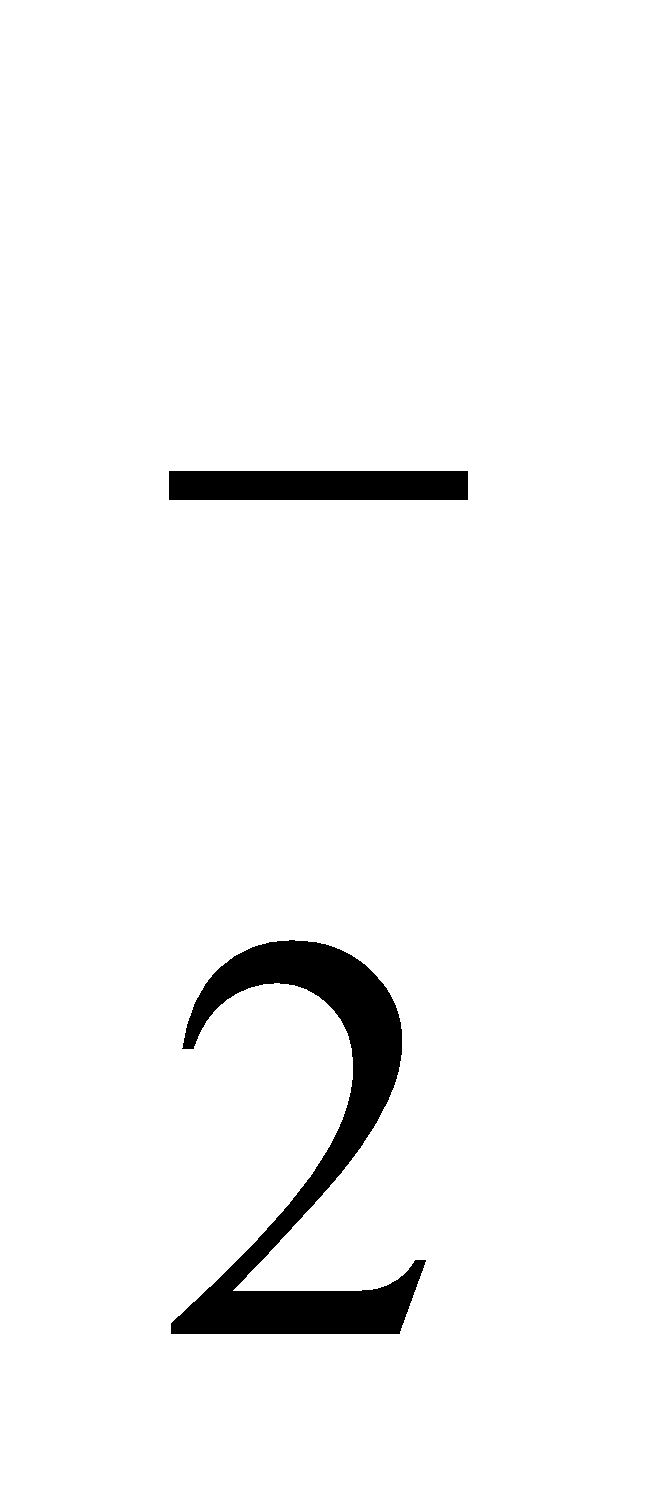
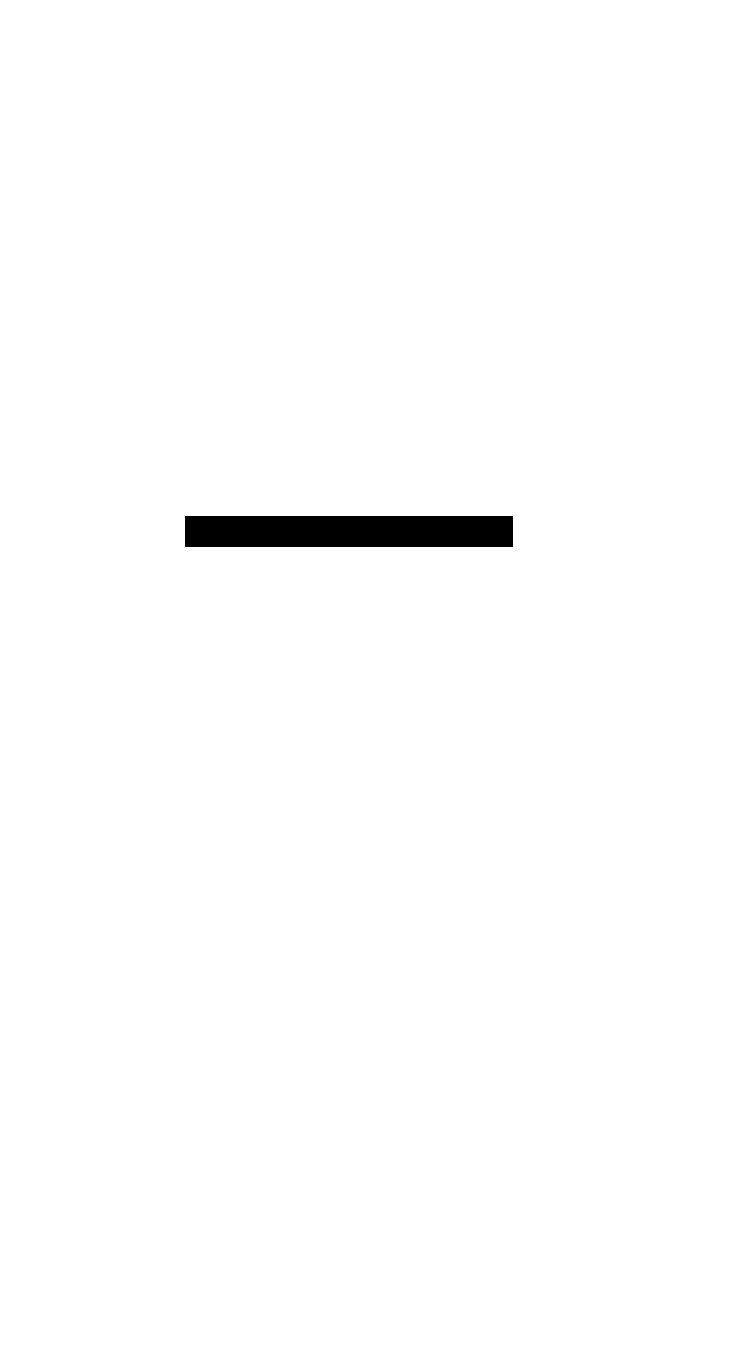
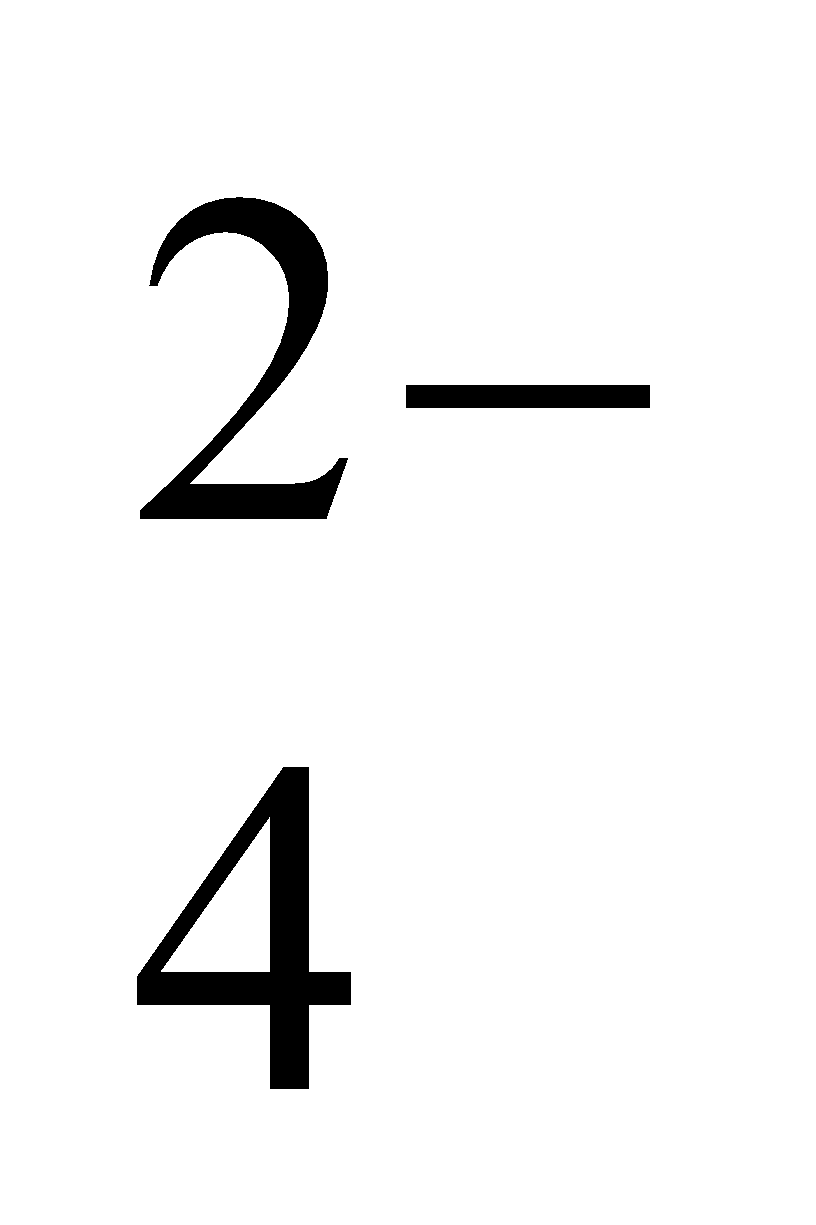
2Cr3+ +3S2- + 6H2O → 2Cr(OH)3↓ + 3H2S↑

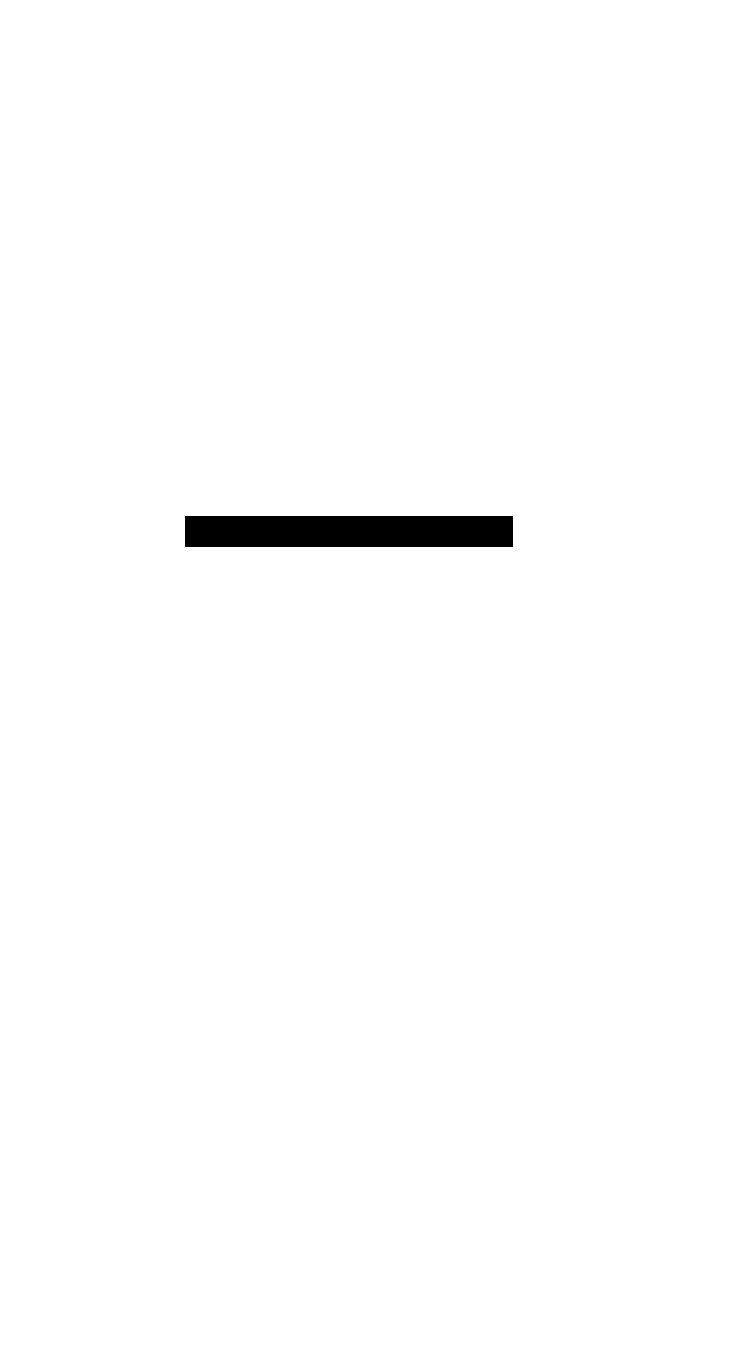
*В и к о н а н н я.* До 4-5 крапель розчину солі Хрому (ІІІ) додають 5-6 крапель розчину амоній сульфіду і легко нагрівають. Спостерігають утворення осаду Cr(OH)3

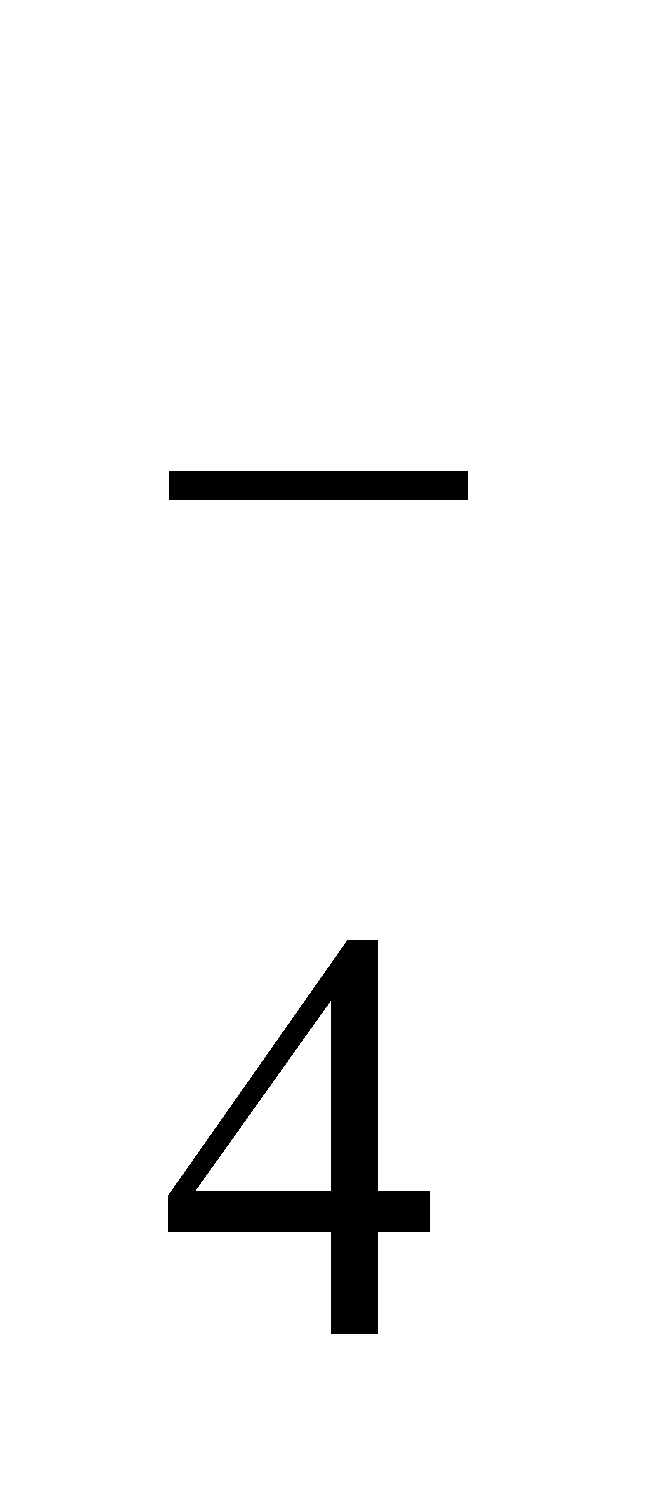
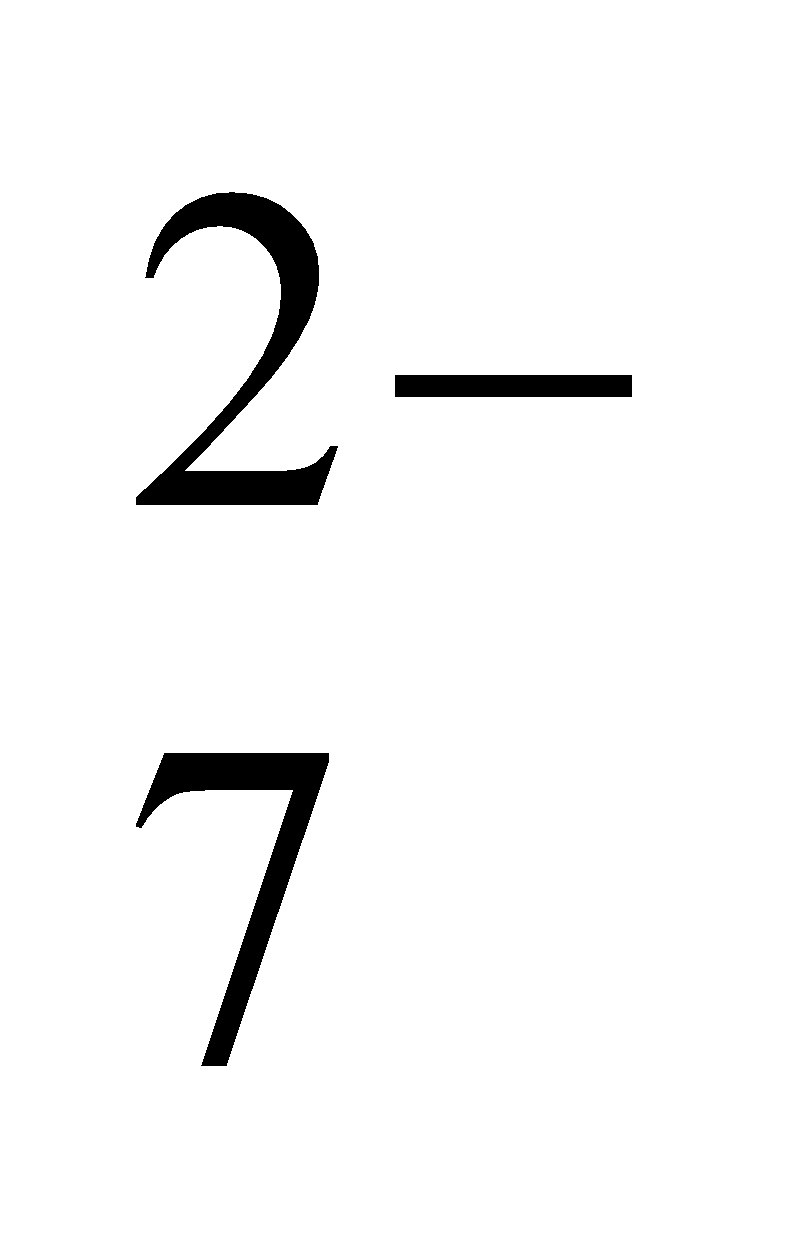
3. **Реакція з сильними окисниками**. Сильні окисники (Н2О2, КMnO4, (NH4)2S2O8, Cl2) в лужному середовищі окислюють йони Cr3+ до хроматів CrO42- жовтого кольору, а в кислому середовищі – до дихроматів Cr2O72- оранжевого кольору.

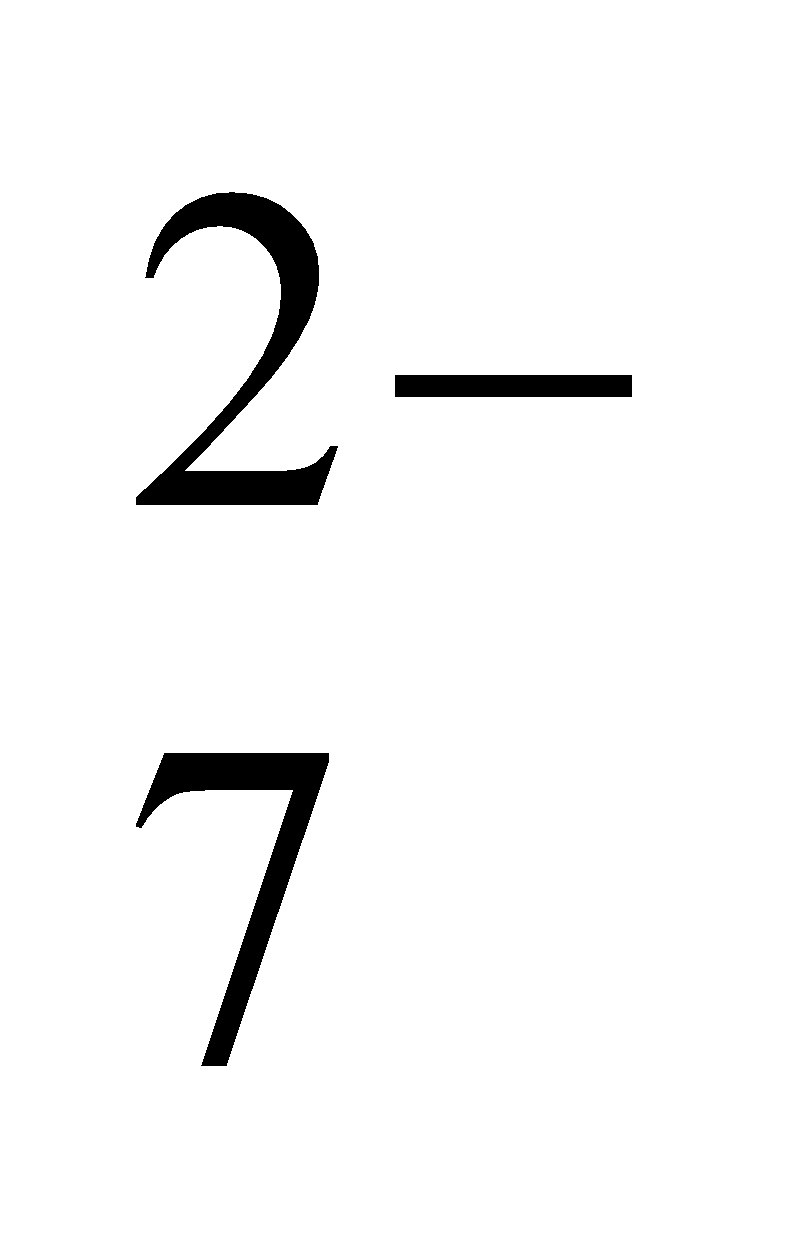
Окисно-відновні реакції описують такими йонними рівннями:

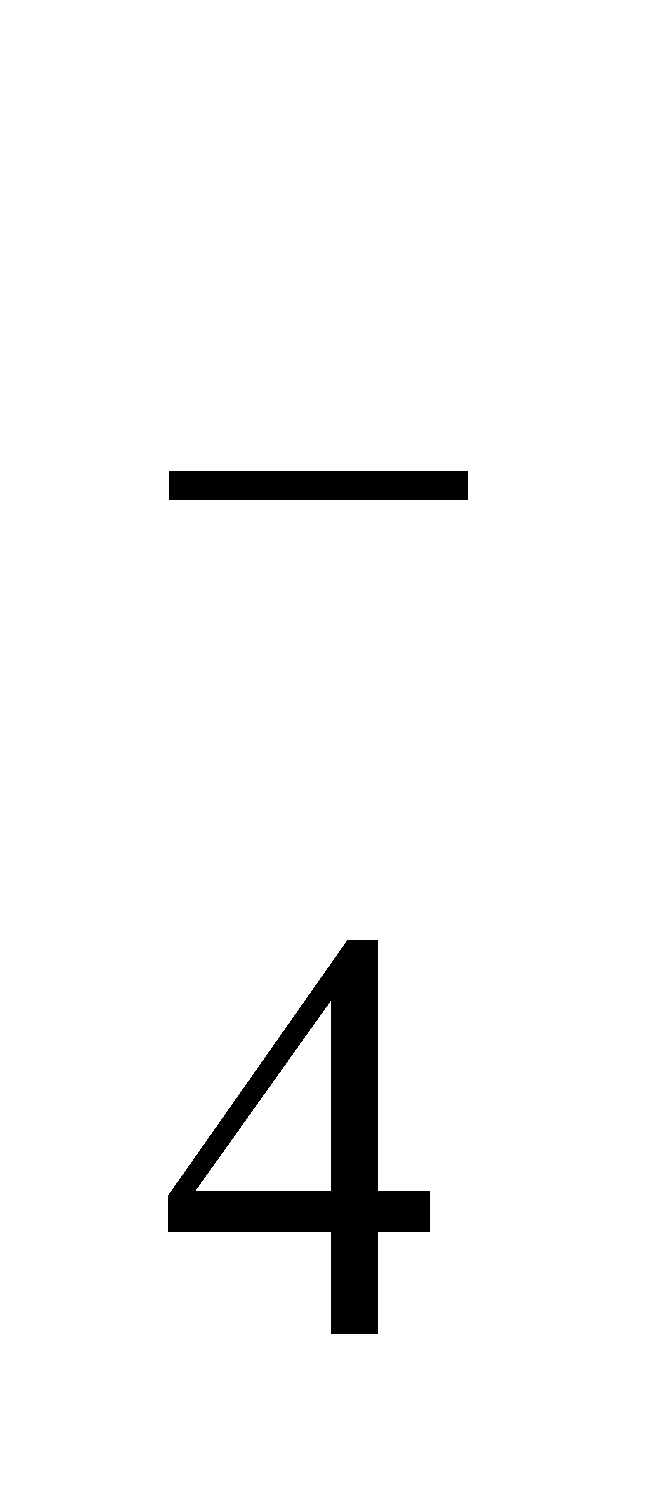
2CrО + 3H2O2 + 2OH  → 2CrO + 4H2O

CrO 4OH  -3ē → 2CrO+ 2H2O 2

H2O2 + 2ē → 2OH  3

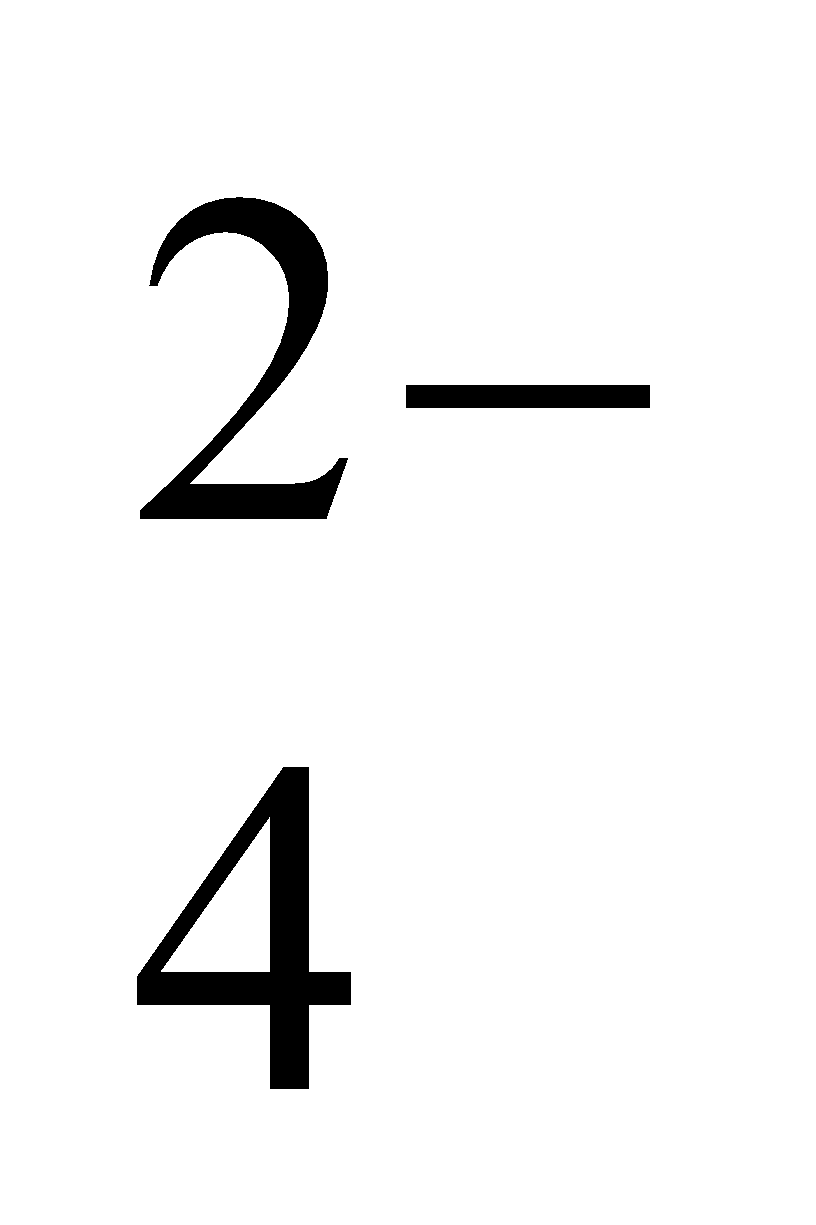
10Cr3+ + 6 MnO + 11H2O = 5Cr2O + 6Mn2+ + 22H+

2Cr3+ + 7H2O -6ē → Cr2O + 14H+  5

MnO+ 8H+ +5ē → Mn2+ + 4H2O 6

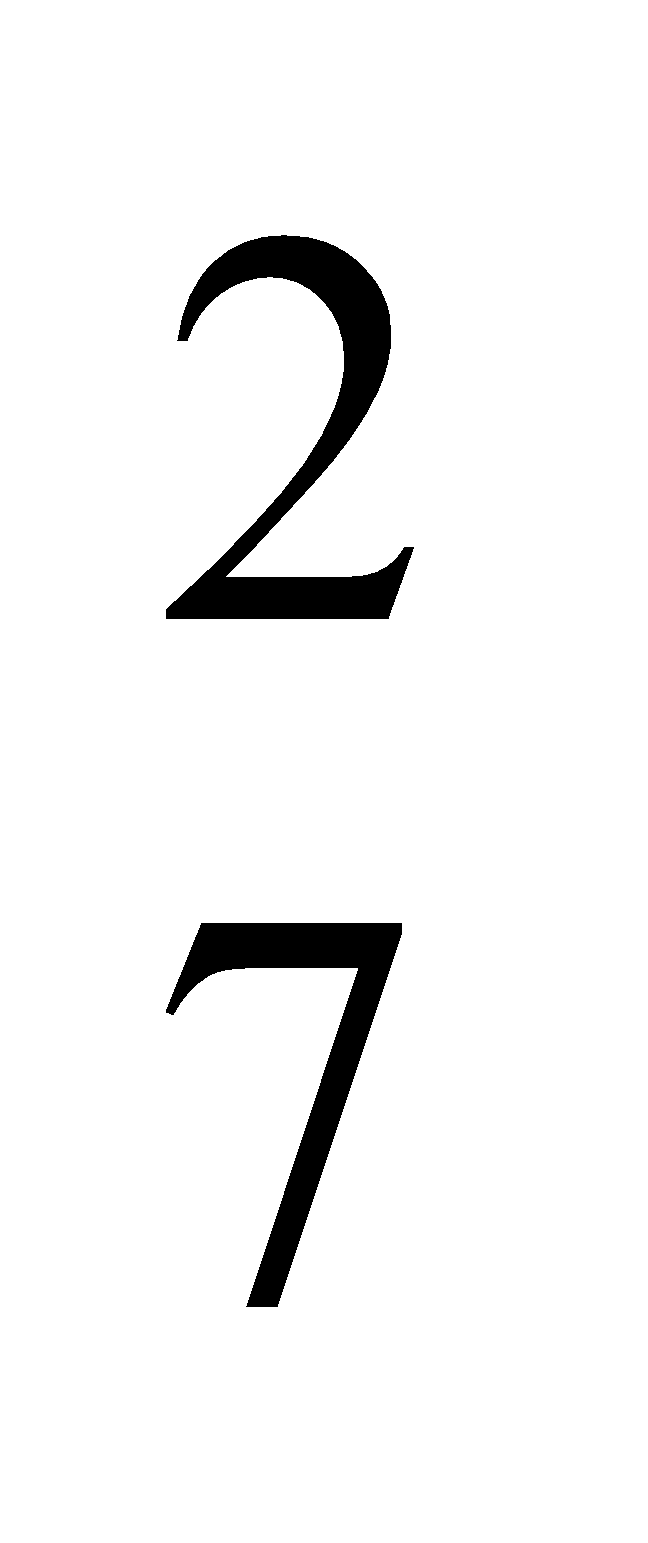
*В и к о н а н н я* реакції з гідроген пероксидом H2O2. У пробірку вносять 2-3 краплі розчину солі Хрому(ІІІ) і добавляють 4-5 крапель лугу (до розчинення Cr(OH)3). Добавляють 3 краплі розчину H2O2 і трохи нагрівають. Спостерігають перехід забарвлення із зеленого у жовтий.

Якщо одержаний розчин підкислити сульфатною кислотою, то гідроген пероксид окислює хромат-іони до пер оксидної сполуки CrO5 синього кольору.

CrO + 2H2O2 +2H+ = CrO5 + 3H2O

При додаванні до цього розчину ефіру і перемішуванні суміші ефірний шар забарвлюється в синій колір.

*В и к о н а н н я* реакції з калій перманганатом KMnO4.  У фарфорову чашку вносять 5-6 крапель розчину солі Хрому (ІІІ), кілька крапель 1 М розчину сульфатної кислоти і 1 мл розчину KMnO4. Суміш кип’ятять до переходу малинового забарвлення в оранжеве. Після охолодження до суміші додають 2-3 краплі H2O2 0,5 мл ефіру і перемішують. Спостерігають забарвлення ефірного шару в синій колір, що пояснюється утворенням хром пероксиду CrO5 за таким рівнянням:

Cr2O+ 4H2O2 + 2H+ = 2CrO5 + 5H2O

Реакція утворення CrO5 є специфічною і дуже чутливою (2,5 мкг).

**Реакції катіонів As3+, As5+**

Миш’як в досліджуваних розчинах знаходиться переважно у вигляді аніонів AsO33-, AsO43-  і тільки в сильно кислому середовищі переходить в катіонну форму : As3+,As5+.

1. **Реактив - водень в момент виділення**

Водень в момент виділення відновлює As3+,As5+ до AsH3. В добре вимиту пробірку поміщають один кусочок гранульованого цинку, кілька капель 10 % хлороводневої кислоти і 3-4 краплі розчину Na3AsO3 (або Na2HАsO4 ) .У верхню частину пробірки поміщають ватний тампон, змочений розчином ацетату свинцю ( для поглинання можливих домішок сірководню). Отвір накривають кусочком фільтрувального паперу, змоченого розчином нітрату срібла або хлориду ртуті. Утворюється темна пляма металічного срібла або ртуті:

Zn + 2H+ → Zn2+ + 2H0

AsO33- + 9H0 → AsH3+ 3H2O

AsH3 + 6Ag+ + 3H2O → H3AsO3+ 6Ag↓+ 6H+

1. **Реактив магнезіальна суміш (MgCl2, NH4OH, NH4Cl**)

З магнезіальною сумішшю іони AsO43- утворюють білий дрібнокристалічний осад NH4MgAsO4. Цій реакції заважає присутність інших катіонів цієї групи, так як всі вони утворюють з NH4OH осади гідроксидів. Тому до порції досліджуваного розчину спочатку додають розчин NH4OH до лужного середовища, осад який випав відфільтровують, а потім додають до фільтрату розчин NH4Cl і повільно, по каплях розчин MgCl2 :

HAsO42- + Mg 2+ + NH4OН → MgNH4AsO4↓ + H2O

Цей осад розчинний в мінеральних кислотах.

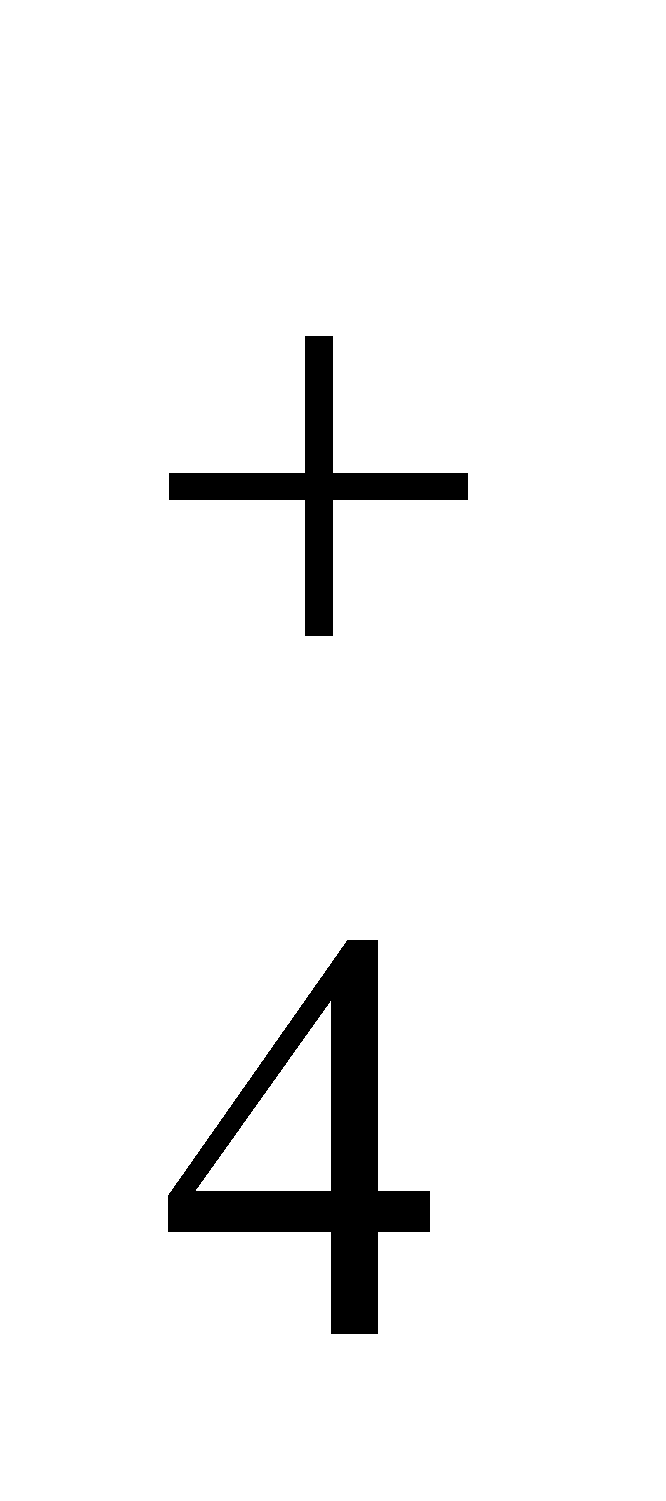
3. **Реактив AgNO3**.

В нейтральному середовищі іони AsO43- утворюють з іонами Ag+  осад шоколадного кольору Ag3AsO4 , а іони AsO33- - жовтий осадAg3AsO3. Ці осади розчинні в розведеній азотній кислоті та гідроксиді амонію.

Напишіть рівняння реакцій.

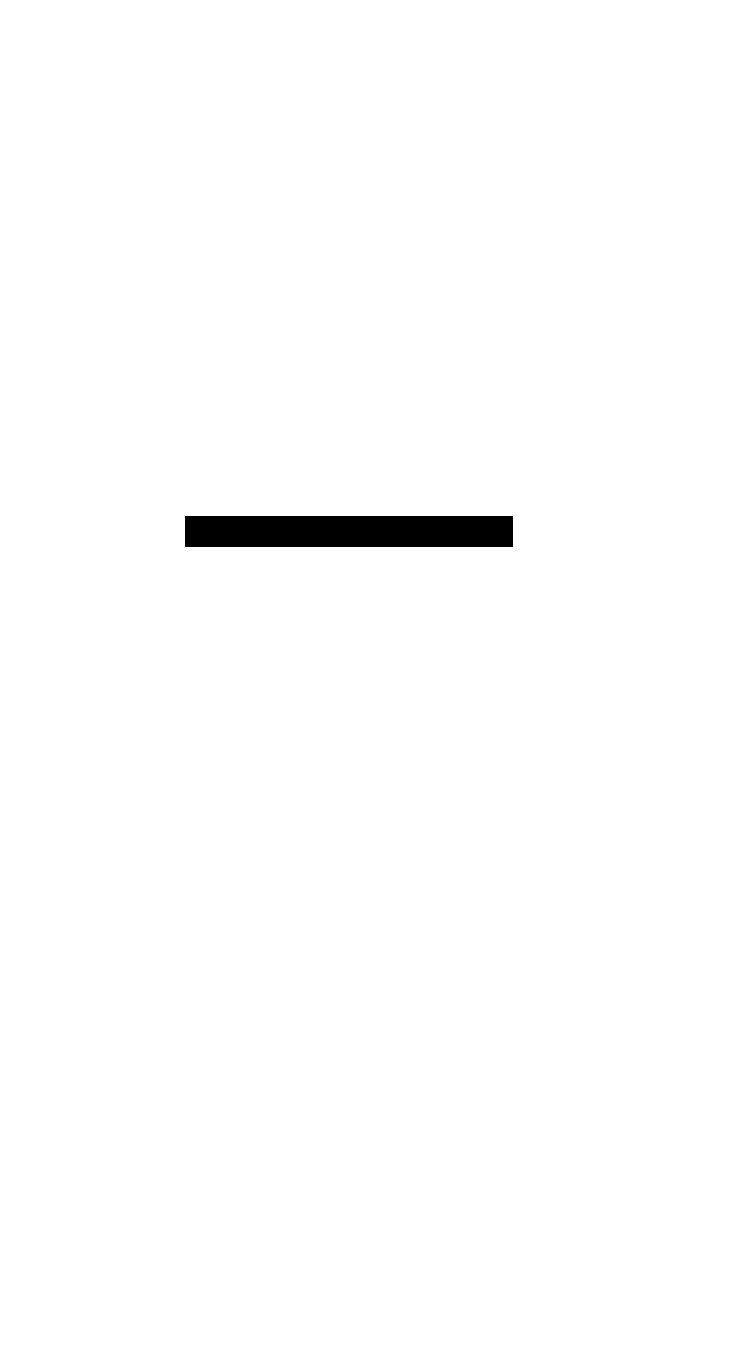
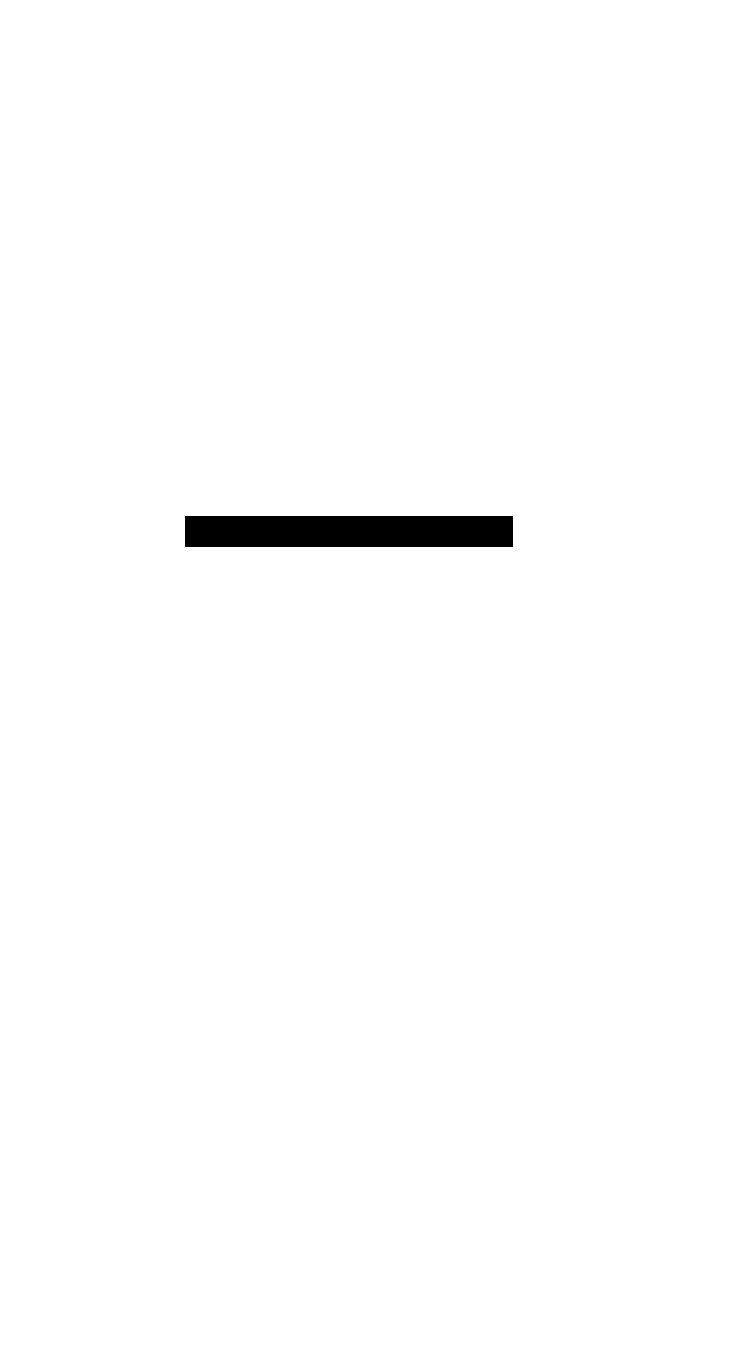
**Реакція катіонів Алюмінію Al3+**

1. **Реакція з розчином амоніаку.** Водний розчин амоній гідроксиду осаджує з розчинів солей Алюмінію білий аморфний осад алюміній гідроксиду:

Al3+ +3NH4OH → Al(OH)3↓ + 3NH

Алюміній гідроксид (Al(OH)3) має амфотерні властивості, отже одержаний осад легко розчиняється в кислотах і лугах:

Al(OH)3 + 3H+ → Al3+ + 3H2O

Al(OH)3 + OH → [Al(OH)4]

*В и к о н а н н я.* До 3-4 крапель розчину солі Алюмінію додають 5-6 крапель розчину амоній гідроксиду. Одержаний осад розділяють на дві частини; до однієї частини додають хлоридну кислоту, до другої – розчин лугу. Спостерігають розчинення осаду в обох пробірках.

До одержаного розчину з NaOH додають декілька кристалів NH4Cl і кип’ятять до зникнення запаху аміаку. Утворюється білий осад Al(OH)3:

Na[Al(OH)4] + NH4Cl →Al(OH)3↓+ NH4OH

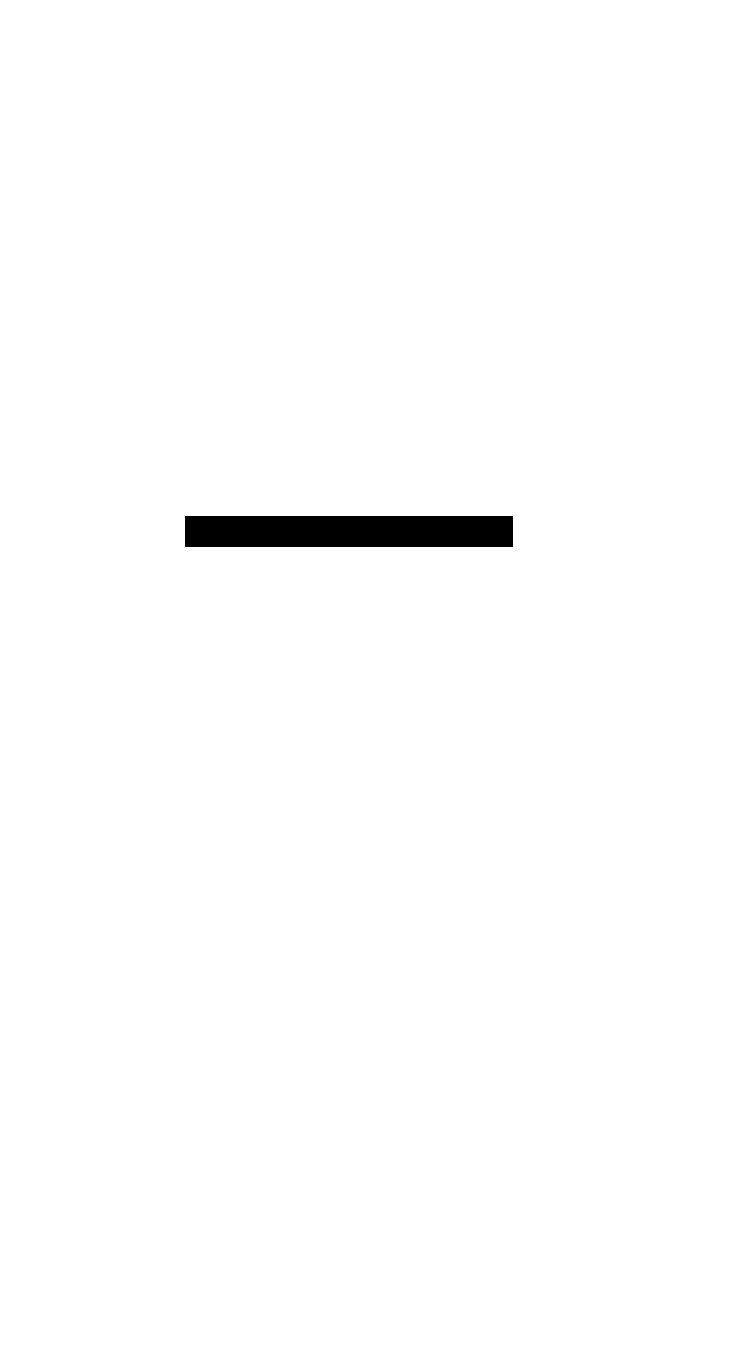
Цій реакції заважають катіони Cr3+, так як хроміти гідролізують легше, ніж алюмінати.

1. **Реактив алюмінон (амонійна сіль аурінтрикарбонової кислоти)**.

Алюмінон утворює з катіоном Al3+ червоний осад комплексної солі.

*В и к о н а н н я.* До 4 - 5 капель досліджуваного розчину додають 2 - 3 краплі розчину оцтової кислоти і 4 - 5 капель розчину алюмінону (0,1 %). Суміш нагрівають на водяній бані, додають NH4OH до лужної реакції, а потім 3-4 краплі 2 н розчину (NH4)2СО3. Випадання червоного аморфного осаду або червоне забарвлення є ознакою наявності катіону Al3+.

1. **Реакція з груповим реактивом.** Їдкі луги KOH і NaOH осаджують з розчинів солей алюмінію аморфний осад алюміній гідроксиду:

Al3+ + 3OH → Al(OH)3↓

Одержаний осад розчиняється в кислотах і лугах.

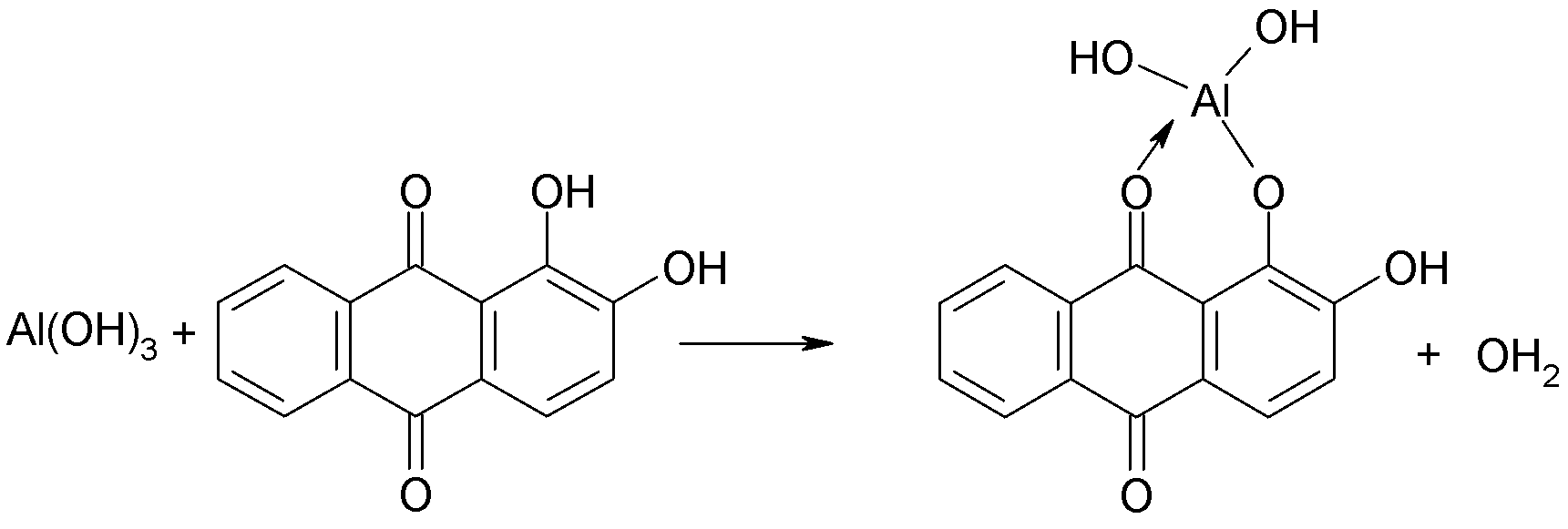
*В и к о н а н н я.* До 3 - 4 крапель розчину солі Алюмінію повільно додають розчин лугу до утворення осаду. Досліджують його розчинність у кислотах та лугах.

1. **Реакція з кобальт (ІІ) нітратом.** Кобальт нітрат при прожарюванні з солями алюмінію утворює кобальт алюмінат синього кольору, який називають “тенаровою синькою”:

2Al2(SO4)3 + 2Co(NO3)2 → 2Co(AlO2)2 + O2 + 6SO3 + 4NO2

*В и к о н а н н я.* У фарфорову чашку вносять 3 - 4 краплі розчину солі алюмінію, добавляють таку саму кількість розчину кобальт нітрату. Суміш випарюють і прожарюють до виділення газів. Спостерігають утворення кобальт алюмінату синього кольору.

1. **Реакція з алізарином.** Органічний реактив – 1,2-діоксіантрахінон (алізарин) – утворює з алюміній гідроксидом внутрішньокомплексну сполуку яскраво-червоного забарвлення, яку називають “алюмінієвим лаком”.



Чутливість цієї реакції – 0,5 мкг, її виконують краплинним методом.

*В и к о н а н н я.* Кілька крапель розчину солі алюмінію наносять на смужку фільтрувального паперу, яку впродовж 2 - 3 хв тримають над концентрованим розчином NH4OH (для утворення Al(OH)3). Потім додають кілька крапель спиртового розчину алізарину і знову тримають смужку над парами амоніаку. Поява червоного забарвлення на фіолетовому фоні с ознакою наявності в досліджуваному розчині йонів Al3+. Дана реакція чутлива, але її протіканню заважають Cr3+, Zn2+.

**Систематичний хід аналізу катіонів IV групи**

Із початкового розчину частковими реакціями перевіряють наявність іонів:

а) миш’яку - реакцією відновлення;

б) олова – реакцією з нітратом вісмуту ( попередньо відновивши Sn4+ до Sn2+ );

в) хрому – по темно-зеленому забарвленню розчину і по утворенню надхромових кислот;

г) алюмінію – алізарином.

Остаточні висновки роблять проводячи систематичний хід аналізу.

**Відділення катіонів Al3+, Sn4+.**

До 2 - 3 мл досліджуваного розчину додають стільки ж розчину аміаку, кілька капель перекису водню і нагрівають на водяній бані 6 - 7 хвилин. В осад випадають гідроксиди Al(OH)3 і Sn(OH)4 , осад відфільтровують, розчиняють в 1 - 2 мл розбавленої хлороводневої кислоти і, розділивши на дві частини, відкривають катіони алюмінію та олова.

Алюміній відкривають реакцією з алюміноном.

Катіон Sn4+ відкривають будь-якою реакцією, попередньо відновивши його до Sn2+ нагріванням з залізними стружками.

В розчині після відділення осаду Al(OH)3 і Sn(OH)4 присутні іони CrO42-, AsO43-, [Zn(NH3)4]2+. Цей розчин нейтралізують оцтовою кислотою до нейтрального середовища (по лакмусу) і додають Na2CO3 (насичений розчин або кристалічний). При цьому випадає осад основної солі цинку (ZnOH)2CO3, осад фільтрують, розчиняють в 2 н хлороводневій кислоті і відкривають цинк однією із характерних реакцій.

**Відкриття хрому і миш’яку.**

Після видалення осаду основної солі цинку в фільтраті залишаються іони CrO42-, AsO43-. Хром відкривають, переводячи іони CrO42-, в надхромові кислоти. Миш’як визначають, відновленням іонів AsO43- до AsН3.

**Контрольні запитання та завдання:**

1. Чому IV групу катіонів називають групою амфотерних гідроксидів ? В чому полягає властивість амфотерності? Напишіть рівняння реакцій.
2. Солі яких катіонів IV групи підлягають гідролізу :

а) в більшій мірі; б) в меншій мірі?

1. Чому олово і миш’як у вигляді катіонів існують тільки у сильно кислому середовищі?
2. В якому середовищі буде протікати окислення катіону Cr3+ до Cr6+ при взаємодії його: а) з перекисом водню; б) з перманганатом калію? Напишіть рівняння реакцій.
3. Чому при дії розчину гідроксиду амонію на суміш катіонів IV групи всі катіони утворюють осади гідроксидів, а катіон цинку залишається в розчині?
4. Вкажіть склад осаду, який утворюється при дії насиченого розчину карбонату натрію на розчин, який містить хлориди цинку та алюмінію? Напишіть рівняння реакцій.
5. Чому при дії розчину аміаку і перекису водню на суміш катіонів IV групи в осад випадають тільки гідроксиди алюмінію та олова ?
6. Складіть рівняння реакцій розчинення гідроксидів цинку і хрому в нітратній кислоті та надлишку лугу.
7. Напишіть рівняння електролітичної дисоціації гідроксидів цинку й алюмінію.
8. Які окисно-відновні реакції використовують для виявлення катіонів Хрому? Напишіть їх у йонному вигляді.
9. До якого типу комплексних сполук відносять “алізариновий лак”, і яка будова цього комплексу?
10. Як змінюються кислотно-основні властивості оксидів хрому та їх гідратних сполук залежно від валентності Хрому?
11. Який органічний реактив використовують для виявлення йонів Zn2+ ? Яка чутливість цієї реакції?
12. До якого типу хімічних реакцій належить якісна реакція на йон Zn2+ з жовтою кров’яною сіллю? Як називають утворену комплексну сполуку за систематичною номенклатурою?
13. Як відокремити катіони Алюмінію від катіонів Цинку і Хрому?

**Тема: П‘ята група катіонів**

**Теоретична частина**

До складу катіонів п’ятої аналітичної групи входять Fe2+, Fe3+, Mn2+, Mg2+ а також катіони Bi3+, Sb3+ i Sb5+ .

Груповим реактивом катіонів п’ятої аналітичної групи є сильні основи NaOH, KOH, які утворюють з ними гідроксиди, що належать до слабких основ, не розчинних у воді, амоніаку й лугах. Вони добре розчиняються в кислотах і, на відміну від катіонів четвертої аналітичної групи, не розчиняються в надлишку лугів, оскільки не мають амфотерних властивостей.

Елементи, що утворюють катіони цієї аналітичної групи, перебувають у різних групах періодичної системи Д. Менделєєва і тому мають дещо відмінні фізико-хімічні властивості. Якщо Ферум і Манган належать до родини d-елементів, то Магній – це s-елемент ІІ аналітичної групи. Відомо, що d-елементи мають незавершену передостанню атомну орбіталь і тому виявляють змінну валентність, а відповідно, й різні ступені окислення. Ферум у сполуках має ступені окислення +2, +3, +6, а Манган утворює сполуки зі ступенями окислення +2, +3, +4, +6, +7. Як і для інших d-елементів, основні властивості оксидів і гідроксидів Феруму й Мангану послаблюється, а кислотні – посилюються зі збільшенням ступеня окислення елемента.

**Кислотно-основні властивості сполук Феруму і Мангану**

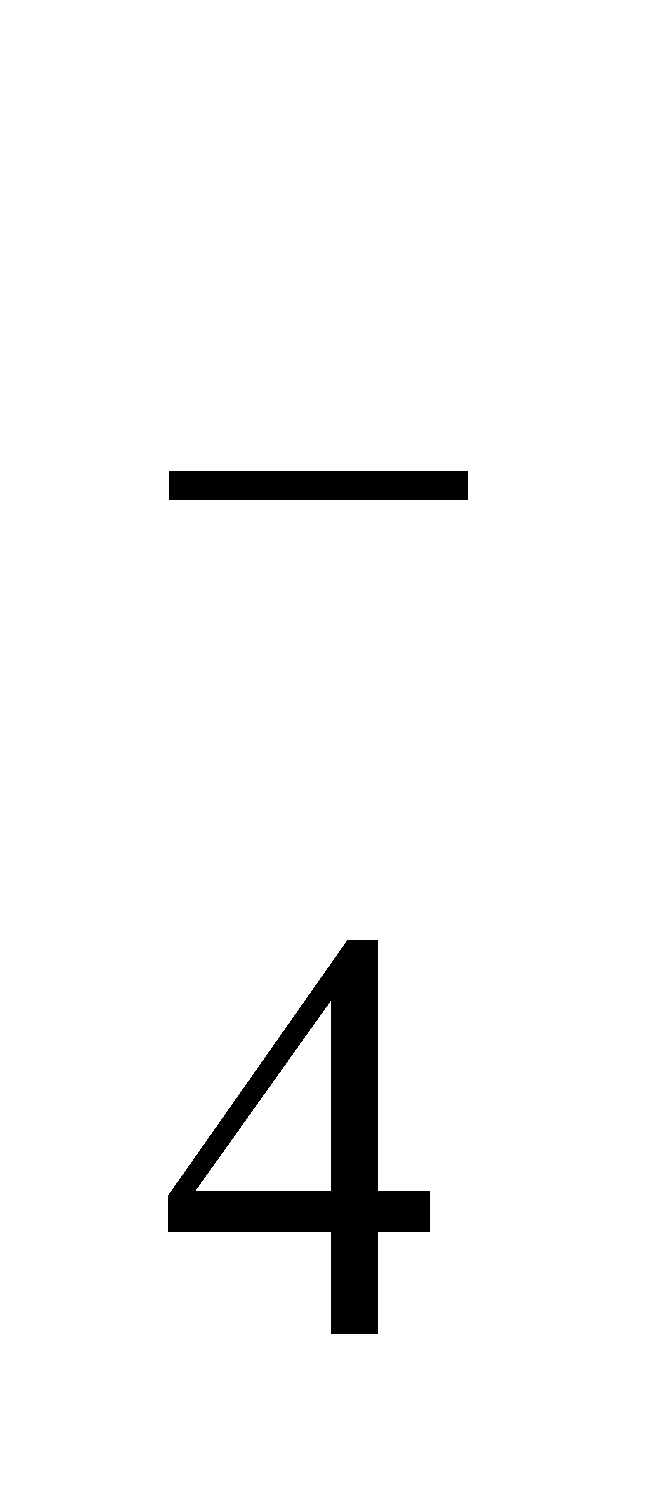
| Елемент | Валентність і ступень  окиснення | Оксиди | Гідратні сполуки | Властивості сполук |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Фе-рум | ІІ, +2  ІІІ, +3  VI, +6 | FeO  Fe2O3  FeO3 | Fe(OH)2  Fe(OH)3, HFeO2  H2FeO4\* | Основні  Амфотерні  Кислотні |
| Манган | ІІ, +2  ІІІ, +3  IV, +4  VI, +6  VII, +7 | MnO  Mn2O3  MnO2  MnO3  Mn2O7 | Mn(OH)2  H2MnO3  Mn(OH)4, H4MnO4  H2MnO4  HMnO4 | Основні  Основні  Амфотерні  Кислотні  Кислотні |

З властивістю Феруму й Мангану виявляти в сполуках різні ступені окислення пов’язана багатоманітність окисно-відновних властивостей цих елементів. Узагальнені дані про окисно-відновні властивості сполук Феруму і Мангану наведено в таблиці.

**Окисно-відновні властивості деяких сполук Феруму і Мангану**

| **Елемент** | **Ступінь**  **окиснення** | **Функція**  **в ОВР** | **Приклад реакції** |
| --- | --- | --- | --- |
| Fe | 0 | Відновник | 4Fe + 3O2 = 2Fe2O3  Fe + 2H+ = Fe2+ + H2 |
| +2 | Відновник | 2FeCl2 + Cl2 = 2FeCl3  5Fe2+ + MnO + 8H+ = 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O |
| +3 | Окисник | 2Fe3+ + 2J- = 2Fe2+ + J2  Fe3+ + H2S = Fe2+ + S + 2H+ |
| +6 | Окисник | FeO+ Cr2+ = Fe + Cr |
| Mn | 0 | Відновник | Mn + 2H+ = Mn2+ + H2↑ |
| +2 | Відновник | 3Mn2+ +2ClO + 12OH = 3MnO + 2Cl + 6H2O |
| +4 | Окисник і відновник | MnO2 + 4HCl = MnCl2 + Cl2↑ + 2H2O  2MnO2 + 3PbO2 + 4H+ = 2MnO + 3Pb2+ + 2H2O |
| +6 | Окисник і відновник | MnO + 2H2S + 4H+ = Mn2+ + 2S + 4H2O  2MnO + Cl2 = 2MnO + 2Cl- |
| +7 | Сильний окисник | 2MnO + 5SO+ 6H+ = 2Mn2+ + 5SO+ 3H2O (pH < 7)  2MnO + SO+ 2OH- = 2MnO+ SO+ H2O  (pH > 7)  2MnO + 3SO+ H2O = 2MnO2 + 3SO+ 2OH- (pH ≈ 7) |

Зазначимо, що для катіонів Fe2+ і Mn2+ характерні реакції утворення комплексних сполук з координаційним числом, але здебільшого дорівнює 6 і рідше 4.

У водних розчинах йони перехідних елементів, що мають незавершену d-орбіталь, забарвлені, наприклад, Fe3+ - темно-коричневий, Fe2+ - сіро-зелений, йон MnO- фіолетовий. Появу забарвлення пояснюють утворенням аквакомплексів, у яких під дією поля лігандів (тобто води) відбувається розщеплення d-орбіталей комплексоутворювача. Характерне забарвлення перелічених йонів використовують для їх ідентифікації. Катіони Mn2+ i Mg2+ у водних розчинах безбарвні, але вони можуть утворювати забарвлені солі за рахунок аніонів: хромату, дихромату, гексанітрокобальтату (ІІІ) тощо, які надають їм певного забарвлення.

Магній, як і інші s- елементи ІІА групи, має сталу валентність. Він виявляє високу відновну активність у реакціях з киснем, воднем, галогенами та іншими неметалами. Відрізняються від лужноземельних елементів тим, що взаємодіє з солями амонію з виділенням водню та амоніаку:

Mg + 2NH4Cl = MgCl2 + 2NH3↑ + H2↑

Магній оксиду MgО відповідає гідроксид Mg(ОН)2. Це слабка основа, важко розчинна у воді (ДР Мg(OH)2 = 1.2\*10-11), але добре розчинна в кислотах і солях амонію:

Mg(ОН)2 + 2Н+ = Mg2+ + 2Н2О

Mg(ОН)2 + 2NН4+ = Mg2+ + 2NН4ОН.

Йони Магнію утворюють ряд важкорозчинних солей, зокрема карбонат MgСО3, фосфат Mg3(PO4)2, оксалат MgС2О4, а також подвійну сіль магній-амоній фосфат MgNH4PO4, яка характеризується малою розчинністю у воді (ДР = 2,5 \* 10-13), що практично використовують у якісному аналізі.

Порівняно з лужними металами Магній має більший заряд ядра і значно менший радіус йона, а отже, й більшу спорідненість до електрона. Це сприяє утворенню координаційних зв‘язків йонів Mg2+ з атомами Оксигену та Нітрогену.

Зазначимо, що за кислотно-лужною класифікацією як груповий реактив на катіони п‘ятої аналітичної групи деякі автори рекомендують використовувати концентрований розчин амоніаку NН4ОН, або NH3 \* H2O. Цей реактив осаджує катіони п‘ятої групи у вигляді гідроксидів, не розчинних у надлишку реагенту, за винятком Sb(III) і Ві(ІІІ), які утворюють відповідно гідроксокомплекс або оксосіль. Отже, перебіг реакцій з використанням цього групового реактиву має певні особливості, внаслідок чого його менше застосовують.

**V група катіонів**

**Практична частина**

**Прилади та реактиви**: пробірки, лійки, фільтри, електроплитки, водяні бані, лакмусовий або універсальний індикаторний папір, оксид свинцю, амоній персульфат, алюміній (залізо або цинк), натрій тіосульфат.

**Розчини** : заліза (II) сульфат (0,5н), амонію гідроксид (конц., 2н), диметилгліоксиму, хлороводневої кислоти (конц.,2 н), α,α-дипіридил (0,5 %), калію гексаціаноферат (II) (0,5 н), калію гексаціаноферат (III) (0,5 н), заліза (III) сульфат (0,5 н), ), заліза (III) хлорид (0,5 н), амонію роданід (0,5 н) або калію роданід (0,5 н), марганцю нітрат (0,5 н) або марганцю сульфат (0,5 н), азотної кислоти (конц., 2н ),натрію гідроксид або калію гідроксид (2 н ), міді сульфат (0,5 н), бромної води, срібла нітрату (0,1 н), солі магнію (нітрат, сульфат або хлорид)(0,5 н), амонію хлорид (0,5 н), вісмуту хлорид (0,5 н), олова хлорид (0,5 н), калію або натрію хлорид (2 н), калію йодид (0,5 н), винної кислоти (2 н), перекису водню (3 %), спиртовий розчин 8-оксихіноліну, амонію сульфід (0,5 н), натрію сульфід (0,5 н), саліцилова або сульфосаліцилова кислота (0,5 н).

**Якісні реакції катіонів Mg2+, Fe2+, Fe3+, Mn2+, Bi3+, Sb3+**

**Реакції катіонів Магнію Mg2+**

**1. Реакція з натрій гідрогенфосфатом.** Натрій гідроген фосфат Na2HPO4 за наявності амоній гідроксиду й амоній хлориду утворює з йонами Магнію білий кристалічний осад подвійної солі магній-амоній фосфату:

Mg2+ + NH4ОН + НРО42-→ MgNH4РО4↓ + H2О.

Сіль NH4Cl потрібно добавляти для того, щоб при дії NH4ОН запобігти утворенню малорозчинного осаду Mg(ОН)2. Ця реакція досить чутлива (10 мкг), її використовують для визначення йонів Mg2+ у крові.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2 – 3 каплі розчину амоній гідроксиду і розчину амоній хлориду до повного розчинення осаду Mg(ОН)2. До суміші добавляють при перемішуванні розчин Na2HPO4. Випробовують розчинення осаду в мінеральних та ацетатній кислотах, у яких він добре розчиняється.

**2. Реакція з гідроксидами лужних металів.** Сильні луги осаджують з розчинів солей Магнію білий аморфний осад магній гідроксиду:

Mg2+ + 2ОН- = Mg(ОН)2↓.

Цю реакцію можна використати для відокремлення йонів Mg2+ від йонів К+ і Na+, оскільки гідроксиди лужних металів добре розчиняються у воді.

*В и к о н а н н я*. У пробірку вносять 2 – 3 каплі солі Магнію і стільки ж розчину лугу. Спостерігають утворення осаду, який розчиняється в мінеральних кислотах і солях амонію.

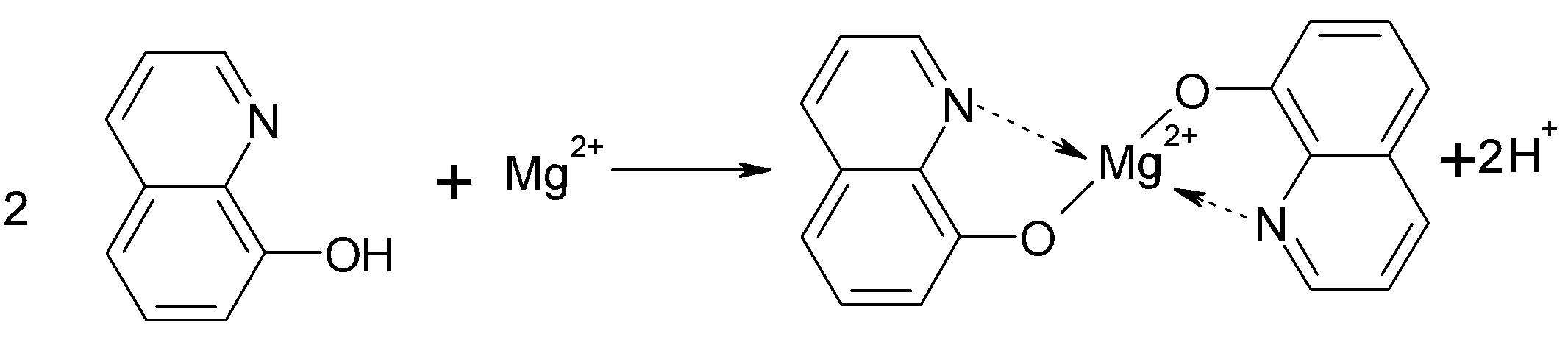
**3. Реакція з амоній гідроксидом.** Розчин амоній гідроксиду утворює з йонам Магнію білий осад Магній гідроксиду:

Mg2+ + NH4ОН + = Mg(ОН)2↓ + 2NH4+.

Цей процес є оборотним, тому за наявності в розчині солей амонію рівновага зміщується вліво і осад Mg(ОН)2 може не утворюватись.

*В и к о н а н н я.* У дві пробірки вносять по 2 – 3 краплі солі Магнію. У першу доливають трохи амоній хлориду і в обидві пробірки вносять по кілька крапель розчину NH4ОН. Переконуються в тому, що амоній гідроксид за наявності солей амонію не осаджує катіони Mg2+.

**4.Реакція з оксихіноліном.** Цей реагент утворює з солями Магнію жовто-зелений кристалічний осад магній оксихіноляту Мg(*Ox*)2 за схемою



Ця реакція характеризується високою чутливістю (0,25 мкг), однак для виявлення катіонів Магнію її можна використати тільки після відокремлення іонів Ca2+, Ba2+ і Sr2+, з якими оксихінолін також утворює забарвлені комплексні сполуки.

*В и к о н а н н я.* До 2 – 3 крапель солі Магнію добавляють по дві краплі NH4ОН і NH4Cl і стільки ж спиртового розчину 8-оксихіноліну. Спостерігають утворення осаду.

**5. Реакція з магнезоном.** Барвник магнезон, розчин якого в лужному середовищі забарвлений в червоний або червоно-фіолетовий колір, має властивість адсорбуватися на осаді Mg(OH)2 з утворенням продуктів адсорбції, забарвлених в синій колір.

В пробірку поміщають 1 - 4 краплі розчину хлориду магнію, 1-2 краплі лужного розчину магнезону і, якщо розчин набув жовтого кольору, додають кілька капель розчину гідроксиду натрію.

**Реакції катіонів Феруму(ІІ) Fe2+**

1. **Реакція з червоною кров‘яною сіллю.** Калій гексаціаноферат (III) К3[Fe(CN)6] (червона кров‘яна сіль) утворює з йонами Fe2+ темно-синій осад, який дістав назву “турнбуленової сині”.

Реакція відбувається у дві стадії. Спочатку К3[Fe(CN)6 ]2. окислює йони Fe2+до Fe3+ за схемою:

Fe2+ + [Fe(CN)6]3- → Fe3+ + [Fe(CN)6]4- ,

потім утворені йони Fe3+ сполучаються з аніоном гексаціаноферату (ІІ), утворюючи нерозчинну комплексну сполуку за таким рівнянням реакції:

Fe3+ +К+ + [Fe(CN)6]4- → КFe3+[Fe2+(CN)6]↓.

Отже, за складом ця сполука ідентична берлінській блакиті.

Наведена якісна реакція характеризується високою чутливістю (0,05 мкг), її виконують у кислотному середовищі. В солянокислому середовищі реакція є практично специфічною, так як осади, які утворюють катіони Mn2+, Bi3+ з реактивом, розчинні в хлорідній кислоті.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 капель солі двовалентного Феруму додають 2 - 3 каплі хлоридної кислоти (для призупинення гідролізу солі) і 2 – 3 краплі реактиву. До одержаного темно-синього осаду добавляють трохи розчину лугу і спостерігають зміну забарвлення, пов‘язану з руйнуванням комплексу та утворенням ферум (ІІ) гідроксиду. Осад нерозчинний у слабо лужному середовищі, розчинний у надлишку реактиву, руйнується в лужному середовищі.

1. **Реакція з амоній сульфідом.** Амоній сульфід (NH4)2S утворює з солями Fe (II) чорний осад ферум (ІІ) сульфіду:

Fe2+ + S2- →FeS↓

Осад розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах.

*В и к о н а н н я*. До 3 – 4 капель солі Феруму (ІІ) добавляють 2 – 3 краплі розчину реактиву. Приливають трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

1. **Реакція з груповим реактивом.** Гідроксиди лужних металів NaОН та КОН утворюють з йонами Fe (ІІ) сіро-зелений осад ферум (ІІ) гідроксиду:

Fe2+ + 2ОН- → Fe(ОН)2↓.

Утворений осад на повітрі окиснюється і перетворюється на бурий осад Fe(ОН)3:

4Fe(ОН)2 + О2 + 2Н2О → 4Fe(ОН)3↓

Осад Fe(ОН)2 розчиняється в кислотах і не розчиняється в надлишку лугу.

*В и к о н а н н я*. До 3 – 4 капель солі Феруму (ІІ) добавляють таку саму кількість розчину натрій гідроксиду. Частину одержаного осаду відливають в іншу пробірку, перемішують і спостерігають за зміною забарвлення. До другої частини осаду приливають трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

**4. Реактив диметилгліоксим (реактив Чугаєва).** Диметилгліоксим утворює з катіоном Fe2+ комплексну сіль кармінно-червоного кольору складу: [Fe(C4H7N2O2)2].

*В и к о н а н н я.* В пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі заліза (II), додають розчину аміаку до лужного середовища (проба лакмусовим або універсальним папірцем ) і 2-3 краплі розчину диметилгліоксиму.

**5. Реактив α,α′-дипіридил**. α,α-дипіридил з катіоном Fe2+ утворює в кислих розчинах комплексну сполуку червоного кольору.

*В и к о н а н н* я. В пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі заліза (II), додають 2-3 краплі розчину хлороводневої кислоти і 2-3 краплі розчину реактиву.

**Реакції катіонів Феруму(ІІІ) Fe3+**

1. **Реакція з жовтою кров‘яною сіллю.**. Калій гексаціаноферат (ІII) К4[Fe(CN)6 ] (жовта кров‘яна сіль) у слабко кислотному середовищі утворює темно-синій осад берлінської блакиті – калій-ферум (ІІІ) гексаціануферату (ІІ):

Fe3+ +К+ + [Fe(CN)6]4- → КFe[Fe(CN)6]↓.

Виконанню цієї реакції перешкоджають окисники, які також взаємодіють з цим реактивом.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель солі Феруму (ІІІ) добавляють 2 – 3 краплі хлоридної кислоти і 3 – 4 краплі реактиву. Спостерігають утворення осаду берлінської блакиті, яка розкладається під дією лугів з утворенням Fe(ОН)3 темно-бурого забарвлення.

З цим реактивом дають осади катіони Mn2+, Bi3+, Fe2+. Колір цих осадів менш характерний, ніж у берлінської лазурі: Mn2[Fe(CN)6] – білого кольору, Fe2[Fe(CN)6] – білий, синіє на повітрі по мірі окислення, осад з катіонами Bi3+ - брудно-жовтого кольору. Тому темно-синій осад берлінської лазурі Fe4[Fe(CN)6 ]3 і більша чутливість роблять цю реакцію дуже характерною для катіонів Fe 3+.

1. **Реакція з калій тіоціанатом.** Калій тіоціанат (роданід) KCNS (або амоній тіоціанат NH4CNS) при взаємодії з йонами Fе3+ в кислотному середовищі утворюють ферум (ІІІ) тіоціанат криваво-червоного кольору:

Fе3+ + 3CNS → Fе(CNS)3.

Реакція специфічна і дуже чутлива (0,25мкг).

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель солі Феруму (ІІІ) добавляють 2 – 3 краплі хлоридної кислоти і 5 – 6 крапель калій або амоній роданіду. Спостерігають забарвлення розчину.

1. **Реакція з груповим реактивом.** Гідроксиди лужних металів NaОН та КОН утворюють з йонами Fe (ІІІ) бурий осад ферум (ІІІ) гідроксиду:

Fe3+ + 3ОН- → Fe(ОН)3↓.

Осад Fe(ОН)3 добре розчиняється в мінеральних кислотах:

Fe(ОН)3 + 3Н+ → Fe 3+ + 3Н2О,

Однак за звичайних умов не розчиняється в надлишку реактиву.

*В и к о н а н н я*. До 3 – 4 крапель Феруму (ІІІ) добавляють такий самий об‘єм лугу. Спостерігають утворення осаду. Добавляють до нього трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

1. **Реакція з амоній сульфідом.** Амоній сульфід (NH4)2S утворює з солями Fe (IІI) чорний осад ферум (ІІІ) сульфіду:

2Fe3+ + 3S2- →Fe2S3↓.

Осад розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах. Наприклад, у хлорид ній кислоті процес розчинення описують таким йонним рівнянням:

Fe2S3 +4Н+ = 2Fe2+ + S + 2Н2S↑.

*В и к о н а н н я*. До 3 – 4 капель солі Феруму (ІІІ) добавляють 2 – 3 краплі розчину амоній сульфіду. Приливають трохи хлоридної кислоти, спостерігають розчинення осаду.

1. **Реакція з саліциловою кислотою.** Саліцилова кислота С6Н4(ОН)СООН за наявності амоніаку або сульфосаліцилова кислота С6Н3(ОН)(SO3OH)СООН в кислотному середовищі утворюють з йонами Fe 3+ відповідно комплексну сполуку Fe[C6Н4(О)(СОО)]3 жовтого або сполуку Fe[C6Н3(SO3H)(О)(СОО)]3 червоно-фіолетового кольору. Чутливість цієї реакції становить 5 – 10 мкг.

*В и к о н а н н я.* До 3 –4 крапель солі Феруму (ІІІ) добавляють кілька крапель розчину амоній гідроксиду і стільки ж розчину саліцилової кислоти. Якщо реактивом є сульфосаліцилова кислота, то до розчину попередньо добавляють 2 – 3 краплі хлоридної кислоти. Спостерігають забарвлення розчину відповідно в жовтий або червоно-фіолетовий колір.

**Реакції катіонів Мангану(ІІ) Мn2+**

1. **Дія групового реактиву.** Сильні луги осаджують з водних розчинів солей Мангану (ІІ) білий осад його гідроксиду Мn(ОН)2. Гідроксид мангану нестійкий і на повітрі окислюється до МnО(ОН)2. бурого кольору:

Мn2+ + 2ОН → Мn(ОН)2.↓;

2Мn(ОН)2 + О2 + 2Н2О → 2МnО(ОН)2↓ + Н2О.

*В и к о н а н н я.* До 2 – 3 крапель розчину солі двовалентного Мангану добавляють стільки ж реактиву. Спостерігають утворення осаду і зміну його забарвлення при стоянні.

1. **Реакція з амоній сульфідом.** Амоній сульфід при взаємодії з катіонами Мn2+ утворює манган сульфід тілесного кольору. Осад розчиняється в мінеральних кислотах і темніє на повітрі в наслідок окиснення:

Мn2+ + S2- → МnS↓;

МnS + О2 + 2Н2О → Мn(ОН)4 + S.

*В и к о н а н н я.* До 2 – 3 крапель розчину солі Мангану (ІІ) додають стільки ж реактиву. Спостерігають утворення і потемніння осаду при стоянні.

1. **Реакція з сильними окисниками** (окислення йонів Мn2+ до МnО4- ). У результаті дії сильних окисників (плюмбум (IV) оксиду PbO2, сурику Pb3O4 або амоній персульфату (NH4)2S2О8) катіони Мn2+ перетворюються аніони МnО4-, що мають характерне фіолетове забарвлення. Ці реакції дозволяють відкривати катіони Мn2+ в присутності катіонів інших аналітичних груп

а) Окислення Мn2+ з допомогою PbO2 відбувається за таким йонним рівнянням:

2Мn2+ + 5PbО2 + 4Н+ = 2МnО4- + 5Pb2+ 2Н2О

Мn2+ + 4Н2О – 5е- → МnО4-  + 8Н+ ‌ 2

PbO2 + 4Н+ + 2е- → Pb2+ 2Н2О ‌ 5.

Реакцію проводять при нагріванні за наявності концентрованої нітратної кислоти. Вона специфічна і дає змогу виявити йони Мn2+ за наявності інших катіонів.

*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять на кінчику шпателя трохи плюмбум (IV) оксиду або сурику, додають 1 мл концентрованої нітратної кислоти і одну краплю солі Мангану (нітрату або сульфату, але не хлориду MnCl2. Розчин обережно кип‘ятять упродовж кількох хвилин, добавляють дистильованої води і перемішують. Після відстоювання суміші спостерігають появу фіолетового або червоно-фіолетового забарвлення. У разі значного надлишку солей Мангану (ІІ) ця реакція не дає позитивного ефекту, оскільки замість перманганатної кислоти НМnО4 утворюється бурий осад МnО(ОН)2:

2МnО4-  + 3Мn2+ + 7Н2О → Н2МnО3↓ + 4Н+‌

Цій реакції заважають іони-відновники (наприклад, галогенід-іони та ін.).

б) Реакція з галогенами**.** Окислення катіонів Mn2+ галогенами в лужному середовищі.Хлорна або бромна вода в лужному середовищі окисляють катіони Mn2+ в MnO(OH)2 – осад темно-бурого майже чорного кольору.

Mn2+ + Br2 + 4OH- → MnO(OH)2 ↓ + 2Br- + H2O

Цю реакцію проводять в присутності каталізатора CuSO4, тоді катіони Mn2+ окисляються до MnO4- (рожево-фіолетове забарвлення):

2Mn2+ + 5Br2 + 16OH- →2 MnO4- + 10Br- + H2O

Цій реакції заважає присутність іонів – відновників.

*В и к о н а н н я.*В пробірку поміщають 1 краплю досліджуваного розчину, після чого розчин з пробірки виливають. На стінках пробірки залишається мінімальна кількість досліджуваного розчину. До нього додають 2 краплі 2 н розчину гідроксиду натрію та 1 каплю розчину сульфату міді, 5 - 6 капель бромної води і кип’ятять.

в)Реакція з персульфатом амонію**.** Окислення катіонів Mn2+ персульфатом амонію.

*В и к о н а н н я.* В пробірку поміщають декілька кристалів (NH4)2S2O8 , після цього додають 2 мл розчинуHNO3 і 2 - 3 краплі розчинуAgNO3 в якості каталізатора. Суміш нагрівають до 70-80о С, вносять сліди розчину марганцю і спостерігають забарвлення розчину в результаті утворення іонів MnO4- :

2Mn2+ + 5S2O82- + 8H2O→ 2MnO4- + 10SO42- +16H+

**Реакції катіонів Вісмуту (ІІІ) Bi3+**

1. **Реакція з лугами.** Реактив – луги NaOH,KOH.

При дії лугів на розчини солей вісмуту утворюється осад гідроксиду вісмуту:

Bi(NO3)3 + 3KOH = Bi(OH)3↓+ 3 KNO3

розчинний в розбавлених кислотах.

*В и к о н а н н я.* В пробірку поміщають 2 краплі розчину солі Bi(NO3)3 і додають 2 краплі розчину NaOH або KOH відмічають випадання осаду гідроксиду вісмуту білого кольору.

1. **Гідроліз солей вісмуту**. Солі вісмуту гідролізують в водних розчинах з утворенням основних солей, у вигляді осаду.

BiCl3 + 2H2O =Bi(OH)2Cl↓+ 2HCl

Bi(OH)2Cl =BiOCl↓+ H2O

Осад розчинний в HCl, нерозчинний в винній кислоті. Дана реакція специфічна.

В пробірку поміщають 2-3 краплі розчину BiCl3 , додають 10 капель води. До осаду, який утворився , додають концентровану соляну кислоту.

**3. Реакції з сульфідом натрію.** Солі вісмуту в присутності сульфідів металів утворюють коричнево-чорне забарвлення.

2BiCl3 + 3Na2S = Bi2S3 + 6NaCl

**4. Реакції з йодидом калію.** Катіони Bi3+ можна відкрити за допомогою KI , при цьому утворюється чорний осад BiI3.

BiCl3 + 3KI = BiI3↓ + 3KCl

При цьому необхідно уникати надлишку йодиду калію, так як осад BiI3 розчиняється в надлишку KI з утворенням комплексної солі K[BiI4] червонувато-жовтого кольору:

BiI3 + KI = K[BiI4]

*В и к о н а н н я.* В пробірку поміщають 3 - 4 краплі розчину солі вісмуту, додають 1 - 2 краплі розчину KI і спостерігають утворення осаду.

**Реакції катіонів Сурьми (ІІІ) Sb3+**

**1. Реакції з металами.** Реакція відновлення катіонів сурми до вільної сурми, яка випадає у вигляді чорних клаптів, дією металів. Реакцію проводять у середовищі НСІ, в якій сурма знаходиться у стані катіонів та комплексних іонів. [SbCI6]3-, [SbCI6]-.

*В и к о н а н н я.* Дослідний розчин (1мл) підкислюють декількома краплинами розчину хлороводневої кислоти, опускають кусок алюмінію, заліза або цинку і кип’ятять. Поверхня металу вкривається чорним нальотом сурми. При великих кількостях сурми в досліджуваному розчині з’являються чорні клапті.

**2.Реакція з тіосульфатом 2Na2S2О3.** Катіони сурми можна відкривати реакцією з тіосульфатом, яка супроводжується утворенням оранжево-червоного осаду Sb2ОS2:

2SbCI3  + 2Na2S2О3 + 3Н2О → Sb2ОS2↓ + 2Н2SО4 + 4NaСІ + 2НСІ

*В и к о н а н н я.* 2 - 3 краплі розчину хлориду сурми (ΙΙΙ) підкислюють однією краплею сірчаної кислоти, додають 5 - 6 крапель води, кристалик тіосульфату натрію і нагрівають. Цій реакції заважають катіони Ві3+ , тому що утворюють чорний осад, який буде маскувати сіркоокис сурми.

**Систематичний хід аналізу катіонів V групи**

У ході аналізу катіонів V групи необхідно мати на увазі деякі особливості їх сполук:

а). Гідроліз солей вісмуту і сурми. Солі цих катіонів дуже легко можуть бути піддані гідролізу з утворенням осадів основних солей:

SbCI3  + Н2О ↔ SbОСІ↓ + 2НСІ

SbCI5  + 2Н2О ↔ SbОСІ↓ + 4НСІ

SbCI3  + 2Н2О ↔ 2НСІ + Sb(ОН)2СІ 🡭 SbОСІ↓

* Н2О

Основні солі сурми розчиняються в винній кислоті, що дає змогу відділити сурму від вісмуту. Для попередження гідролізу, з метою утримати іони сурми та вісмуту в розчині, до них додається кислота.

б) Розчинність гідроксиду магнію в розчині хлориду амонію.

На відміну від інших гідроксидів, Mg(OH)2 (білого кольору) легко розчинний в солях амонію, тобто не випадає в осад при дії NH4OH на розчини солей. Ця властивість використовується в ході аналізу для вилучення катіонів Mg2+ від інших катіонів.

в) Нерозчинність MnO2 в розведеній HNO3.

Із вихідного розчину в окремих порціях відкривають катіони :

Fe2+ - реакцією з K3[Fe(CN)6]

Fe3+ - реакцією з K4[Fe(CN)6]

Mn2+- однією з характерних реакцій.

1. Відокремлюють вісмут і сурму у вигляді основних солей.

Наявність осаду у вихідному розчині свідчить про присутність сполук сурми, у вигляді основних солей. Вісмут може випадати при цьому частково або взагалі не випадати, так як його основні солі краще розчинні.

При наявності осаду в досліджуваному розчині, для повного вилучення із нього основних солей вісмуту і сурми, додають декілька капель 2 н розчину KCl або NaCl, розводять дистильованою водою (на 1/3) і кип’ятять. Осад основних солей (I), який випав, відділяють від розчину (I) і обробляють розчином винної кислоти, в якій розчиняються основні солі сурми.

Виннокислий розчин (II) відокремлюють від осаду (II) і відкривають в ньому сурму. Осад (II), який містить основні солі вісмуту розчиняються в азотній кислоті (1**:**1) при нагріванні і в розчині відкривають іони Bi3+ реакціями з йодидом калію або сіллю олова (II) в лужному середовищі.

Якщо початковий розчин не містить осаду, то спочатку роблять пробу на наявність в ньому солей вісмуту та сурми. Для цього декілька капель досліджуваного розчину розбавляють водою і кип’ятять. При випаданні осаду, в результаті такої проби, проводять відокремлення основних солей сурми і вісмуту описаним вище методом.

2. До фільтрату (I) , який залишився після відокремлення солей вісмуту та сурми, або до досліджуваного розчину, якщо він не містив вказаних солей, додають NaOH до слабо лужного середовища, декілька капель 3% перекису водню до окислення Fe2+ в Fe3+ і Mn2+ в MnO2 і кип’ятять 2 - 3 хвилини (для розкладу надлишку перекису водню). В осад (III) випадають Fe(OH)3, MnO2, Mg(OH)2.

Осад (III) відокремлюють від розчину (III), промивають водою та обробляють розчином NH4Cl для розчинення Mg(OH)2.

В одержаному розчині (IV) відкривають катіони Mg2+. Fe(OH)3 та MnO2 , які залишились в осаді (IV), розчиняють в 2 н азотній кислоті, в якій розчиняється Fe(OH)3, та перевіряють одержаний розчин (V) на катіони Fe3+.

Осад (V) MnO2, який залишився, розчиняють в декількох краплях концентрованої хлороводневої кислоти і перевіряють на вміст катіонів Mn2+, якщо результати, одержані по п.3 недостатньо переконливі.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Які катіони відносять до п‘ятої аналітичної групи і яка речовина є груповим реактивом?
2. До якого типи електролітів належать гідроксиди катіонів п‘ятої аналітичної групи і як вони дисоціюють?
3. Складіть рівняння реакцій розчинення магній гідроксиду в хлорид ній кислоті та амоній хлориді.
4. Яка з наведених вище якісних реакцій на йони Mg2+ характеризується найбільшою чутливістю?
5. Чому сіро-зелений осад ферум (ІІ) гідроксиду і магній манган (ІІ) гідроксиду на повітрі перетворюються на бурий? Складіть рівняння реакцій, які пояснюють хімізм цих перетворень.
6. За допомогою яких реакцій можна відрізнити катіони Fe2+ від катіонів Fe3+?
7. Яка реакція на йони Fe(ІІІ) характеризується найбільшою чутливістю і специфічністю?
8. Наведіть приклади реакцій комплексоутворення, які використовують для виявлення катіонів п‘ятої аналітичної групи.
9. Для виявлення яких катіонів п‘ятої аналітичної групи використовують окисно-відновні реакції і які саме?
10. Допишіть рівняння ОВР і доберіть коефіцієнти методом електронного балансу:

а) FeS + HNO3 → Fe(NO3)3 + H2SO4 + NO2  + **…**

б) MnSO4 + NaBiO3 + HNO3 → HMnO4 + Bi(NO3)3 + **…**

1. Складіть електронно-іонні схеми і закінчіть рівняння ОВР:

а) Fe2+ + MnO4- + H+ → Fe3+ + Mn2+ + **...**

б) Fe2+ + Cr 2 O7- + H+ → Fe3+ + Cr3+ + **...**

1. Напишіть рівняння реакцій гідролізу ферум (ІІ) сульфату і ферум (ІІ) хлоріду. Вкажіть рН середовища розчинів цих солей.
2. Як виділити магній із гідроксидів катіонів V аналітичної групи?
3. Напишіть рівняння реакції, яке підтверджує властивості Fe (III) як окисника.
4. Як відокремити іони Mn2+ від Fe3+ і Bi3+?
5. Як відокремити Bi3+  від заліза.

**Тема: Шоста група катіонів**

**Теоретична частина**

До шостої аналітичної групи входять двовалентні катіони *d-*елементів Cu2+, Co2+, Ni2+, Hg2+, Cd2+. Груповим реактивом є концентрований розчин амоній гідроксиду NH4OH, який осаджує ці катіони у вигляді відповідних гідроксидів (крім Hg2+, гідроксид якого нестійкий), розчинних у надлишку реактиву.

Перелічені катіони належать до родини *d-*елементів. У хімічних сполуках перехідні *d-*елементи мають змінну валентність і ступінь окиснення: Cu, Hg - +1, +2, Co - +2. +3. Ni - +2. +4. Вони легко вступають в реакції комплексоутворення, утворюючи катіонні та аніонні комплекси, що пояснюється наявністю в атомах цих елементів незавершеної *d-*орбіталі.

При розчиненні у воді солей Cu (II), Ni (II), Co (II) утворюються катіонні аквакомплекси: [Cu(H2O)6]2+ - блакитного, [Ni(H2O)6]2+ - яскраво-зеленого, [Co(H2O)6]2+ - яскраво-рожевого забарвлення. Внаслідок дії на них концентрованим розчином амоній гідроксиду спочатку утворюються основні солі *Me*OH*An,* які розчиняються в надлишку реактиву з утворенням аміакатів [Cu(NH3)4]2+ - синього, [Ni(NH3)4]2+ - фіолетового і [Co(NH3)4]2+ - жовтого кольору.

Йони Hg2+ осаджуються розчином амоній гідроксиду у вигляді амідних похідних типу HgNH2Cl, які розчиняються в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки [Hg(NH3)4]Cl2.

Відомі також аніонні комплекси цих катіонів, зокрема галогені дні [*Me*Cl4]2-, [*Me*I4]2-, ціанідні [*Me*(CN)4]2-, роданідні [*Me*(SCN)4]2- та ін.

В окисно-відновних реакціях йони Cu2+ і Hg2+ з вищим ступенем окиснення приєднують електрони, виявляючи окисні властивості, наприклад:

2HgCl2 + Sn2+ = Hg2Cl2 + Sn4+;

2Cu2+ + 4I- = 2CuI + I2;

Cu2+ + Zn = Zn2+ + Cu

Йони Со (ІІ) в сполуках – сильни відновники. Вони легко окислюються на повітрі, перетворюючись на сполуки Со (ІІІ), наприклад в аміакатах:

[Co(NH3)6]2+ + O2 + H2O = [Co(NH3)6]3+ + 4OH-.

Під дією основ на катіони Cu (ІІ), Co (ІІ), Ni(ІІ) утворюються гідроксиди, що відповідають формулі *Me*ОН2, які належать до слабких основ. Йони Hg2+ під час взаємодії з лугами утворюють оксид HgО, оскільки гідроксид меркурію не існує.

**VI група катіонів**

**Практична частина**

**Прилади та реактиви**: пробірки, лійки, фільтри, електроплитки, водяні бані, лакмусовий або універсальний індикаторний папір, фарфорові чашки, аміловий або ізоаміловий спирт, гліцерин, тіомочевина, цинк або залізо, натрій тіосульфат.

**Розчини** : амонію гідроксид (конц., 2 н), диметилгліоксиму (реактив Чугаєва), міді нітрат або сульфат(0,5 н), калію гексаціаноферат (II) (0,5 н), нікель нітрат (0,5 н), перекису водню (3 %), амонію роданід або калію роданід (насичений), кобальту нітрат або хлорид (0,5 н), азотної кислоти ( 2 н ), сірчаної кислоти (2 н), кадмію нітрат або хлорид (0,5 н), олова хлорид (0,5 н), калію йодид (0,5 н), сірководневої води, ртуті (II) нітрат або хлорид(0,2 н), натрій гідроксиду (конц., 2 н), натрій сульфід (0,5 н), ацетатний буферний розчин, нітрозо –R- сіль.

**Якісні реакції катіонів Cu2+, Co2+, Ni2+, Hg2+, Cd2+**

**Реакції катіонів Купруму (ІІ) Cu2+**

1. **Реакція з груповим реактивом (амоній гідроксидом).** Розчин амоніаку NH4OH осаджує з розчинів солей Cu (ІІ) осад основних солей блакитнувато-зеленого кольору, який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки волошкового кольору:

2CuSO4 + 2NH3 + 2H2O → (CuOH)2SO4↓ + (NH4)2SO4;

(CuOH)2SO4 + 6NH3 + (NH4)2SO4 → 2[Cu(NH3)4]SO4 + 2H2O.

Під дією кислот амоніачний комплекс Сu (ІІ) руйнується і синє забарвлення аміно комплексу змінюється на блакитне, характерне для аквакомплексів:

[Cu(NH3)4]2+ + 4H+ → Cu2+ + 4NH4+;

Cu2+ + 4H2O → [Cu(H2O)4]2+.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель солі Купруму (ІІ) добавляють 2 – 3 краплі розчину амоній гідроксиду, спостерігають утворення основної солі. Приливають надлишок реактиву до повного розчинення осаду, спостерігають розчинення осаду і зміну забарвлення. Якщо до цього розчину добавити трохи хлоридної кислоти, то колір його знову зміниться.

Аміакати Co2+, Ni2+, Hg2+, Cd2+, які утворюються, безбарвні або мають невиразне забарвлення і не заважають відкриттю катіонів міді.

**2. Реакція з гідроксидами лужних металів.** Аміакати Ni2+, Co2+, Cd2+, Hg2+, які утворюються, безбарвні або мають невиразне забарвлення і не заважають відкриттю катіонів міді. Їдкі луги NaOH, KOH взаємодіють з йонами Cu2+, утворюючи не розчинну у воді основу Cu(OH)2 блакитного забарвлення:

Cu2+ + 2OH- → Cu(OH)2↓.

Осад Cu(OH)2 розкладається при нагріванні з виділенням чорного осаду CuO:

Cu(OH)2 → CuO↓ + H2O.

Він розчиняється в надлишку амоній гідроксиду з утворенням тетраамінкупрум (ІІ) гідроксиду темно-синього кольору:

Cu(OH)2(Т) + 4NH4OН → [Cu(NH3)4](ОН)2 + 4H2O,

а також у концентрованому розчині лугу:

Cu(OH)2(Т) + 2OH → [Cu(OH)4]2-.

*В и к о н а н н я.* До 2 – 3 крапель солі Купруму (ІІ) добавляють 4 – 5 крапель розчину натрій гідроксиду. Утворений осад перемішують і розділяють на дві частини. До однієї частини добавляють концентрований розчин амоніаку, а другу нагрівають. Спостерігають розчинення осаду та зміну забарвлення в першій пробірці і утворення чорного осаду – в другій.

**3. Реакція з жовтою кров‘яною сіллю.** Калій гексаціаноферат (ІІ) K4[Fe(CN)6] (жовта кров‘яна сіль) утворює з йонами Cu2+ червоно-бурий осад купрум гексаціаноферату (ІІ):

2Cu2+ + [Fe(CN)6]4- → Cu[Fe(CN)6]↓.

Осад не розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах, але розкладається у лужному середовищі з виділенням осаду Cu(OH)2, тому реакцію треба проводити в кислому або нейтральному середовищі, також осад може перейти у розчин під дією концентрованого розчину амоній гідроксиду:

Cu2[Fe(CN)6](Т) +8NН4ОН → 2[Cu(NH3)4]2+ + [Fe(CN)6]4- + 8H2O.

*В и к о н а н н я.* До 4 – 5 крапель розчину солі Купруму (ІІ) добавляють таку саму кількість реактиву, перемішують і спостерігають утворення осаду. Випробовують розчинення його в кислотах і розчині амоній гідроксиду.

**4. Реакція відновлення йонів Cu2+ до вільного металу.** Відновлення катіонів Cu (ІІ) до металічної міді можна здійснити за допомогою металів, активніших за мідь: Zn, Fe, Al, Co. При цьому відбувається окисно-відновна реакція, наприклад:

Cu2+ + Zn = Zn2+ + Cu.

*В и к о н а н н я.* У розчин солі Купруму (ІІ) занурюють ретельно очищену цинкову або залізну пластинку. Через певний час спостерігають виділення міді на цих пластинках.

**5. Реакція з натрій тіосульфатом.** Натрій тіосульфат Na2S2О3 за еквівалентного співвідношення реагуючих речовин осаджує купрум (ІІ) сульфід CuS чорного кольору:

Cu2+ +S2О32- → CuS2О3;

CuS2О3 + H2O.→ CuS↓ + H2SO4.

При добавлянні надлишку реактиву в кислотному середовищі утворюється темно-бурий осад купрум (І) сульфіду Cu2S і сірки за реакцією:

2Cu2+ + 2S2О32- + 2H2O → Cu2S↓ + S↓ + 2SO42- + 4Н+.

*В и к о н а н н я.* До 2 – 3 крапель розчину солі Купруму (ІІ) добавляють такий самий об‘єм розбавленого розчину сульфатної кислоти і вносять на кінчику шпателя кілька крупинок реактиву. Суміш перемішують і нагрівають. Спостерігають утворення темно-бурого осаду купрум (І) сульфіду Cu2S.

**Реакції катіонів Меркурію (ІІ) Hg2+**

**Солі Hg2+ отруйні!** Під час роботи з ними необхідно бути обережними. Розчини після виконання реакцій потрібно зливати в спеціальну посудину, а після закінчення роботи необхідно ретельно помити руки.

**1. Реакція з груповим реактивом.** Розчин амоніаку NH4OH осаджує з розчинів хлориду Нg (ІІ) білий осад меркурій амідохлориду:

HgCl2 + 2NH4OH → HgNH2Cl↓ + NH4Cl + 2H2O.

Осад повільно розчиняється в надлишку реактиву з утворенням безбарвної комплексної сполуки тетраамінмеркурій (ІІ) хлориду:

HgNH2Cl +2NH3 + NH4Cl = [Hg(NH3)4]Cl2.

На основі цієї реакції Нg (ІІ) за кислотно-лужною класифікацією можна віднести до групи катіонів, що утворюють комплексні сполуки з надлишком розчину амоніаку.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель солі Нg (ІІ) добавляють такий самий об‘єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду.

**2. Реакція з гідроксидами лужних металів.** Їдкі луги NaOH, KOH осаджують з розчинів солей Нg2+ жовтий осад меркурій (ІІ) оксиду, оскільки гідроксид цього елемента не існує:

Нg2+ + 2ОН- → HgO↓ + H2O.

*В и к о н а н н я.* До 2 – 3 крапель розчину солі Меркурію (ІІ) добавляють 3 – 4 краплі розчину натрій гідроксиду і спостерігають утворення осаду, який має розчинятися в мінеральних кислотах.

**3. Реакція з натрій сульфідом.** Натрій сульфід (або амоній сульфід) осаджує з розчинів солей Нg (ІІ) коричнево-чорний осад НgS:

Нg2+ + S2- → НgS↓.

Осад не розчиняється в кислотах (навіть у нітратній кислоті), його можна розчинити тільки в суміші хлоридної та нітратної кислот (“царській воді”):

3НgS + 3HNO3 + 12HCl = 3H2[HgCl4] + 3S↓ + 2NO↑ + 4H2O.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель розчину солі Меркурію (ІІ) добавляють таку саму кількість розчину сульфіду натрію або амонію. Спостерігають утворення осаду.

**4. Реакція з калій йодидом.** Калій йодид утворює з йонами Нg2+ оранжево-червоний осад меркурій (ІІ) йодиду:

Нg2+ + 2I- → НgI2↓.

Осад розчинний у надлишку реактиву з утворенням безбарвної комплексної солі калій тетрайодомеркурату (ІІ):

НgI2 + 2KI = K2[HgI4].

Розчин цієї солі в лузі називають реактивом Несслера, його використовують для виявлення катіонів NH4+.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель розчину солі Меркурій (ІІ) добавляють таку саму кількість розчину калій йодиду. Спостерігають утворення оранжево-червоного осаду. При добавлянні до нього надлишку реактиву осад розчиняється і забарвлення зникає. Цю ж реакцію можна проводити на фільтрувальному папері: наносять 1 каплю розчину KJ а потім каплю розчину солі ртуті (ІІ).

Даній реакції заважають катіони Ag+, Pb2+, тому катіони Hg2+ можна відкривати після повного осадження катіонів ІІ і ІІІ груп.

**5. Реакція зі станум (ІІ) хлоридом.** Йони Hg2+ під дією відновників (SnCl2, Cu) утворюють йони одновалентного Меркурію Hg22+, з яких далі утворюється металічна ртуть:

2HgCl2 + Sn2+ → Hg2Cl2↓ + Sn4+ ;

Hg2Cl2 + Sn2+ → 2Hg + Sn4+ + 2Cl-.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель розчину солі Меркурію (ІІ) добавляють таку саму кількість розчину реактиву. До одержаного білого осаду Hg2Cl2 добавляють ще трохи станум (ІІ) хлориду і спостерігають потемнення осаду. Інші катіони VI групи не заважають цій реакції.

**Реакції катіонів Кобальту (ІІ) Со2+**

**1. Дія групового реактиву (NH4OH).** Розчин амоній гідроксиду осаджує з розчинів солей Кобальту (ІІ) синій осад основної солі СоОНСl, який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням кобальт аміакату:

CoCl2 + NH3 + H2O → СоОНСl↓ + NH4Cl;

СоОНСl + 5NH3 + NH4Cl → [Co(NH3)6]Cl2 + H2O.

Утворена сполука нестійка і під дією кисню поступово переходить у хлоропентаамінкобальт (ІІІ) хлорид [Co(NH3)5Cl]Cl2 вишнево-червоного кольору.

*В и к о н а н н я*. До 3 – 4 крапель розчину солі Кобальту (ІІ) добавляють таку саму кількість розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення синього осаду, який розчиняється при добавлянні до нього надлишку реактиву.

**2. Реакція з амоній тіоціанатом.** Амоній тіоціанат (роданід) NH4SCN утворює з йонами Кобальту (ІІ) комплексний тетрароданокобальтат (ІІ)-іон синьо-блакитного кольору:

Co2+ + 4SCN- → [Co(SCN)4]2-.

Цей комплекс нестійкий у водному середовищі, більш стійкий в ефірі або спирті.

Чутливість цієї реакції 0,5 мкг, але йони Cu2+ та Fe3+ перешкоджають виявленню Co2+. Катіони Fe3+ утворюють з іонами CNS—  сполуки інтенсивного червоного кольору, які маскують колір комплексної сполуки іонів Co2+.

Тому, якщо в розчині присутні іони Fe3+, спочатку присипають порошок фториду натрію, з яким іони Fe3+ утворюють безбарвний стійкий комплекс, а потім додають роданід амонію або калію.

*В и к о н а н н я.* До 2 – 3 крапель розчину солі Кобальту (ІІ) добавляють таку саму кількість розчину реактиву, 1 мл алілового спирту і суміш добре перемішують. Спостерігають забарвлення верхнього шару спирту в синьо-блакитний колір.

**3. Реакція з натрій (амоній) сульфідом.** Натрій сульфід (або амоній сульфід) осаджують з розчинів солей Со (ІІ) чорний осад CoS:

Co2+ + S2- → CoS↓.

Осад розчиняється в мінеральних кислотах.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель розчину солі Кобальту (ІІ) добавляють таку саму кількість розчину натрій або амоній сульфіду. Спостерігають утворення чорного осаду CoS.

**4. Реакція з нітрозо-*R*-сіллю.** Нітрозо-*R*-сіль (N*R*) у кислотному середовищі утворює з йонами Co2+ внутрішньокомплексну сполуку Co(N*R*)3 червоного кольору. Спочатку відбувається окислення йонів Co2+ до Co3+, які й утворюють з цим реактивом забарвлену комплексну сполуку.

Чутливість реакції становить 0,25 мкг.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель розчину солі Кобальту (ІІ) добавляють 2 – 3 краплі ацетатного буферного розчину і таку саму кількість реактиву. Спостерігають забарвлення розчину в червоний колір.

**5.Реакція з тіосульфатом натрію Na2S2O3.** З кристалічним Na2S2O3 катіони кобальту в спиртовому середовищі утворюють кристали CoS2O3 голубого кольору.

**6. Реакція з сумішшю гліцерина з лугом.** При додаванні до солей кобальту деякої кількості гліцерину а потім концентрованого лугу в співвідношенні 1:2:1 спостерігається синьо-фіолетове забарвлення за рахунок утворення комплексної сполуки кобальту з гліцерином. При малих кількостях катіонів Co2+ забарвлення голубе. Складіть рівняння реакцій.

**Реакції катіонів Ніколу (ІІ) Ni2+**

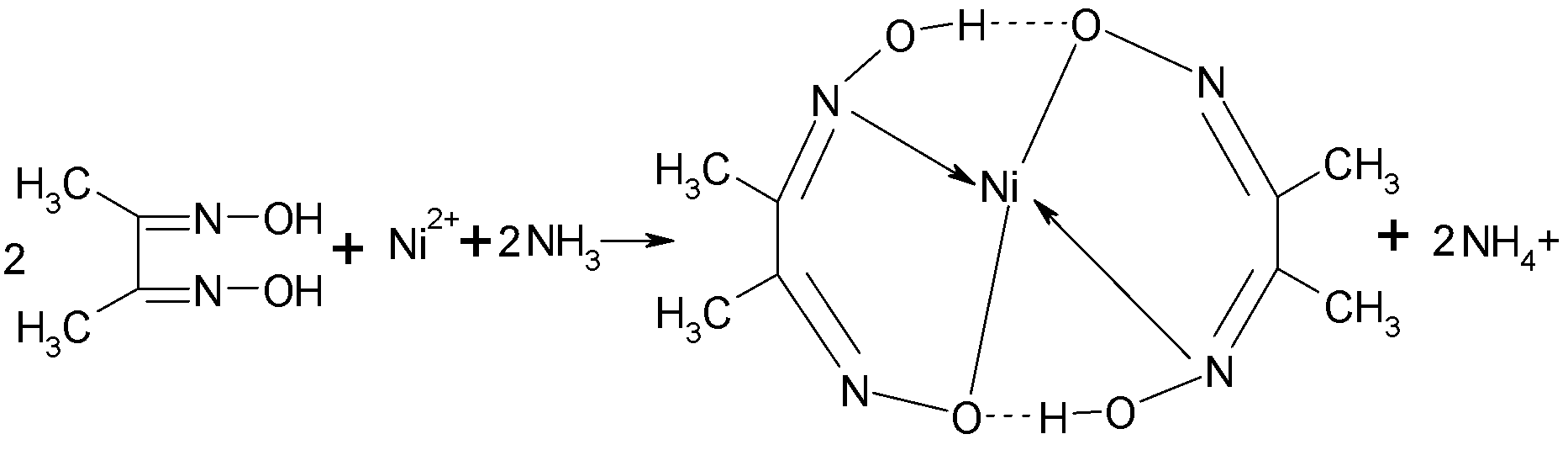
**1. Дія амоній гідроксиду.** Розчин амоній гідроксиду осаджує з воних розчинів солей Ніколу (ІІ) зелений осад основної солі, який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки червоно-синього забарвлення:

NiCl2 + NH3 + H2O → NiOHCl↓ + NH4Cl;

NiOHCl + 5NH3 + NH4Cl → [Ni(NH3)6]Cl2 + H2O.

*В и к о н а н н я.* До 3 – 4 крапель розчину солі Ніколу (ІІ) добавляють таку саму кількість розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення зеленого осаду, який розчиняється при добавленні до нього надлишку реактиву. Колір розчину при цьому змінюється від зеленого до червоно-синього.

**2. Дія реактиву Чугаєва.** Диметилдіоксим (реактив Чугаєва) в розчині амоній гідроксиду утворює з йонами Ni2+ хелатну сполуку нікол діацетилдіоксимату яскраво-червоного кольору:



Осад диметилгліоксиму ніколу розчинний в сильних лугах і кислотах.

Реакція характеризується високою чутливістю (0,16 мкг), однак йони Fe2+ і Cu2+ перешкоджають визначенню. Катіони Cu2+ в аміачному середовищі утворюють яскраво синій аміакат міді, який маскує колір диметилгліоксиму ніколу. Катіони Fe2+ утворюють з диметилгліоксимом червоне забарвлення. У зв‘язку з цим дану реакцію зручніше проводити краплинним методом.

*В и к о н а н н я.* На смужку фільтрувального паперу наносять краплю солі Ніколу (ІІ), добавляють 2 краплі концентрованого розчину амоній гідроксиду і 1 краплю реактиву. Спостерігають появу червоної плями.

**Реакції катіонів Кадмію Cd2+**

**1. Реакція з сульфідом натрію, сірководневою водою.** Катіони кадмію утворюють з сульфід-іонами жовтий осад CdS. Цій реакції заважають всі катіони VI групи, тому катіони Cd2+ повинні бути відокремлені від решти катіонів в ході аналізу. Для зв’язування решти іонів VI групи можна використати властивість катіонів Co2+ утворювати нестійкий безбарвний комплекс з тіомочевиною:

CdCl2 + 2SCN2H4 → [Cd (SCN2H4)2]Cl2

Цей комплекс легко розкладається при дії сульфідних іонів, випадає осад CdS. Комплекси інших катіонів стійкі і сірководнем не розкладаються.

В пробірку наливають 3 - 4 краплі розчину солі кадмію, додають 3 - 4 кристалики тіомочевини, перемішують, дають постояти 2 - 3 хвилини а потім додають 5 - 6 капель сірководневої води. Складіть рівняння реакції утворення сульфіду кадмію.

**Аналіз суміші катіонів шостої аналітичної групи дробним методом.**

Катіони, що входять до складу шостої аналітичної групи, можна виявити дробними реакціями в окремих пробах досліджуваного розчину.

Виявлення катіонів Cu2+ проводять з концентрованим розчином амоній гідроксиду або з жовтою кров‘яною сіллю. Якщо забарвлення розчину недостатньо характерне, виконують контрольну реакцію з розчином лугу й утворений осад нагрівають. За наявністю катіонів Cu2+ осад чорніє.

Йони Hg22+ виявляють за допомогою реакції з калій йодидом або реакцією зі станумом (ІІ) хлоридом. Катіони Co2+ легко виявити реакцією з амоній тіоціанатом, Ni2+ - реакцією з диметилгліоксимом (реактивом Чугаєва), а Cd2+ - реакцією з натрій сульфідом.

**Систематичний хід аналізу катіонів VI групи**

Голубий колір розчину свідчить про присутність іонів Cu2+, світло-зелений – іонів Ni2+, рожевий – іонів Co2+, безбарвний – іонів Hg2+ і Cd2+.

В окремих порціях розчину, який аналізується, виконують попередні проби на наявність катіонів:

1. Cu2+- надлишком NH4OH,
2. Hg2+- йодидом калію,
3. Ni2+- диметилгліоксимом в аміачному середовищі,
4. Cd2+- сірководневою водою в присутності тіомочевини,
5. Co2+- реакцією з Na2S2O3 в спиртовому середовищі.

До розчину, який аналізується, додають 1,5 – 2 кратний об’єм 2 н розчину аміаку і нагрівають 2 – 3 хвилини. Відокремлюють осад (І), в якому знаходяться солі Cо(OH)Cl, [HgNH2]Cl і розчин (І), який містить аміакати: [Cd(NH3)4]Cl2; [Cu(NH3)4]Cl2; [Ni(NH3)6]Cl2.

Осад (І) обробляють 5 - 6 каплями 2 н розчину H2SO4, при цьому Cо(OH)Cl розчиняється, а [HgNH2]Cl залишається в осаді. У фільтраті відкривають Со2+ розчином NH4CNS. Осад розчиняють, додавши 5 крапель азотної кислоти, приливають 6 - 8 капель води і відкривають катіон Hg2+ реакцією з KJ.

Розчин (І) підкисляють 2 н розчином H2SO4, додають декілька кристалів Na2S2O3 і нагрівають на киплячій бані 3 хвилини до повного осадження сульфіду міді чорного або чорно-бурого кольору.

Осад (ІІ) відокремлюють від розчину (ІІ), в якому знаходяться іони і Ni2+ і розчиняють в гарячій 2 н HNO3. Іон Cu2+ відкривають характерними реакціями.

Розчин (ІІ) ділять на дві частини. В першій відкривають катіон Cd2+ реакцією з сірководневою водою, а в другій - катіон Ni2+ реакцією з диметилгліоксимом.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Які катіони належать до шостої аналітичної групи і яка сполука є груповим реактивом?
2. Які сполуки утворюються при дії концентрованого розчину амоній гідроксиду на катіони Cu2+, Ni2+ i Hg2+? Напишіть рівняння відповідних реакцій і назвіть сполуки, що утворюються.
3. Як взаємодіють солі Купруму (ІІ) і Меркурію (ІІ) з лугами? Схарактеризуйте термічну стійкість утворених продуктів.
4. Складіть рівняння реакцій утворення таких комплексних сполук: купрум гексаціаноферату (ІІ), калій тетрайодомеркурату (ІІ), гексаамінокобальтат (ІІ) хлорид.
5. Якій органічний реактив використовують для виявлення катіонів Ni2+, і яка сполука при цьому утворюється?
6. Для виявлення яких катіонів шостої аналітичної групи використовують окисно-відновні реакції? Напишіть рівняння цих реакцій, назвіть окисник і відновник.
7. Закінчить рівняння ОВР, доберіть коефіцієнти методом електронного балансу:

а) CuS + HNO3(розб) → Сu(NO3)2 + S + **…**;

б) HgS + HNO3 + HCl → HgCl2  + S + NO + **…**

1. Яка чутливість якісних реакцій на йони Со2+ з амоній тіоціанатом та йони Ni2+ з реактивом Чугаєва?
2. Як осадити катіони Купруму і Меркурію у вигляді сульфідів? Чому це можна здійснювати за допомогою розчину натрій тіосульфату? Вкажіть розчинність сульфідів у воді.
3. Напишіть якісні реакції, які використовують у систематичному аналізі суміші катіонів Купруму і Меркурію.
4. Чи можна виконати аналіз суміші катіонів шостої аналітичної групи дробними реакціями?
5. Чому катіони Cu2+ можна відкривати надлишком розчину NH4OH в присутності всіх інших катіонів ?
6. Які катіони заважають відкриттю іона Ni2+ розчином диметилгліоксиму? Як можна відкрити катіониNi2+ в присутності катіонів Fe2+?
7. Яким чином маскують іони Fe3+, які заважають відкриттю іонівCo2+?
8. Для чого використовують тіомочевину при відкритті іонів Cd2+ сірководневою водою?
9. Чому при дії 2 н розчину NH4OH на суміш катіонів VI групи в осад переходять тільки катіони Co2+ і Hg2+ ?
10. На чому базується різна здатність іонів Cd2+, Cu2+, Ni2+ до взаємодії з Na2S2O3 ?

**Тема: Систематичний хід аналізу катіонів IV, V, VІ груп**

**Прилади і реактиви**: всі прилади і реактиви, необхідні для визначення катіонів IV, V, VI груп.

Аналіз починають з попередніх проб та відкриття катіонів.

Фіксують колір суміші та визначають рН. Якщо розчин безбарвний, то в ньому відсутні катіони, які надають розчину певного кольору, але можуть бути присутні катіони Fe2+ і Mn2+ колір яких важко помітити в розведених розчинах. В розчинах жовтого кольору можлива присутність Fe3+ і Co2+. Зелений колір вказує на наявність Ni2+ або Fe3+ і Cu2+, світло-зелений - Fe2+, темно-зелений - Cr3+, синьо-зелений - Cu2+ і Ni2+ або Fe3+ і Cu2+.

При рН **›** 1 відсутні іони сурьми, олова, вісмуту, ртуті; при рН ›7 можлива присутність солей миш’яку.

**Проводять часткові реакції на катіони:**

1. Fe2+ з K3[Fe(CN)6] утворює темно-синій осад - турнбулева синь.
2. Fe3+ з K4[Fe(CN)6] утворює темно-синій осад – берлінська лазурь.
3. Hg2+ з KJ утворює червоно-оранжеве забарвлення.
4. Sb3+,Sb5+,Bi3+ виявляють гідролізом. Для цього порцію розчину розбавляють в 5 - 10 раз. Повне або часткове розчинення білого осаду, який утворився, в винній кислоті свідчить про присутність солей сурьми, а розчинення в азотній кислоті – солей вісмуту.
5. As3+, As5+ відновленням в AsH3.
6. Al3+ алюміноном.
7. Sn2+ дією солей вісмуту або ртуті (ІІ) у фільтраті після відокремлення осаду, одержаного дією лугу.
8. Bi3+ з солями олова (ІІ) в лужному середовищі; якщо відсутні іони Hg, Sn(II), Sb.
9. Cr3+ реакцією окислення в надхромову кислоту.
10. Mn2+ реакцією окислення до іону MnO4-.
11. Cu2+ дією надлишку NH4OH.
12. Ni2+ з диметилгліоксимом.
13. Co2+ з NH4CNS або кристалічним Na2S2O3.

**Після цього приступають до систематичного аналізу**

1. Відокремлюють вісмут і сурму у вигляді основних солей.

Декілька капель досліджуваного розчину розбавляють водою і кип’ятять. Випадання осаду свідчить про наявність катіонів сурми та вісмуту. Для їх виділення із досліджуваної суміші додають до всього досліджуваного розчину декілька капель 2 н HCl або NaCl, розводять дистильованою водою і кип’ятять. Осад (І) основних солей, який виділився при цьому, відфільтровують від розчину (І), обробляють невеликою кількістю (1-2 мл) 2 н розчину HNO3.

Азотнокислий розчин відокремлюють, нейтралізують насиченим розчином соди і відкривають вісмут реакцією з сіллю олова (ІІ). Осад, який залишився після обробки азотною кислотою, розчиняють в концентрованій хлороводневій кислоті, нейтралізують також содою і відкривають в одержаному розчині сурму (дією Na2S2O3).

1. Розчин (І), який залишився після вилучення солей сурми та вісмуту, трошки упарюють і відокремлюють катіони IV групи.

Для цього до розчину додають поступово при помішування розчин концентрованого NaOH до лужної реакції на лакмус, 5-6 капель перекису водню, після цього ще декілька капель того ж лугу до сильно лужної реакції, нагрівають декілька хвилин та фільтрують.

Одержують розчин (ІІ) з катіонами IV групи у вигляді AlO2-, ZnO22-, CrO42-, AsO43-, SnO32- і осад (ІІ), який містить катіони V і IV групи у вигляді гідроксидів та оксидів.

1. Відкривають катіони IV групи.

Для цього розчин (ІІ) нейтралізують 2н HCl до кислої реакції і проводять дослідження за ходом аналізу суміші катіонів IV групи.

1. Розділяють катіони IV і V групи.

Осад (ІІ), який залишився після відокремлення катіонів IV групи, розчиняють в невеликій кількості 2 н азотної кислоти ( при нагріванні), додають при цьому декілька капель Н2О2 для розчинення можливого в осаді MnO2. Одержаний розчин нітратів катіонів V і IV групи нейтралізують 2 н розчином соди до появлення муті, додають 2 - 3 кратний об’єм концентрованого розчину аміаку і нагрівають до 40-50о С. При цьому гідроксиди катіонів V групи випадають в осад (ІІІ), а катіони VІ групи залишаються в розчині (ІІІ) у вигляді аміакатів.

5. Осад (ІІІ), який містить гідроксиди заліза, марганцю та магнію, обробляють розчином NH4Cl для розчинення Mg(OH)2 і в одержаному розчині відкривають Mg2+.

Гідроксиди заліза та марганцю, які залишились в осаді, можна розчинити в 2 н HCl і досліджувати на катіони заліза та марганцю.

1. Розчин, який містить аміакати VІ групи , нейтралізують HCl (рН= 3-4) і аналізують аналогічно, як суміш катіонів VІ групи .

**Контрольні запитання і завдання:**

1. Які катіони із суміші катіонів IV, V, VI груп можна виявити дробними реакціями?
2. У якому вигляді відокремлюють вісмут і сурьму?
3. Які сполуки утворюються при дії на катіони четвертої аналітичної групи надлишком лугу?
4. Як відокремлюють та відкривають катіони IV групи?
5. Для чого і як розділяють катіони IV і V груп?
6. В чому розчиняється осад гідроксидів заліза та марганцю?
7. Як аналізують розчин аміакатів VI групи?

**Тема: Систематичний хід аналізу катіонів всіх груп**

**(рідка задача)**

**Прилади та реактиви**: всі прилади та реактиви, необхідні для визначення катіонів І, ІІ, ІІІ, IV ,V і IV групи .

**Попередні випробування**.

Перед початком аналізу необхідно на сам перед звернути увагу на колір і реакцію розчину (рН). Відсутність забарвлення дає можливість передбачити, що в розчині не має іонів Co2+, Ni2+ , Fe3+ , Cu2+, Cr3+. Нейтральна реакція розчину вказує, що катіони Sn2+, Hg2+, Sn4+, Bi3+ відсутні. Після цього в окремих пробах розчину проводять реакції з сірчаною та хлороводневою кислотами, а також з хлоридом олова (ІІ).

Якщо при дії HCl осад не випадає, то, очевидно не має катіонів Ag+, Hg22+ і можливо - Pb2+.

Відсутність осаду при діїH2SO4 свідчить про те, що в досліджуваній суміші не має іонів Ba2+, Sr2+, Pb2+, можливо Ca2+. Якщо ж при реакції з лужним розчином SnCl2 не утворюється чорний осад, то відсутні катіони Bi3+, Hg22+, Hg2+.

Після таких випробувань можна провести часткові реакції на катіони IV, V і IV груп.

**Аналіз розчину без осаду.**

1. Відокремлення і відкриття катіонів ІІ групи.

До досліджуваного розчину додають декілька капель концентрованої HCl, дають постояти 2-3 хвилини, відфільтровують, перевіряють повноту осадження.

Осад (І) містить катіониAg+, Hg22+, Pb2+ у вигляді хлоридів.

Фільтрат (І) містить катіони І, ІІІ, IV, V і IV груп.

Осад (І) промивають водою, підкислюють HCl і досліджують за ходом аналізу катіонів ІІ групи.

Якщо концентрація іонів Pb2+ в розчині мала, то в осаді (І) солі PbCl2 може не бути, так як розчинність PbCl2 достатньо велика. В цьому випадку іони Pb2+ необхідно відкривати в осаді сульфатів ІІІ групи.

2. Відокремлення і відкриття катіонів ІІІ групи.

До фільтрату додають декілька капель 2 н H2SO4, 5-10 хвилин нагрівають на водяній бані, осадок що утворився відфільтровують, перевіряють повноту осадження.

Осад (ІІ) містить BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4 і можливо основні солі Sb.

Фільтрат (ІІ) містить катіони І, IV, V і IV груп.

Осад нагрівають декілька хвилин, попередньо додавши кілька капель концентрованої HCl для розчинення, можливо присутніх в ньому, основних солей Bi, Sb,Sn і відфільтровують.

Осад сульфатів, відокремлений від основних солей, переводять в карбонати. Для цього до осаду додають 3-4 мл насиченого розчину Na2CO3 і кип’ятять 5 хвилин, додають 1-2 мл воли і прозорий розчин зливають. До осаду знову приливають порцію насиченого розчину Na2CO3 і кип’ятять. Після цього осад карбонатів відфільтровують, промивають водою від іонів SO42-, розчиняють в 2 н оцтовій кислоті (2-3 мл) при нагріванні. В одержаному розчині містяться ацетати Ba, Sr, Ca, Pb. Для вилучення іонів Pb2+ додають KJ, осад PbJ2 , який утворився,відфільтровують і в фільтраті відкривають катіони Ba2+, Sr2+, Ca2+ за ходом аналізу катіонів ІІІ групи.

3.Відкриття катіонів І групи.

Іони NH4+ відкривають, нагріваючи декілька крапель розчину з лугом. Для відкриття катіонів K+ і Na+ беруть частину фільтрату (ІІ) (1-2 мл) нейтралізують до слабо лужної реакції концентрованим розчином NH4OH, додають декілька капель розчину нітрату амонію. Осад, який випав відділяють, розчин випарюють на сухо і залишок прожарюють до повного видалення іону NH4+. Прожарений таким чином осад розчиняють в 1-2 мл води, фільтрують, якщо розчин мутний і відкривають катіони K+ і Na+.

4.Фільтрат (ІІ), який містить катіони IV, V і IV груп, досліджують дальше за ходом аналізу суміші катіонів IV, V і IV груп.

**Аналіз суміші, що містить осад**

Якщо аналізована суміш містить осад, то в ньому можуть бути:

1. Основні солі Sb, Sn, Bi, як результат гідролізу;
2. Хлориди Ag+, Hg22+, Pb2+;
3. Сульфати Ba2+ , Sr2+, Pb2+, Ca2+;
4. Гідроксиди катіонів IV, V і IV груп, які можуть утворюватись при взаємодії цих катіонів з продуктами гідролізу.

До 3 - 4 мл досліджуваного розчину додають декілька капель 2 н розчину HNO3 і нагрівають при перемішуванні, потім кілька капель концентрованої HCl, дають постояти 2 - 3 хвилини і відфільтровують.

Під дією кислот осад основних солей Sb, Sn, Bi розчиняється і в відокремленому осаді можуть знаходитись катіони ІІ і ІІIгруп (PbCl2, Hg2Cl2, AgCl, BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4 ), а у фільтраті - катіони всіх шести груп. Фільтрат досліджують за ходом аналізу суміші катіонів без осаду.

**Дослідження осаду**

Осад промивають на фільтрі або в пробірці гарячою водою, в промивних водах відкривають катіони Pb2+. Якщо свинець відсутній, то осад промивають гарячою водою до повного видалення із нього PbCl2. Після цього осад обробляють невеликою кількістю (1 мл) концентрованого розчину аміаку. При цьому AgCl розчиняється і переходить в розчин, де його відкривають, а катіони Hg22+ залишається в осаді у вигляді [HgNH2]Cl і Hg.

Осад після дії NH4OH може містити: BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4 , [HgNH2]Cl і Hg. Його промивають водою, додають 3 - 4 мл 30% розчину ацетату амонію і кип’ятять при перемішуванні. В розчині визначають іони Pb2+.

Осад, що залишився може містити сульфати BaSO4, SrSO4, CaSO4, його промивають один раз водою, а потім переводять в карбонати (див. аналіз розчину без осаду). Осад карбонатів відфільтровують, промивають водою, розчиняють в 2 н оцтовій кислоті (2 - 3 мл) і досліджують за ходом аналізу катіонів ІІІ групи.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Які катіони із суміші всіх шести аналітичних груп можна виявити дробними реакціями?
2. Охарактеризуйте розчинність хлоридів катіонів другої групи у воді. Як це явище використовують в аналізі?
3. Порівняйте розчинність сульфатів катіонів третьої групи і поясніть, чому при аналізі катіонів усіх шести аналітичних груп серед них може бути й плюмбум сульфат.
4. Які реакції лежать в основі виявлення катіонів Феруму (ІІ) і Феруму (ІІІ)? У якому середовищі їх виконують?
5. Які реакції використовують для виявлення катіонів Са2+ і Mg2+? Напишіть рівняння цих реакцій, зазначте умови і методику їх проведення.
6. Яким чином можна розділити суміш катіонів Fe (III), Mn (II) і Mg (ІІ)? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
7. З якою метою під час осадження катіонів п‘ятої і шостої груп у вигляді гідроксидів добавляють ще й гідроген пероксид? Які процеси при цьому відбуваються?
8. Які сполуки утворюються при дії на катіони четвертої аналітичної групи надлишком лугу?
9. Який окисник використовують для окиснення катіонів Мангану (ІІ) до перманганат-іонів, і в якому середовищі проводять цю реакцію?
10. Як відокремлюють катіони Купруму і Меркурію (ІІ) від інших катіонів шостої групи? У чому розчиняються утворені продукти?

**Тема: Систематичний хід аналізу катіонів всіх груп**

**(суха задача)**

**Прилади та реактиви:** всі прилади та реактиви, необхідні для визначення катіонів І, ІІ, ІІІ, IV ,V і IV групи .

**Попередні випробування**.

Одержавши для аналізу **суміш сухих солей**, досліджують її зовнішній вигляд і колір. Присутність в суміші кристалів синього кольору вказує на наявність солей Cu2+, рожевих - солей Co2+ і Mn2+, зелених -солей Fe2+, Ni2+, Cu2+, жовтий - солей Fe3+.

Після цього аналізовану суміш ділять на дві частини: в одній виявляють катіони, а другу залишають для контролю.

Досліджувану суміш перш за все, розчиняють у воді. Для цього невелику кількість суміші обробляють в пробірці 15-20 краплями дистильованої води, у випадку необхідності нагрівають на водяній бані.

Перед початком аналізу необхідно на сам перед звернути увагу на колір і реакцію розчину (рН). Відсутність забарвлення дає можливість передбачити, що в розчині не має іонів Co2+, Ni2+ , Fe3+ , Cu2+, Cr3+. Нейтральна реакція розчину вказує, що катіони Sn2+, Hg2+, Sn4+, Bi3+ відсутні. Після цього в окремих пробах розчину проводять реакції з сірчаною та хлороводневою кислотами, а також з хлоридом олова(ІІ).

Якщо при дії HCl осад не випадає, то, очевидно не має катіонів Ag+, Hg22+ і можливо - Pb2+.

Відсутність осаду при діїH2SO4 свідчить про те, що в досліджуваній суміші не має іонів Ba2+, Sr2+, Pb2+, можливо Ca2+. Якщо ж при реакції з лужним розчином SnCl2 не утворюється чорний осад, то відсутні катіони Bi3+, Hg22+, Hg2+.

Після таких випробувань можна провести часткові реакції на катіони IV, V і IV груп.

**Аналіз розчину без осаду**

1. Відокремлення і відкриття катіонів ІІ групи.

До досліджуваного розчину додають декілька капель концентрованої HCl, дають постояти 2 - 3 хвилини, відфільтровують, перевіряють повноту осадження.

Осад (І) містить катіониAg+, Hg22+, Pb2+ у вигляді хлоридів.

Фільтрат (І) містить катіони І, ІІІ, IV, V і IV груп.

Осад (І) промивають водою, підкислюють HCl і досліджують за ходом аналізу катіонів ІІ групи.

Якщо концентрація іонів Pb2+ в розчині мала, то в осаді (І) солі PbCl2 може не бути, так як розчинність PbCl2 достатньо велика. В цьому випадку іони Pb2+ необхідно відкривати в осаді сульфатів ІІІ групи.

2. Відокремлення і відкриття катіонів ІІІ групи.

До фільтрату додають декілька капель 2 н H2SO4, 5-10 хвилин нагрівають на водяній бані, осадок що утворився відфільтровують, перевіряють повноту осадження.

Осад (ІІ) містить BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4 і можливо основні солі Sb.

Фільтрат (ІІ) містить катіони І, IV, V і IV груп.

Осад нагрівають декілька хвилин, попередньо додавши кілька капель концентрованої HCl для розчинення, можливо присутніх в ньому, основних солей Bi, Sb,Sn і відфільтровують.

Осад сульфатів, відокремлений від основних солей, переводять в карбонати. Для цього до осаду додають 3-4 мл насиченого розчину Na2CO3 і кип’ятять 5 хвилин, додають 1-2 мл воли і прозорий розчин зливають. До осаду знову приливають порцію насиченого розчину Na2CO3 і кип’ятять. Після цього осад карбонатів відфільтровують, промивають водою від іонів SO42-, розчиняють в 2н оцтовій кислоті (2-3 мл) при нагріванні. В одержаному розчині містяться ацетати Ba, Sr, Ca, Pb. Для вилучення іонів Pb2+ додають KJ, осад PbJ2 , який утворився,відфільтровують і в фільтраті відкривають катіони Ba2+, Sr2+, Ca2+ за ходом аналізу катіонів ІІІ групи.

3. Відкриття катіонів І групи.

Іони NH4+ відкривають, нагріваючи декілька крапель розчину з лугом. Для відкриття катіонів K+ і Na+ беруть частину фільтрату (ІІ) (1-2 мл) нейтралізують до слабо лужної реакції концентрованим розчином NH4OH, додають декілька капель розчину нітрату амонію. Осад, який випав відділяють, розчин випарюють на сухо і залишок прожарюють до повного видалення іону NH4+. Прожарений таким чином осад розчиняють в 1-2 мл води, фільтрують, якщо розчин мутний і відкривають катіони K+ і Na+.

4. Фільтрат (ІІ), який містить катіони IV, V і IV груп, досліджують дальше за ходом аналізу суміші катіонів IV, V і IV груп.

**Аналіз суміші, що містить осад**

Якщо аналізована суміш містить осад, то в ньому можуть бути:

1. Основні солі Sb, Sn, Bi, як результат гідролізу;
2. Хлориди Ag+, Hg22+, Pb2+;
3. Сульфати Ba2+ , Sr2+, Pb2+, Ca2+;
4. Гідроксиди катіонів IV, V і IV груп, які можуть утворюватись при взаємодії цих катіонів з продуктами гідролізу.

До 3-4 мл досліджуваного розчину додають декілька капель 2 н розчину HNO3 і нагрівають при перемішуванні, потім кілька капель концентрованої HCl, дають постояти 2-3 хвилини і відфільтровують.

Під дією кислот осад основних солей Sb, Sn, Bi розчиняється і в відокремленому осаді можуть знаходитись катіони ІІ і ІІIгруп (PbCl2, Hg2Cl2, AgCl, BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4 ), а у фільтраті - катіони всіх шести груп. Фільтрат досліджують за ходом аналізу суміші катіонів без осаду.

**Дослідження осаду**

Осад промивають на фільтрі або в пробірці гарячою водою, в промивних водах відкривають катіони Pb2+. Якщо свинець відсутній, то осад промивають гарячою водою до повного видалення із нього PbCl2. Після цього осад обробляють невеликою кількістю (1 мл) концентрованого розчину аміаку. При цьому AgCl розчиняється і переходить в розчин, де його відкривають, а катіони Hg22+ залишається в осаді у вигляді [HgNH2]Cl і Hg.

Осад після дії NH4OH може містити: BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4, [HgNH2]Cl і Hg. Його промивають водою, додають 3-4 мл 30% розчину ацетату амонію і кип’ятять при перемішуванні. В розчині визначають іони Pb2+.

Осад, що залишився може містити сульфати BaSO4, SrSO4, CaSO4, його промивають один раз водою, а потім переводять в карбонати ( див. аналіз розчину без осаду). Осад карбонатів відфільтровують, промивають водою, розчиняють в 2н оцтовій кислоті (2-3 мл) і досліджують за ходом аналізу катіонів ІІІ групи.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Які катіони із суміші всіх шести аналітичних груп можна виявити дробними реакціями?
2. Охарактеризуйте розчинність хлоридів катіонів другої групи у воді. Як це явище використовують в аналізі?
3. Порівняйте розчинність сульфатів катіонів третьої групи і поясніть, чому при аналізі катіонів усіх шести аналітичних груп серед них може бути й плюмбум сульфат.
4. Які реакції лежать в основі виявлення катіонів Феруму (ІІ) і Феруму (ІІІ)? У якому середовищі їх виконують?
5. Які реакції використовують для виявлення катіонів Са2+ і Mg2+? Напишіть рівняння цих реакцій, зазначте умови і методику їх проведення.
6. Яким чином можна розділити суміш катіонів Fe (III), Mn (II) і Mg (ІІ)? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
7. З якою метою під час осадження катіонів п‘ятої і шостої груп у вигляді гідроксидів добавляють ще й гідроген пероксид? Які процеси при цьому відбуваються?
8. Які сполуки утворюються при дії на катіони четвертої аналітичної групи надлишком лугу?
9. Який окисник використовують для окиснення катіонів Мангану (ІІ) до перманганат-іонів, і в якому середовищі проводять цю реакцію?
10. Як відокремлюють катіони Купруму і Меркурію (ІІ) від інших катіонів шостої групи? У чому розчиняються утворені продукти?

**Тема: Якісні реакції аніонів**

В основу подiлу aнioнiв на аналiтичнi групи покладено рiзну розчиннiсть у водi солей, якi вони утворюють з йонами Барiю та Аргентуму. За цiєю класифiкацiєю вci анiони подiляють на три аналiтичнi групи.

До ***першоi групu анiонiв*** належать: сульфат-iони SO42-, фосфат-iони РO43-, карбонат-iони СО32-*,* сульфiт-iони SO32-, силiкат-iони SiOз2-, оксалат-iони C2O42-*,* тiосульфат-iони S2032-, хромат-iони CrO42-, тетраборат-iони В4О72-. Уci перелiченi анiони з катiонами Барiю утворюють солi, що важко розчиняються у водi, але розчиняються в розбавлених кислотах, за винятком ВаS04 Груповим реактивом є барiй хлорид BaC12

До ***другоiї групu анiонiв*** належать: хлорид-iони Cl-, бромiд-iони Br-, йодид-iони І-, сульфiд-iони S2-, роданiд-iони SCN-. Bci перелiченi анiони з катiонами Аргентуму утворюють солi, якi важко розчиняються у водi та розбавленiй нiтратнiй кислотi. Груповим реактивом є аргентум нiтpaт АgNОз за наявностi нiтpaтної кислоти НNОз.

До ***mpemьoї групu анiонiв*** належать: нiтрат-iони NОз-, нiтрит-iони N02-, ацетат-iони СНзСОО-, якi не утворюють важкорозчинних солей з йонами Барiю та Аргентуму. Ця група aнioнів не мaє групового реактиву.

На вiдмiну вiд аналiзу кaтioнiв, для виявлення aнioнiв використовують дробний метод аналiзу за допомогою специфiчних реакцiй. Груповi реактиви використовують не для роздiлення груп aнioнiв, а для виявлення aнioнiв з тiєї чи iншої групи. Це значно полегшує i прискорює аналiз, оскiльки в разi негативної реакцiї з груповими реактивами не потрiбно виявляти в дослiджуваному розчинi анiони цiєї групи.

Зовнiшнiй вигляд осадiв багатьох aнioнiв, отриманих iз солями Барiю та Аргентуму, однаковий. Тому особливу увагу звертають на розчиннiсть цих осадiв у кислотах чи iнших реактивах. Розчинним у певнiй кислотi вважають осад, який, отриманий з 2-3 крапель розчину, розчиняється в кiлькох краплях розбавленої кислоти без залишку або з незначним залишком. Однак, якщо при добавленнi 10 крапель кислоти (чи iншого реактиву) розчинення не настане або не вiдбудеться помiтного прояснення розчину, осад вважають нерозчинним.

**Класифікація аніонів**

За класифікацією, яка найбільш часто застосовується, всі аніони поділяють на три групи в залежності від розчинності солей барію та срібла, які вони утворюють.

| Гру-па | Аніони | Груповий реагент | Характеристика групи |
| --- | --- | --- | --- |
| І | SO42-, SO32-, S2O32-, CO32-, PO43-, SiO32-, B4O72-, С2О42- | Хлорид барію BaCl2 в нейтральному або слабо лужному середовищі | Солі барію практично нерозчинні в воді |
| ІІ | Cl-, Br-, J-, S2- | Нітрат срібла AgNO3 в присутності HNO3 | Солі срібла практично нерозчинні в воді і в розбавленій азотній кислоті |
| ІІІ | NO3-, NO2-,  CH3COO- | Групового реагента немає | Солі барію і срібла розчинні в воді |

**Перша аналітична група аніонів**

**Загальна характеристика групи**

У ролi групового реактиву використовують барiй хлорид BaC12 в нейтральному або слабколужному середовищi. У результатi взаємодiї aнioнiв першої групи з катiонами Барiю Ва2+ в розчинах утворюються осади солей Барiю, якi розчиннi в кислотах, кpiм BaS04 У сульфатнiй кислотi цi осади розчиняються, проте з одночасним утворенням бiлого осаду BaS04. Тому недоцiльно розчиняти осади солей Барiю в сульфатнiй кислотi.

Солi Аргентуму aнioнiв першої групи мало розчиннi у водi, кpiм сульфату аргентуму, однак, на вiдмiну вiд солей Аргентуму aнioнiв другої групи, вони добре розчиннi в нiтратнiй кислотi.

Розчиннi у водi солi aнioнiв першої групи в основному безбарвнi. Лише хромат-iони СгО42- забарвленi у жовтий колiр.

**Прилади і реактиви:** тиглі, фільтри, амоній хлорид, етиловий спирт.

**Розчини**: натрію сульфат(0,5н), барію хлорид (0,5н), срібла нітрат (0,1н), свинцю нітрат або ацетат (0,5н), натрію або калію гідроксид (2н), натрію сульфіт (0,5н), хлороводнева кислота (2н), йодна вода , калію перманганат (0,1н), натрію або калію карбонат (0,5н), вапняна або баритова вода, натрію гідрофосфат (0,5н), натрію силікат (0,5н), натрію тіосульфат(0,5н), натрію тетраборат (0,5н), сірчаної кислоти (конц.), магнію хлорид (0,5н), амонію гідроксид (2н), амонію хлорид (0,5н), амонію молібдат або молібденова рідина, азотна кислота (конц.), кальцію хлорид (0,5н).

**Якісні реакції аніонів SO42-, SO32-, PO43-, CO32-, C2O42-, S2O32-, SiO32-, B4O72-**

**Реакції сульфат-іонів SO42-**

**1. Реакцiя з груповим реактивом BaCI2.** Барiй хлорид осаджує з розбавлених розчинiв сульфатiв бiлий осад барiй сульфату, не розчинний у кислотах і лугах:

Ba2+ + SO42- = BaSO4↓

*B и к о* *н а н н я*. До 2 – 4 крапель натрiй сульфату добавляють 2-3 краплi розчину барiй хлориду. Спостерiгають випадання бiлого осаду.

**2. Реакцiя з плюмбум (lI) нiтратом або ацетатом**. Розчиннi солi Плюмбуму (ІІ) осаджують з розчинiв сульфатiв бiлий осад плюмбум(ІІ) сульфату:

Pb2+ + S042- = PbS04↓

Осад не розчинний у нітратній кислоті і важкорозчинний при нагріванні у розчинах лугів.

*В и к о н а н н я.* До 2 –3 крапель розчну натрій сульфату добавляють 2– 3 краплі розчину плюмбум (ІІ) нітрату. Спостерігають утворення білого осаду.

**Реакції сульфіт-іонів SO32-**

**1. Реакцiя з груповим реактивом BaCl2.** Барій хлорид осаджує з нейтральних розчинів сульфітів білий осад барій сульфіту:

Ba2+ + SO32- = BaSO3↓.

Осад розчиняється в розбавленій хлорідній та нітратній кислотах.

*В u к о н а н н я* До 4 крапель натрій сульфіту добавляють 4 краплі розчину барiй хлориду. Спостерігають випадення білого осаду і розчинення його в кислотах. Якщо осад не повністю розчиняється в кислотах, то це пояснюється навністю в осаді барій сульфату, оскільки сульфіт часто буває забруднений домiшками сульфату.

**2. Реакцiя з аргентум нітратом AgNO3.** Аргентум нітрат осаджує з нейтральних розчинів сульфітів білий кристалічний осад аргентум сульфіту:

SO32- + 2Ag+ = Ag2SO3↓.

Осад розчиняється в розбавленій нітратній кислоті і розчині амоніаку. У надлишку розчину сульфіту лужного металу осад також розчиняється за рахунок утворення комплексної сполуки.

*В и к о н а н н я.* До 5 крапель розчину натрій сульфіту добавляють 6 крапель розчину аргентум нітрату. Розчин з осадом ділять на три частини і спостерігають розчинення осаду в розбавленій нітратній кислоті, розчині амоніаку і надлишку натрій сульфіту.

**3. Реакцiя з розчином ioду I2**. Внаслідок окиснення сульфіт-іонів SO32- вiдбувається знебарвлення розчину:

SO32- + I2 + H2O = 2I- + SO42- + 2H+.

Реакцію з розчинами сульфітів потрібно проводити в слабко кислотному середовищі, оскільки в лужному середовищі йод знебарвлюється і без сульфіт-іонів:

I2 + 2OH- = IO- + I- + H2O.

Реакцiя дуже чутлива.

*В u к о н а н н я.* До 3 крапель водного розчину йоду добавляють 1 краплю розбавленої хлоридної кислоти і по одній краплі розчину натрій сульфіту. Спостерiгають поступове знебарвлення розчину йоду.

**4. Реактив перманганат калію.** Обезбарвлення перманганату калію в кислому середовищі.

*В и к о н а н н я.* Наливають в пробірку 4-5 капель сульфіту натрію, 5 капель сірчаної кислоти і 2-3 краплі розчину перманганату калію. Складіть рівняння реакцій.

**Реакції фосфат-iонiв PO43-**

Фосфат-іон є аніоном ортофосфорної кислоти H3PO4. У воді розчинні солі лужних металів, амонію і Ca(H2PO4)2. Решту солей не розчинні у воді, але розчинні в мінеральних кислотах, а також в оцтовій кислоті.

**1. Реакцiя з груповим реактивом BaCI2** Барiй хлорид осаджує з нейтральних розчинiв фосфатiв бiлий осад барiй гiдрогенфосфату:

Ва2+ + НРО42- = ВаНРО4↓

Осад розчиняється в мiнеральних, кpiм H2S04, та ацетатнiй кислотах. У лужних розчинах утворюються середнi солi (фосфати):

3Ва2+ + 2РО4З- = Ваз(РО4)2↓

Осад розчиняється в мiнеральних та ацетатнiй кислотах.

*В и к о н а н н я*. До 4 крапель розчину натрiй фосфату добавляють 4 краплi барiй хлориду. Перевiряють розчиннiсть осаду в кислотах.

**2. Реакцiя з магнезiальною сумiшшю.** Магнезiальна сумiш (водний розчин aмoнiaку, амонiй хлориду та магнiй хлориду) видiляє навiть з дуже розбавлених розчинiв фосфатiв бiлий кристалiчний осад магнiй - амонiй фосфату:

НРО42-+ Mg2+ + NH40H = MgNH4P04↓ + Н2О.

Осад легко розчиняється у мiнеральних кислотах. Ця реакцiя характерна для фосфат-iонiв i застосовується для виявлення фосфатiв у сечi.

*В и к о н а н н я*. До 3 крапель розчину магнiй хлориду добавляють 2 краплi 2 *М* розчину aмонiaку, 4 краплi розчину амонiй хлориду i 2 краплi розчину натрiй гiдрогенфосфату. Спостерiгають випадання бiлого осаду. Перевiряють розчинення утвореного осаду в кислотах.

**3. Реакцiя з аргентум нiтратом** АgNОз. Аргентум нiтpaт утворює з фосфат-iонами жовтий осад аргентум фосфату:

НРО42- + 3Ag+ = Аg3РО4↓ + Н+;

РО4З- + 3Ag+ = АgзРО4↓.

Осад легко розчиняється в нiтратнiй кислотi та розчинi aмoнiaку. Повне осадження можливе тiльки в нейтральному або слабколужному середовищi.

*В и к о н а н н я*. До 4 крапель розчину натрiй гiдрогенфосфату або натрiй фосфату добавляють 4 краплi розчину аргентум Hiтpaтy. Спостерiгають випадання жовтого осаду i розчинення його в НNОз i NH40H.

**4. Реакцiя з молiбденовою рiдиною.** Молiбденова рiдина (розчин амонiй молiбдату (NН4)2Mo04 i амонiй нiтpaту NН4NОз в нiтратнiй кислотi) осаджує фосфат-iони у виглядi жовтого кристалiчного осаду амонiй фосформолiбдату:

НРО42- + 3NH4+ 12МоО42- + 23Н+ = (NН4)ЗН4[Р(Мо2О7)6]↓ + 10Н2О,

або в молекулярному виглядi:

Na2HP04 + 12(NH4)2Mo04 + 23НNОз = (NH4)ЗН4[Р(Мо2О7)6]↓ + 2NаNОз + 21NН4NОз+ 10Н2О.

Осад розчиняється в aмонiaку i розчинах лугiв. Kpiм того, вiн розчиняється в надлишку фосфату лужного металу, тому реактив потрiбно брати в надлишку. Реакцiя дуже чутлива i характерна для фосфат-iонiв, застосовується для виявлення фосфатiв. Йони S0з2- та iншi вiдновники перешкоджають реакцiї.

*В и к* о н *а н н я*. До 1-2 крапель розчину фосфату добавляють 8-10 крапель молiбденової рiдини i сумiш трохи пiдiгрiвають (до 40-60оС). Випадання через деякий час жовтого осаду свiдчить про наявнiсть фосфатіонів РО43-

**Реакціі карбонат-iонiв СОз2-**

**1. Реакцiя з груповим реактивом BaCI2** Карбонат-iони СОз2- осаджуються з розчинiв карбонатiв барiй хлоридом. Утворюється бiлий осад барiй карбонату, розчинний у розбавлених мiнеральних та ацетатнiй кислотах. Реакцiя розчинення ВаСОз в кислотах вiдбувається з видiленням газу, що також е її характерною ознакою:

Ва2+ + СО32- = ВаСО3↓;

ВаСОз + 2Н+ = Ва2+ + С02↑ + Н2О.

*В и к о н а н н я*. До 5 крапель розчину натрiй карбонату добавляють 2-3 краплi розчину барiй хлориду i спостерiгають розчинення осаду в кислотах з одночасним видiленням бульбашок газу.

**2. Реакцiя з кислотами.** Мiнеральнi кислоти, а також ацетатна кислота видiляють iз солей карбонатної кислоти вуглекислий газ:

СОз2- + 2Н+= С02 ↑ + Н2О.

Видiлення карбон (IV) оксиду легко пiдтвердити за допомогою газовiдвiдної трубки, зануреної у вапняну воду Са(ОН)2. Випадає бiлий осад кальцiй карбонату СаСОз. Проведенню реакцiї перешкоджають сульфiт-iони S032-, оскiльки при дiї кислот може утворюватися сульфуру (IV) оксид, який при взаємодiї з Са(ОН)2 утворює бiлий осад кальцiй сульфiту СаS0з. Тому перед виявленням карбонат-iонiв доцiльно окиснити йони SO32- до йонiв SO42*-,* додаючи гiдроген пероксид Н2О2:

SO32-+ Н2О2 = S042- + Н2О.

*В и к о* *н а н н я*. До 10 крапель розчину натрiй карбонату добавляють 10 крапель 2 *М* розчину хлоридної кислоти. Спостерiгають бурхливе видiлення газу. Для дослiдження цього газу у верхню частину пробiрки вставляють корок з трубкою, в якiй мiститься 2 - 3 краплi вапняної води. Спостерiгають її помутніння.

**3. Реакцiя з аргентум нiтpaтoм АgNОз.** Аргентум нiтpaт осаджує карбонат-iони з розчинiв у виглядi бiлого осаду аргентум карбонату:

CO32- + 2Ag+ = Аg2СОз ↓.

Осад легко розчиняється в нiтратнiй кислотi з одночасним видiленням карбон (IV) оксиду, а також у розчинi aмoнiaку.

*В и к о н а н н* я. До 5 крапель розчину натрiй карбонату добавляють 5 крапель розчину аргентум нітpaту. Отриманий осад роздiляють у двi пробiрки i випробовують на розчинення в розбавленiй нiтратнiй кислотi та розчинi амоніаку.

**4. Реактив вапняна або баритова вода.** Виділення CO2 можна виявити по помутнінню вапняної води ( або баритової води).

*В и к о н а н н я.* В пробірку поміщають 5-8 капель розчину карбонату натрію і додають такий же об’єм 2н хлороводневої кислоти. В пробірку вставляють піпетку з 2-3 каплями вапняної води. Спостерігають помутніння вапняної води в піпетці. Складіть рівняння реакцій.

**Реакції оксалат-iонiв С2О42-**

**1. Реакцiя з груповим реактивом BaCI2** Барiй хлорид з аніонами С2О42- утворює білий осад барій оксалату:

Ва2+ + С2О42- = ВаС2О4↓.

Осад розчиняється в хлориднiй та нiтратнiй кислотах, а в ацетатнiй - лише при нaгpівaнні.

*В и к* о *н а н н* я. У пробiрку вносять 5 крапель розчину оксалату i стiльки ж реактиву. Отриманий бiлий осад роздiляють у двi пробiрки i перевiряють розчинність осаду в кислотах.

**2. Реакцiя з кальцiй хлоридом CaCI2** Кальцiй хлорид утворює з оксалат-iонами бiлий дрiбнокристалiчний осад, який розчиняється в мiнеральних кислотах i не розчиняється в ацетатнiй кислотi:

Са2+ + С2О42- = СаС2О4↓.

*В и к* о *н а н н* я. До 3 - 4 крапель розчину амонiй оксалату добавляють 4 краплi реактиву. Спостерiгають випадання бiлого осаду i розчинення його в хлориднiй кислотi.

**3. Реакцiя з калiй перманганатом КМпО4.** При нaгpiвaннi калiй перманганату з амонiй чи калiй оксалатом або оксалатною кислотою в середовищi сульфатної кислоти спостерiгається знебарвлення розчину внаслiдок вiдновлення йонiв Mn04- до Mn2+:

5C2042- + 2Mn04- + 16Н+ = 2Mn2+ + 10C02↑ + 8Н2О.

Цю реакцiю використовують у кiлькiсному аналізі.

*В и к* о *н а н н* я. До 4 крапель розчину амонiй, калiй оксалату або оксалатної кислоти добавляють 5 крапель сульфатної кислоти i сумiш нагрiвають до 70-80о С. До отриманого гарячого розчину добавляють краплями розчин калiй перманганату i спостерiгають його знебарвлення.

**Характерні реакції аніонів SiO32-**

**1. Реакція з хлоридом барію BaCl2.** Розчин BaCl2 з SiO32- утворює білий осад BaSiO3, який розкладається кислотами з утворенням драглистого осаду суміші кремнієвих кислот.

**2. Реакція з солями амонію**. Сіль амонію (NH4Cl) виділяє із розчинів кремнієву кислоту повніше, ніж кислоти, так як іони амонію сприяють коагуляції кремнієвої кислоти, зміщуючи рівновагу гідролізу в сторону її утворення.

*В и к о н а н н я.* До 4-5 капель розчину силікату додають 4-5 капель води, кидають в пробірку 2-3 кристалики хлориду амонію та нагрівають.

**3. Реакція з розведеними кислотами.** Розведені кислоти при повільному додаванні до розчину силікату натрію виділяють білий драглистий осад (гель) кремнієвої кислоти.

Складіть рівняння вище вказаних реакцій.

**Характерні реакції аніонів S2O32-**

Тіосульфати важких металів гідролізують з виділенням важкорозчинних

сульфідів і утворенням сірчаної кислоти:

HgS2O3 + H2O → H2SO4 + HgS

**1. Реакція з реактивом барію хлорид BaCl2.** Хлорид барію виділяє із розчинів тіосульфатів білий осад тіосульфату барію.

**2. Реакція з реактивом нітрат срібла AgNO3.** При додаванні розчину нітрату срібла до розчину Na2S2O3 виділяється білий осад Ag2S2O3 , який в невдовзі жовтіє, буріє, і нарешті стає чорним внаслідок утворення Ag2S. Складіть рівняння вищевказаних реакцій.

**3. Реакція з розчинами кислот.** При дії розведених кислот на тіосульфати виділяється сірка у вільному стані і розчин мутніє.

S2O32- + 2H+ → SO2 + S + H2O

**Характерні реакції аніонів B4O7 2- і BO2-**

Для проведення реакцій використовують розчин тетраборату натрію Na2B4O7·10 H2O (бура).

1. **Реакція з хлоридом барію.** Хлорид барію утворює з бурою білий осад метаборату барію Ba(BO2)2 розчинний в кислотах:

Na2B4O7 + BaCl2 + 3 H2O → Ba(BO2)2↓ + 2H3BO3 +2 NaCl

1. **Реакція з забарвленням полум’я.**

*В и к о н а н н я.* Розчин бури (5-6 капель) випарюють в тиглі насухо, після чого приливають 2-3 краплі концентрованої сірчаної кислоти, 5-6 капель спирту, перемішують і запалюють. Полум’я спирту забарвлюється в зелений колір:

H3BO3 + 3C2H5OH → B(OC2H5)3 + 3 H2O

**Контрольні запитання та завдання**

1. Для чого використовують груповi реактиви пiд час аналiзу aнioнiв?
2. Наведiть склад першої аналiтичної групи aнioнiв.
3. Який aнioн першої групи утворює з кaтioнoм Барiю сiль, не розчинну в кислотах?
4. Чому недоцiльно розчиняти осади солей Барiю aнioнiв першої групи в сульфатнiй кислотi?
5. Якi анiони першої аналiтичної групи утворюють солi Аргентуму, мало розчинні у водi, зате легко розчиннi в нiтратнiй кислотi?
6. У чому розчиняється осад плюмбум (П) сульфату?
7. Яка реакцiя найхарактернiша для фосфат-iонiв?
8. Яку реакцiю використовують для виявлення фосфатiв?
9. Як можна пояснити розчиннiсть аргентум ортофосфату в розчинi амніаку?
10. Якими реакцiями можна виявити карбонат-iони?
11. Чим можна пояснити розчиннiсть аргентум карбонату в нiтратнiй кислоті і нерозчиннiсть його в хлориднiй та сульфатнiй кислотах?
12. Чому йони S032- перешкоджають виявленню йонiв С032- кислотами? Як позбутись у такому разi йонiв S0з2-?
13. Чому розчин йоду пiд час взаємодiї з сульфiт-iонами знебарвлюється?
14. При дiї AgN03 на розчин, що мiстить один з aнioнiв першої групи, утворюється жовтий осад. Який aнioн був у розчинi?
15. При дiї BaC12 на дослiджуваний розчин, що мiстить анiони першої групи, випав бiлий осад, розчинний у хлориднiй кислотi з видiленням газу. Чи можна стверджувати, що це карбонат-iони?
16. Яка реакцiя найбiльш характерна для оксалат-iонiв?

**Друга аналітична група аніонів**

**Загальна характеристика групи**

До другої аналiтичної групи належать анiони, що утворюють з йонами Аргентуму Ag+ солi, якi не розчиняються у водi й нiтратнiй кислотi. Реактивом є аргентум нiтpaт у середовищi нiтpaтної кислоти.

**Прилади та реактиви**: бензол.

**Розчини**: натрію хлорид (0,5н) або калію хлорид (0,5н), срібла нітрат (0,1н) , амонію гідроксид (2н) ,хлоридна кислота (2н), азотна кислота (2н) , амонію карбонат(12 %) , калію бромід (0,5н) або натрію бромід (0,5н), свинцю нітрат (0,5н) або свинцю ацетат (0,5н), сірчаної кислоти (2н, конц.) , хлорної води , калію йодиду (0,5н) , натрію сульфіду, натрію нітропрусиду, калій перманганату (0,5н), натрій тіосульфату (0,5н), купрум (ІІ) сульфату (0,5н), кадмій хлориду (0,5н).

**Якісні реакції катіонів** **CI- , Вг - , І -, S 2-**

**Реакції хлорид-iонiв CI –**

**1. Реакцiя з груповим реактивом АgNОз**. Аргентум нiтpaт АgNОз за наявностi нiтpaтнoї кислоти осаджує з розчинiв хлоридiв бiлий осад AgCl:

Ag+ + CI- = AgCl↓.

Цей бiлий сироподiбний осад добре розчиняється в розчинi aмoнiaку, утворюючи комплексну сполуку:

AgCl(T) + 2NH40H = [Аg(NНз)2]Сl + 2Н2О.

При добавляннi до утвореного дiамiнаргентум хлориду концентрованої нiтpaтнoї кислоти осад видiляється знову :

[Аg(NНз)2]Cl + 2НNОз =2NН4NОз +AgCl↓

Осад аргентум хлориду AgCl легко розчиняється в амонiй карбонатi (NН4)2СОЗ на вiдмiну вiд аргентум бромiду i йодиду AgBr i AgI.

AgCl + (NH4)2CO3 → [Ag(NH3)2 ]Cl + CO2 + H2O

*В u к о н а н н я*. До 2 крапель розчину натрiй хлориду добавляють 2 краплi розчину аргентум нiтpaту. До утвореного бiлого осаду добавляють концентрований розчин aмoнiaку до повного розчинення осаду. Отриманий розчин пiдкислюють концентрованою нітратною кислотою і спостерігають випадання бiлого осаду.

**2. Реакцiя з сильними окисниками**. Сильнi окисники (МnО2, КМпО4, РЬО2) окиснюють хлорид-iони в кислотному середовищi до вiльного хлору:

10Cl- + 2МпО4- + 16Н+ = 5C12 + 2Мп2++ 8Н2О.

Видiлення вiльного хлору CI2 легко виявити за запахом та за посинiнням йод-крохмального папiрця, до складу якого входять KI i крохмаль. При дiї хлору йодид-iони І- окиснюються до вiльного йоду І2 i папiрець синiє:

C12 + 2KI = І2 + 2КСl*.*

Анiони І - i Вг - перешкоджають проведенню цiєї реакцiї. Для виявлення хлорид-iонiв за наявностi aнioнiв Br - i І - можна використати реакцiю з АgNОз, випробовуючи розчиннiсть AgCl в амонiй карбонатi (NН4)2СОЗ

*В и к о н а н н я*. До сумiшi, що мiстить 4-5 крапель калiй хлориду i 2--3 краплi розбавленої сульфатної кислоти, добавляють кiлька крапель розчину КМnО4. Реакцiйну сумiш нагрiвають i спостерiгають знебарвлення розчину.

**3. Реакція з солями свинцю Pb(NO3)2 або Pb(CH3COO)2 .** Солі свинцю утворюють з аніонами Cl- білий осад, розчинний в гарячій воді. Складіть рівняння реакції. Що відбудеться при охолодженні розчину?

**Реакції бромiд-iонiв Br -**

Іони Br- утворюють нерозчинні у воді солі AgBr, PbBr2, Hg2Br2.

**1. Реакцiя з груповим реактивом АgNОз**. Аргентум нiтpaт АgNОз за наявностi нiтpaтнoї кислоти осаджує з розчинiв бромiдiв жовтувато-бiлий осад AgBr:

Ag + + Вг - = AgBr↓

Осад важко розчиняється у aмoнiaку, нерозчинний в (NH4)2CO3 (на відміну від AgCl), але добре розчиняється в розчинi натрiй тiосульфату Nа2S20з:

AgBr(T)+ 2Nа2S2Оз = Nа 3[Аg(S20з)2 + NaBr.

*В u к о н а н н я*. До 4 крапель натрiй бромiду добавляють стiльки ж аргентум нiтpaту. Розчин з осадом дiлять на двi частини i до однiєї добавляють розчин натрiй тiосульфату, а до другої - концентрований розчин aмoнiaку i порiвнюють розчинення осаду AgBr в обох пробiрках.

**2. Реакцiя з хлорною водою.** Хлорна вода окиснює йони Вг - в кислотному середовищi до вiльного брому Вr2 :

C12 + 2Вг - = Вr2 + 2Cl -.

Вiльний бром легко екстрагується органiчним розчинником (карбон тетрахлоридом, хлороформом, бензолом тощо), забарвлюючи його в оранжевий колiр. При дiї надлишку хлорної води розчин набуває жовтого забарвлення внаслiдок утворення бром хлориду BrCl.

*В и к о н*  *а н н я.*. До 3-4 крапель натрiй бромiду добавляють 2-3 краплi розчину сульфатної кислоти, 0,5 мл органiчного розчинника i 2-3 краплi хлорної води. Пробiрку енергiйно струшують i спостерiгають забарвлення шару органiчного розчинника в жовтий колiр.

**3. Реакція з сульфатною кислотою Н2SO4.** Концентрована сірчана кислота окислює Br- до вільного брому, що помічаємо по бурому забарвленню розчину, або виділенню сірчистого газу. Складіть рівняння реакцій.

**Реакції йодид-iонiв І –**

**1. Реакцiя з груповим реактивом АgNОз.** Аргентум нiтpaт АgNОз за наявностi нiтpaтнoї кислоти осаджує з розчинiв йодидiв свiтло-жовтий осад AgІ:

Ag+ + І - = AgІ↓.

Цей осад не розчиняється в aмoнiaку, а також в (NH4)2CO3 (на відміну від AgCl), важко розчиняється в розчинi натрiй тiосульфату.

*В и к о н* *а н н я* . До 2 крапель калiй йодиду добавляють стiльки ж аргентум нiтpaту. Спостерiгають випадання свiтло-жовтого осаду i перевiряють розчинення його в розчинi натрiй тiосульфату.

**2. Реакцiя з хлорною (бромною) водою.** Хлорна (бромна) вода окиснює йони І - в кислотному середовищi до вiльного йоду І2:

C12 + 2І - = І2 + 2Cl -;

Вr2 + 2І - = І2 + 2Вr*.*

Йод забарвлює крохмаль у синiй колiр, а органiчнi розчинники - у червонo-фiолетовий. При надлишку хлорної води червоно-фiолетове забарвлення зникає внаслiдок утворення йодатної кислоти НІ0з. Анiони S2- i S032- (сильнi вiдновники) перешкоджають проведенню реакцiї.

За допомогою хлорної води можна виявити анiони Вг - i І – у сумiшi. Якщо до сумiшi невеликими порцiями добавляти хлорну воду, то спочатку вiдбувається окиснення І - до вiльного йоду i шар органiчного розчинника забарвлюється в червоно-фiолетовий колiр. При подальшому добавляннi хлорної води вiдбувається окиснення І2 до йодатної кислоти НІ0з i забарвлення зникає:



За наявностi aнioнiв Br - при добавляннi хлорної води шар органiчного розчинника забарвиться в оранжевий колiр, а при надлишку хлорної води - у жовтий внаслiдок утворення бром хлориду BrCl.

*В u к* о *н а н н я*. До 1-2 крапель розчину калiй йодиду добавляють 2-3 краплi розчину H2S04, 0,5 мл органiчного розчинника i краплями додають хлорну (або бромну) воду, постiйно помiшуючи вмiст пробiрки паличкою. Шар органiчного розчинника забарвлюється в червоно-фiолетовий колір.

**3. Реакцiя з плюмбум (П) пiтратом або ацетатом.** Плюмбум (П) нiтpaт або ацетат осаджує з розчинiв йодидiв плюмбум (П) йодид - осад яскраво-жовтого кольору, який розчиняється в гарячiй водi i знову видiляється при охолодженнi у виглядi золотистих кристалiв

2І - + Pb2+ = PbI2↓

*В u к* о *н а н н* я. До 3 крапель розчину калiй йодиду добавляють 2-3 краплi розчину солi Плюмбуму (П). До утвореного жовтого осаду добавляють 1 мл води, 2-3 краплi ацетатної кислоти i нагрiвають сумiш на водянiй банi до повного розчинення осаду. Осад охолоджують i спостерiгають утворення золотистих кристалiв солi РbI2.

**Реакції сульфiд-iонiв S2-**

**1. Реакцiя з груповим реактивом АgNОз.** Аргентум нiтpaт АgNОз за наявностi нітратної кислоти осаджує з розчинiв сульфiдiв чорний осад Ag2S:

2Ag+ + S2- = Ag2S↓

Осад не розчиняється в aмoнiaку, але розчиняється в нiтратнiй кислотi при кип'ятiннi:

3Ag2S +8НNОз = 3S↓ +2NO↑ + 6АgNОз + 4Н2О.

*В и к* о *н а н н я*. До 2 крапель натрiй сульфiду добавляють стiльки ж аргентум нітpaту. Спостерiгають випадання чорного осаду i перевiряють розчинення його в розчинi натрiй тiосульфату.

**2. Реакцiя з кислотами.** Кислоти, наприклад розбавленi H2S04 i HCl, утворюють iз сульфiдами газоподiбний сiрководень H2S:

S2- + 2Н+ =H2S↑

Видiлення H2S можна виявити за характерним запахом тухлих яєць. Фільтрувальний папірець, змоченний розчином плюмбум (ІІ) ацетату Pb(CHЗСОО)2 за наявностi дигiдрогенсульфiду чорнiє внаслiдок утворення плюмбум (П) сульфiду:



*В u к* о н *а н н я*. Реакцiю виконують у витяжнiй шафi, оскiльки дигiдрогенсульфiд дуже отруйний. У тигель вмiщують кiлька крапель розчину сульфiду i добавляють кiлька крапель розбавленої H2S04 або HCl. Зверху кладуть предметне скло з фiльтрувальним папером, змоченим розчином солi Плюмбуму (П). Спостерiгають почорнiння папiрця.

**3. Реакцiя з солями Кадмiю.** Розчиннi солi Кадмiю утворюють iз сульфiдами яскраво-жовтий осад кадмiй сульфiду :

S2- + Cd2+ = CdS↓

Якщо на осад подiяти розчином CuS04, Biн почорнiє внаслiдок утворення CuS:

CdS + CuS04 = CdS04 + CuS↓

*В u к* о н *а н* н я. До 3 крапель розчину натрiй сульфiду добавляють 3 краплi розчину солi Кадмiю. Сумiш центрифугують i центрифугат зливають. До осаду добавляють 2-3 краплi розчину купрум (П) сульфату. Спостерiгають змiну яскраво-жовтого забарвлення осаду на чорне.

**4.Реакція з солями свинцю**. Солі свинцю з аніоном S2- утворюють осад PbS темно-коричневого кольору, нерозчинний в розбавлених кислотах.

**5. Реакція з нітропрусидом натрію.** Нітропрусид натрію Na2[Fe(CN)5NO] в лужному середовищі з S2- утворює фіолетове забарвлення. До 3-4 капель розчину Na2S додають 2-3 краплі нітропрусиду натрію і 2-3 краплі розчину NaOH. Напишіть рівняння реакцій.

**Контрольнi запитання та завдання**

1. Якi анiони вiдносять до другої аналiтичної групи?
2. Який груповий реактив на другу групу aнioнiв?
3. Охарактеризуйте солi Аргентуму aнioнiв другої групи за зовнiшнiм виглядом та розчиннiстю в нiтратнiй кислотi, aмoнiaку, натрiй тiосульфатi, амонiй кap6oнaтi.
4. Як довести, що бiлий осад, отриманий пiсля добавляння до дослiджуваного розчину АgNОз, є осадом AgCl?
5. За допомогою якого окисника можна виявити хлорид-iони в дослiджуваному розчинi? Складiть рiвняння i електронну схему реакцiй окиснення хлорид-iонiв манган (IV) оксидом, калiй перманганатом та плюмбум (IV) оксидом.
6. Яка найхарактернiша реакцiя для бромiд-iонiв?
7. Як виявити наявнiсть йодид-iонiв?
8. Чому при дiї хлорної води на розчин, що мiстить сумiш йонiв Вr - та І-, спочатку виявляють анiони I-, а потiм Br - ?
9. Чому для виявлення йодид-iонiв можна використати i хлорну, i бромну воду?
10. Чому наявнiсть сильних вiдновникiв перешкоджає виявленню aнioнiв I- за допомогою хлорної води?
11. Пiсля дй на дослiджуваний розчин хлорної води шар хлороформу забарвився в червоно-фiолетовий колiр. Про наявнiсть яких aнioнiв це свiдчить?
12. Про наявнiсть яких aнioнiв у розчинi свiдчить випадання чорного осаду при дiї аргентум нiтpaту?
13. У якому peaгeнтi можна розчинити чорний осад Ag2S?
14. Яка найхарактернiша реакцiя на сульфiд-iони?
15. При дiї АgNОз на дослiджуваний розчин випадає свiтло-жовтий осад, який не розчиняється в розбавленiй НNОз. Як дослiдити, якi анiони є в розчинi?
16. Якими реакцiями можна виявити Cl-, Br-, I-, S2- за їх одночасної наявностi?

**Третя аналітична група аніонів**

**Загальна характеристика групи**

До третьої аналiтичної групи вiдносять анiони оксигеновмiсних кислот нiтритної й нiтpaтнoї (N02-, NОз-), ацетатної (СНзСОО-). Солi Барiю i Аргентуму цих кислот розчиннi у водi. Групового реактиву для цiєї групи aнioнiв нeмaє.

**Прилади та реактиви:** крохмаль, дифеніламін, заліза (ІІ) сульфат.

**Розчини:** натрію або калію нітрат (0,5н) ,оцтова кислота (2н) , сірчаної кислоти (0,5н та 2н, конц.), калію йодиду (0,5н), натрію ацетат (0,5н), заліза (ІІІ) хлорид (0,5н), калію перманганат (0,5н), натрію або калію нітрит (0,5н), реактив Грісса.

**Якісні реакції аніонів NO2 - , NO3 - , CH3COO -**

**Реакції нiтрит-iонiв N02 –**

**1. Реакцiя з кислотами.** Розбавлена сульфатна кислота за звичайних умов розкладає вci нiтрити на холодi з видiленням бурого газу Hiтporeн (IV) оксиду:

NaN02 + H2S04 = NaHS04 + НN02;

2НN02 = NO ↑ + N02 ↑ + Н2О;

Безбарвний Бурий

2NO + 02 = 2N02 ↑.

(На повiтрi)

Концентрована сульфатна кислота реагує енергiйнiше.

*В u к о* *н а н н я*. До 3 крапель розчину натрiй нiтриту добавляють 4 краплi розбавленої сульфатної кислоти. Бурий газ, що видiляється, зручно спостерiгати на фонi бiлого паперу.

**2. Реакцiя з калiй йодидом.** Калiй йодид КІ у кислотному середовищi окиснюється нiтритами до вiльного йоду:

2N02 - +2І - + 4Н + = І2 + 2NO ↑ + 2Н2О.

Йод, що видiляеться, забарвлює крохмаль у синiй колiр.

*В u к о* *н а н н я*. На йод-крохмальний папiрець наносять краплю розчину натрiй нiтриту i краплю розчину сульфатної кислоти. Спостерiгають за утворенням синьої плями. У разi вiдсутностi йод-крохмального папiрця реакцiю виконують так: на фiльтрувальний папiр, просочений крохмалем, наносять краплю розчину натрiй нiтриту, краплю сульфатної кислоти та краплю калiй йодиду. Спостерiгають за утворенням синьої плями.

**3. Реакція з калiй перманганатом.** Калiй перманганат KMn04 у кислотному середовищі окиснює нітрит -іони до нітрaт-іонів:

5N02- + 2Mn04- + 6Н + = 5NОз- + 2Mn2+ + 3Н2О.

*В и к* о *н а н н я.* До 1 - 2 крапель розчину калiй перманганату добавляють 2-3 краплi розчину сульфатної кислоти, нагрiвають до появи пари i добавляють краплями розчин натрiй нiтриту. Малинове забарвлення перманганатiонів Mn04 - зникає.

**4. Реакцiя з реактивом Гpicca (сумiш сульфанiлової кислоти i α-нафтиламiну).** За допомогою реактиву Грiсса виявляють малi кiлькостi нiтритiв за утворенням азосполуки червоного кольору. Якщо ж у дослiджуваному розчинi мiститься значна кiлькiсть нiтритiв, утворюється червоний осад.

Реакцiя дуже чутлива i застосовується для виявлення нiтритiв у питнiй воді.

*В и к о н а н н я.* У пробiрку вмiщують 3 краплi дистильованої води, добавляють 1 краплю натрiй нiтриту i 1-2 краплi реактиву Грiсса.

Спостерiгають появу осаду червоного забарвлення.

**4. Реакцiя з ферум (П) сульфатом.** Ферум (П) сульфат FeS04 вiдновлює нiтрити в кислотному середовищi до нітроген (П) оксиду NO:

2NaN02 + 2FeS04 + 2H2S04 = Fе2(SО4)З + 2NO ↑ + Na2S04 + 2Н2О.

Нітроген (П) оксид утворює з FeSO4 комплексну сполуку бурого кольору:

FeS04 + NO + 5Н2О = [Fe(H20)5NO]S04

*В u к о н а н н я.* 2 краплi свiжовиготовленого розчину FeS04 пiдкислюють 1 краплею розбавленої сульфатної кислоти, а потiм обережно, по cтiнкax пробiрки, приливають розчин натрiй нiтриту так, щоб рiдини не змiшувались. На межi подiлу рiдин з' явиться буре забарвлення.

**Реакції нiтpaт-iонiв NОз-**

**1. Реакцiя з ферум (П) сульфатом.** Ферум (П) сульфат FeS04 вiдновлює нiтрат-iони до нітроген (П) оксиду NO. Реакцiя вiдбувається в середовищi концентрованої сульфатної кислоти:

2NаNОз + 6FeS04 + 4H2S04= 3Fе2(SО4)З +2NO↑ + Na2S04 + 4Н2О.

Нітроген (П) оксид утворює з FeS04 сполуку бурого кольору:

FeS04 + NO + 5Н2О = [Fe(H20)5NO]S04

Для виявлення нiтрит-iонiв розчином FeS04 добавляють розбавлену H2S04, а для виявлення нiтpaт-iонiв - концентровану H2S04. Якщо невiдомо, якi анiони - N02- чи NОз - - мiстяться в розчинi, потрiбно спочатку виконати реакцiю з розбавленою H2S04. Утворена сполука бурого кольору свiдчить про наявнiсть N02 -. Якщо ж така сполука не утворюється, тобто N02 - вiдсутнiй, слiд повторити реакцiю, але вже з концентрованою H2S04. Утворення бурого кiльця свiдчить про наявнiсть NОз -.

*В и к о н а н н я.* До 2 - 3 крапель свiжовиготовленого розчину FeS04 добавляють 2 краплi розчину натрiй нітpaту i охолоджують пробiрку пiд водою. Обережно, по стiнцi, добавляють 2 - 3 краплi концентрованої H2S04. На межi подiлу рiдин утворюється буре кiльце.

**2. Реакцiя з дифенiламiном.** Дифенiламiн (C6H5)2NH у сильнокислотному середовищi утворює з aнioном NОз - сполуку iнтенсивно-синього кольору. Виконанню реакцй перешкоджають анiони-окисники NO2 -.

*В и к о* *н а н н я*. На предметне скло наносять 3 - 4 краплi розчину дифенiлaмiну в концентрованiй сульфатнiй кислотi i добавляють 1 краплю розчину нiтpaту. Пiсля перемiшування спостерiгають появу iнтенсивно-синього забарвлення.

Запішіть рівняння реакції.

**Реакції аніонів CH3COO-**

**1.Реакція з хлоридом заліза (ІІІ).** Ацетат-іон з розчином FeCl3 утворює розчин кров’яного червоного кольору, при нагріванні якого в результаті гідролізу випадає червоно-бурий осад Fe(OH)2(CH3COO).

Цій реакції заважають аніони CO32-.

**2.Реакція з концентрованой сірчаной кислотою.** Концентрована сірчана кислота витісняє оцтову кислоту із її солей. До розчину ацетату натрію приливають декілька капель конц. H2SO4 та нагрівають. Оцтову кислоту виявляють за запахом. Складіть рівняння реакцій.

**Контрольнi запитання та завдання**

1. Якi анiони входять до третьої аналiтичної групи?
2. Чим третя аналiтична група aнioнiв вiдрiзняється вiд першої i другої?
3. Якими реакцiями можна вiдрiзнити йони N02 - вiд йонiв NОз -?
4. Яким реактивом можна виявити незначнi кiлькостi нiтрит-iонiв у розчинi?
5. Яку реакцiю використовують для виявлення нiтрит-iонiв у питнiй водi?
6. Якi умови необхiднi для виконання реакцiй з виявлення aнioнid NO2- реактивами: а)КI; б)KMn04?
7. За наявностi яких aнioнiв не можна виявити нiтрат-iони за допомогою дифенiламiнy?
8. Якими реакцiями можна виявити нiтрат-iони за наявностi нiтрит-iонiв?

**Аналіз суміші аніонів І-ІІІ груп**

**Прилади і реактиви:** всі прилади, реактиви і розчини, вказані в попередніх роботах по дослідженню та виявленню аніонів.

**Додатково:** універсальний індикаторний папір, крохмальний папір, пероксид водню (8%), сірчана кислота (4н).

Аніони в більшості випадків не заважають один одному при виявленні і їх аналіз ведуть частковим методом .

**Попередні дослідження**

1. Розчин досліджують на наявність аніонів І групи.

До 2-3 капель слабо лужного розчину (рН = 7-9) додають 2-3 краплі розчину BaCl2. Утворення білого осаду вказує на присутність аніонів І групи, Які відкривають частковими реакціями.

1. Досліджують розчин на наявність аніонів ІІ групи.

До 2-3 капель досліджуваного розчину додають 3-4 краплі HNO3 і 2-3 краплі AgNO3. Утворення осаду вказує на присутність аніонів ІІ групи. Визначення кожного з них проводять частковими реакціями.

3. Аніони ІІІ групи відкривають частковим методом.

4. За допомогою універсального індикаторного паперу визначають рН розчину. Якщо рН < 2, в розчині можуть бути присутні аніони: CO32-, SO32-, NO2-.

1. Досліджують розчин на наявність аніона – окисника NO2-.

До 5-6 капель досліджуваного розчину, підкисленого 2н розчином сірчаної кислоти, додають 2-3 краплі йодиду калію і декілька капель розчину крохмалю. При наявності аніону NO2- розчин забарвлюється в синій колір.

1. Досліджують розчин на наявність іонів-окисників.

До 5-6 капель досліджуваного розчину додають 2 краплі 1н розчину сірчаної кислоти, 2-3 краплі розведеного розчину перманганату калію. Якщо при цьому перманганат калію знебарвлюється, то в розчині можуть бути присутні аніони-відновники: SO32-, NO2-, J-, Br-, можливо , і Cl-.

7. Досліджують розчин на наявність аніонів летких та нестійких кислот.

До 3-4 капель досліджуваного розчину приливають 3 краплі 4 н розчину сірчаної кислоти і злегка струшують пробірку. Якщо виділення газу не спостерігається, то розчин злегка нагрівають. Виділення бульбашок газу вказує на можливість присутності аніонів СO32-, SO32-, S2-, NO2-.

За властивостями газів CO2, SO2, H2S, NO2 (запах, колір) роблять висновок про їх можливий склад. На основі попередніх досліджень роблять висновок про те, які аніони можуть знаходитись в розчині. Після цього приступають до їх виявлення.

**Виявлення окремих аніонів**

1. Сульфат-іон відкривають частковим методом із окремої проби розчину дією хлориду барію в підкисленому ( азотною або хлороводневою кислотою) середовищі.
2. Сульфіт-іон відкривають із окремої порції розчину розкладанням сірчаною кислотою( при нагріванні). Оксид сірки (IV) , який виділяється, пропускають через розчин перманганату калію. Якщо в розчині присутні аніони NO2-, S2-, то від них необхідно вивільнитись, так як вони заважають відкриттю аніона SO32-. До 4 капель досліджуваного розчину додають 4 краплі розчину хлориду барію. Одержаний осад відокремлюють, промивають водою і обробляють 2-3 каплями 2н розчину хлороводневої кислоти. Газ, що виділяється досліджують на наявність оксиду сірки (IV) .
3. Карбонат-іон відкривають із окремої порції розчину частковою реакцією. Якщо в розчині присутній аніон SO32-, то його попередньо необхідно окислити, так як він буде заважати виявленню аніона CO32-. Для цього до досліджуваного розчину додають 8% розчин перекису водню і нагрівають на водяній бані. Після цього досліджують розчин на наявність аніона CO32-.
4. Силікат-іон відкривають із окремої проби досліджуваного розчину шляхом обробітку його хлоридом амонію або хлороводневою кислотою.
5. Фосфат-іон відкривають із окремої проби розчину за допомогою магнезіальної суміші або молібденової рідини. Якщо в розчині присутні аніони другої групи та аніон SiO32-, то відкриття фосфат-іону проводять наступним чином. До 5-6 капель аналізованого розчину додають такий же об’єм хлориду барію. Осад відокремлюють, промивають і розчиняють в 2н хлороводневій кислоті. Одержаний розчин нейтралізують розчином аміаку до рН = 7-8, додають декілька кристаликів хлориду амонію та злегка нагрівають. Якщо з’являється осад полікремнієвої кислоти, його відфільтровують і відкривають фосфат-іон за допомогою магнезіальної суміші або молібденової рідини.
6. Сульфід-іон відкривають із окремої проби ацетатом свинцю або окисленням його до вільної сірки. Іони S2- можуть заважати відкриттю аніонів Cl-, Br-, J-. Тому рекомендується їх усунути. Для цього до 5-6 капель нейтрального або слаболужного розчину (рН = 7-9) додають розчин ZnSO4 і нагрівають. Сульфід цинку, який утворився, відокремлюють, а у фільтраті відкривають аніони Cl-, Br-, J-.
7. Хлорид-іон відкривають за допомогою нітрату срібла, якщо в досліджуваному розчині відсутні бромід-іони, то хлорид-іони визначають наступним чином. 5-6 капель досліджуваного розчину підкислюють такою ж кількістю 2н розчину азотної кислоти і додають 5-6 капель розчину AgNO3. Осад відокремлюють, промивають водою і додають до осаду 6-8 капель 12% розчину карбонату амонію. Осад відокремлюють, а у фільтраті відкривають аніон Cl- розчином броміду калію.
8. Бромід-іон відкривають реакцією окислення його хлорною водою до вільного брому в присутності бензолу. Якщо присутні аніони S2-, SO32-, то їх спочатку окислюють розчином перманганату калію в кислому середовищі. Для цього до 5-6 капель досліджуваного розчину додають 2 краплі 2н розчину сірчаної кислоти і додають по каплях при помішуванні розчин перманганату калію до блідо-малинового забарвлення. В одержаному розчині відкривають бромід-іон.
9. Йодид-іон відкривають окисленням його сірчаною кислотою. До 5 капель досліджуваного розчину додають 2 краплі концентрованої сірчаної кислоти. Вільний йод, який виділився, виявляють вологим крохмальним папірцем. При наявності в розчині іонів-відновників аналіз ведуть таким же чином, що і при відкритті бромід-іонів.
10. Нітрат-іон відкривають з дифеніламіном, якщо за попередніми дослідженнями в розчині відсутні аніони NO2-. Якщо ж розчин містить аніони NO2-, то їх слід попередньо видалити за допомогою хлориду амонію. До 4-5 капель розчину додають 5-6 капель розчину (або кілька кристаликів) хлориду амонію і обережно нагрівають. При цьому нітрит амонію, який утворюється, повністю руйнується з виділенням азоту.
11. Нітрит-іон відкривають із окремої проби дією мінеральних кислот (виділення бурого газу) або йодидом калію.
12. Ацетат-іон відкривають із окремих проб досліджуваного розчину дією концентрованої сірчаної кислоти або за допомогою розчину хлориду заліза (Ш).

**Контрольні запитання та завдання**

1. Яким чином класифікують аніони?
2. За допомогою яких реактивів визначають належність аніонів до певної аналітичної групи?
3. Чи має значення рН досліджуваного розчину в аналізі суміші аніонів?
4. Як можна виявити аніони Cl-, Br-, J- при їх сумісній присутності?
5. Які аніони летких сполук виявляють за виділенням газу?
6. Перелічіть аніони-окисники. Як їх можна виявити в досліджуваному розчині?
7. Перелічіть аніони-відновники. Як їх можна виявити в досліджуваному розчині?
8. Як позбуваються дії S2- іонів при відкритті аніонів ІІ групи?
9. Чи можна відкрити аніони NO3- в присутності аніонів NO2-?
10. Які аніони можуть бути присутніми в розчині з:

а) сильно-кислим середовищем?

б) лужним середовищем?

в) нейтральним середовищем?

1. Як виявляють фосфат-іони за наявності сульфіт- та сульфід-іонів?
2. Які іони заважають відкриттю аніона PO43- і як відкривають PO43- аніон в присутності цих іонів?
3. Складіть схему аналізу суміші аніонів, що містяться в розчині:

а) CO32- , PO43- ;

б) Cl - , Br - , I - ;

в) SO42- ; NO3 - , NO2 - ;

г) C2O42- , S2- , CO32- .

**Аналіз суміші катіонів і аніонів всіх груп**

Перевіряють рН середовища. Якщо середовище нейтральне та розчин не має осаду, то приступають до аналізу за пп.. 1-4, якщо розчин має осад, то аналізують за п.5. В тому випадку, якщо середовище кисле та розчин має осад, то аналізують за п.6.

1. Перш за все, звертають увагу на забарвлення розчину. За кольором розчину можна зробити попередній висновок про наявність або відсутність тих чи інших іонів, наприклад: Cu2+, Co2+, Ni2+, Fe2+, Cr3+, CrO42-, Cr2O72-.
2. Солі Cr3+ забарвлюють розчин у зелений колір, Fe2+ - у блідо-зелений, Fe3+ - у жовто-коричневий, Cu2+ - у блакитний, Со2+ - у яскраво-рожевий, Ni2+ - у яскраво-зелений.
3. Після цього визначають рН розчину. Лужна реакція середовища свідчить про присутність в розчині солей сильних основ і слабких кислот (Na2S, K2CO3, CH3COONa та ін.). Кисла реакція вказує на присутність в розчині кислих солей або солей сильних кислот і слабких основ. Нейтральна реакція вказує на те що в розчині можуть бути солі сильних кислот і слабких основ (CH3COONH4 та ін.).
4. Після цього приступають до відкриття катіонів та аніонів. Аналіз починають з виявлення катіонів. Із окремих проб розчину за допомогою групових реагентів визначають катіони яких аналітичних груп присутні в розчині.
5. Досліджують розчин на наявність катіонів І групи. До 3-4 капель розчину додають 2-3 краплі розчину карбонату натрію. Якщо осад не випадає, то в розчині присутні тільки катіони І групи.
6. Досліджують розчин на наявність катіонів ІІ групи. Якщо при дії карбонату натрію на досліджуваний розчин випадає осад, то беруть нову пробу цього розчину і додають 2-3 краплі 2 н розчину соляної кислоти. Поява осаду свідчить про наявність катіонів ІІ групи.
7. Досліджують розчин на наявність катіонів ІІІ групи. До 2-3 капель аналізованого розчину додають стільки ж 2 н розчину сірчаної кислоти і нагрівають. Випадання осаду вказує на присутність катіонів ІІІ групи.
8. Досліджують розчин на наявність катіонів IV групи. До 2-3 капель аналізованого розчину додають надлишок гідроксиду натрію (5-6 капель).Розчинення спочатку утвореного осаду свідчить про присутність катіонів IV групи.
9. Проводять дослідження розчину на наявність катіонів V групи. Якщо при дії надлишку розчину гідроксиду натрію осад не розчиняється, то це вказує на наявність катіонів V групи.
10. Проводять дослідження розчину на наявність катіонів VІ групи. Для цього діють на аналізований розчин надлишком розчину аміаку. Якщо при дії надлишку розчину гідроксиду амонію осад розчиняється, то це вказує на наявність катіонів VІ групи.
11. Після цього приступають до виявлення катіонів за окремими групами, за схемами аналізу суміші катіонів всіх шести груп.
12. Виявлення аніонів. Встановлення присутності тих чи інших катіонів в досліджуваному розчині значно полегшує виявлення аніонів. Користуючись таблицею розчинності, можна наперед передбачити наявність в досліджуваному розчині окремих аніонів. Наприклад, якщо вихідна суміш солей добре розчиняється у воді і в розчині відкритий катіон Ba2+, то цей розчин може містити аніони І групи (SO42- , SO32- , CO32-).
13. Якщо в аналізованій суміші відкритий катіон Ag+ і суміш розчиняється у воді, то в ній відсутні галогенід-іони. Присутність аніонів SO32- , CO32-, S2O32- , NO2- зазвичай встановлюють попутно з відкриттям катіонів з виділенням газів (SO2, CO2, NO2) при підкисленні аналізованого розчину, коли проводять випробування на катіони ІІ і ІІІ груп.
14. Зробивши попередні висновки, переходять до відкриття аніонів.
15. Так як аналізу аніонів заважають катіони ІІ-VІ груп, то їх відділяють кип’ятінням розчину з розчином карбонату натрію. При цьому аніони переходять в розчин у вигляді натрієвих солей, а катіони ІІ-VІ груп випадають в осад.
16. Приблизно 0,1 г розчину змішують в тиглі з 0,4 г карбонату натрію, приливають 50-60 капель води (якщо брали суху сіль, а не розчин) і кип’ятять 5 хвилин, додаючи воду замість тої, яка випаровується, після цього вміст тигля фільтрують. Отриманий розчин називають содовою витяжкою. В ньому відкривають аніони І-ІІІ груп, попередньо содову витяжку нейтралізують оцтовою кислотою для видалення надлишку карбонату натрію.
17. Досліджують одержаний розчин на наявність аніонів І групи. До 2-3 капель нейтрального або слабо лужного розчину додають 2 краплі розчину хлориду барію. Якщо осад випадає, то в розчині присутні аніони І групи.
18. Досліджують розчин на наявність аніонів ІІ групи.2 краплі розчину підкислюють 2 каплями 2 н розчину азотної кислоти і додають каплю нітрату срібла. Випадання осаду вказує на присутність аніонів ІІ групи.
19. Якщо при дослідженні на аніони І і ІІ груп осади не утворюються, то, можливо, присутні аніони ІІІ групи.
20. Оскільки іони CO32-  і CH3COO- вводять при одержанні і подальшій нейтралізації содової витяжки, то їх відкривають в окремій порції сухої суміші дією соляної або сірчаної кислот.
21. Після цього приступають до відкриття аніонів за окремими групами, за схемами аналізу суміші аніонів всіх трьох груп.
22. Переведення в розчин і аналіз суміші, нерозчинної у воді, але розчинної в розведених кислотах.
23. Для цього 2-3 краплі розчину, який знаходиться над осадом, поміщають на предметне скло і випарюють насухо. Поява нальоту на склі свідчить про часткову розчинність суміші. При частковій розчинності відокремлюють розчин від частини, яка не розчинилась і аналізують окремо. Розчин аналізують за схемою аналізу суміші, розчинної у воді . Частину суміші, яка не розчиняється у воді та суху суміш, яка зовсім не розчиняється у воді, досліджують на розчинність у кислотах.
24. Невелику порцію суміші обробляють в пробірці при перемішуванні 2 н оцтовою кислотою. Спостерігають, виділення при цьому газів CO2, SO2, NO2, що необхідно врахувати при подальшому аналізі аніонів. Якщо суміш не розчиняється, розчин нагрівають.
25. Якщо суміш не розчиняється в оцтовій кислоті, то невелику порцію її обробляють 2 н соляною кислотою. Якщо вона розчиняється в соляній кислоті, то це свідчить про відсутність катіонів Ag+ ,Hg22+ , Pb2+.
26. Якщо суміш не розчиняється в соляній кислоті, пробують розчинність в 2 н азотній кислоті або в 2 н сірчаній кислоті. Якщо суміш розчинилась в сірчаній кислоті, то в ній відсутні катіони ІІІ групи.
27. Якщо суміш не розчиняється в розведених кислотах, то перевіряють розчинність в концентрованій азотній кислоті або “царській горілці”. Якщо суміш при цьому розчиняється, то розчин обережно випарюють до видалення надлишку кислот, залишок розчиняють при нагріванні в невеликій кількості води і аналізують за ходом аналізу суміші всіх груп катіонів.
28. Переведення в розчин та аналіз суміші, не розчинної в кислотах.
29. Якщо суміш не розчинилась у воді, кислотах і “царській горілці”, то вона може містити галогеніди: AgCl, AgBr, AgJ та сульфати BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4.
30. Проводять розчинення сульфату свинцю. До проби речовини додають надлишок гідроксиду натрію та нагрівають. В одержаному розчині відкривають катіони Pb2+ характерними реакціями.
31. Проводять розчинення BaSO4, SrSO4, CaSO4. Сульфати переводять в карбонати кип’ятінням з концентрованим розчином карбонату натрію, розчиняють в 2н оцтовій кислоті і аналізують.
32. Проводять розчинення AgCl, AgBr. До проби додають надлишок розчину аміаку. В одержаному розчині відкривають Ag+.
33. Проводять розчинення йодиду срібла. Пробу речовини обробляють розчином тіосульфату натрію. В одержаному розчині відкривають аніон J- характерними реакціями.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Які попередні випробування виконують для визначення складу невідомої речовини?
2. Як встановити, до якої групи належать катіони невідомої речовини?
3. Чому для виявлення катіонів третьої аналітичної групи крім групового реактиву добавляють етанол?
4. Під дією їдкого лугу на досліджуваний розчин невідомої речовини утворився осад, який при надлишку реактиву повністю розчинився. До якої аналітичної групи належать катіони речовини?
5. У результаті взаємодії досліджуваного розчину з натрій гідроксидом утворився осад, не розчинний в амоніаку. До якої аналітичної групи належать катіони речовини?
6. Як встановити, до якої групи належать аніони невідомої речовини?
7. У результаті взаємодії барій хлориду з досліджуваним розчином випав білий осад, який розчиняється в хлорид ній кислоті з виділенням бульбашок газу. Які аніони входять до складу невідомої речовини?
8. Як виявити аніони невідомої речовини, якщо катіони цієї речовини належать до групи важких металів?

**Аналіз суміші сухих солей (НДРС).**

1. Одержавши для аналізу суміш сухих солей, досліджують її зовнішній вигляд і колір. Присутність в суміші кристалів синього кольору вказує на наявність солей Cu2+, рожевих - солей Co2+ і Mn2+, зелених -солей Fe2+, Ni2+, Cu2+, жовтий - солей Fe3+.
2. ***Попередні випробування****.* Із сухим зразком проби можна виконати реакції забарвлення полум‘я. Для цього платинову дротинку після очищення занурюють у концентровану хлоридну кислоту і прожарюють у полум‘ї газового пальника. Нагріту дротинку вносять у порошок проби, а потім знову у верхню частину полум‘я. Жовте забарвлення свідчить про наявність у пробі Натрію, фіолетове – Калію, карміново-червоне – Стронцію, цегляно-червоне – Кальцію, жовто-зелене – Барію, зелене – Купруму. Слід пам‘ятати, що полум‘я забарвлюється тільки під час нагрівання летких хлоридів металів, і за результатами попередніх досліджень не можна робити остаточних висновків.
3. Після цього аналізовану суміш ділять на три частини: в одній виявляють катіони, в другій – аніони, третя – залишається для контролю.
4. Досліджувану суміш перш за все, розчиняють у воді. Для цього невелику кількість суміші обробляють в пробірці 15-20 каплями дистильованої води, у випадку необхідності нагрівають на водяній бані. Якщо суміш повністю розчиняється у воді, готують розчин і приступають до аналізу за п.4-7. Якщо ж суміш розчиняється у воді не повністю, то її аналізують за п. 8. В тому випадку, якщо суміш нерозчинна в кислотах, то її аналізують за п. 9.
5. Перш за все, звертають увагу на забарвлення розчину. За кольором розчину можна зробити попередній висновок про наявність або відсутність тих чи інших іонів, наприклад: Cu2+, Co2+, Ni2+, Fe2+, Cr3+, CrO42-, Cr2O72-.
6. Після цього визначають рН розчину. Лужна реакція середовища свідчить про присутність в розчині солей сильних основ і слабких кислот (Na2S, K2CO3, CH3COONa та ін.). Кисла реакція вказує на присутність в розчині кислих солей або солей сильних кислот і слабких основ. Нейтральна реакція вказує на те що в розчині можуть бути солі сильних кислот і слабких основ (CH3COONH4 та ін.).
7. Після цього приступають до відкриття катіонів та аніонів. Аналіз починають з виявлення катіонів. Із окремих проб розчину за допомогою групових реагентів визначають катіони яких аналітичних груп присутні в розчині.
8. Досліджують розчин на наявність катіонів І групи. До 3-4 капель розчину додають 2-3 краплі розчину карбонату натрію. Якщо осад не випадає, то в розчині присутні тільки катіони І групи.
9. Досліджують розчин на наявність катіонів ІІ групи. Якщо при дії карбонату натрію на досліджуваний розчин випадає осад, то беруть нову пробу цього розчину і додають 2-3 краплі 2 н розчину соляної кислоти. Поява осаду свідчить про наявність катіонів ІІ групи.
10. Досліджують розчин на наявність катіонів ІІІ групи. До 2-3 капель аналізованого розчину додають стільки ж 2 н розчину сірчаної кислоти і нагрівають. Випадання осаду вказує на присутність катіонів ІІІ групи.
11. Досліджують розчин на наявність катіонів IV групи. До 2-3 капель аналізованого розчину додають надлишок гідроксиду натрію (5-6 капель).Розчинення спочатку утвореного осаду свідчить про присутність катіонів IV групи.
12. Проводять дослідження розчину на наявність катіонів V групи. Якщо при дії надлишку розчину гідроксиду натрію осад не розчиняється, то це вказує на наявність катіонів V групи.
13. Проводять дослідження розчину на наявність катіонів VІ групи. Для цього діють на аналізований розчин надлишком розчину аміаку. Якщо при дії надлишку розчину гідроксиду амонію осад розчиняється, то це вказує на наявність катіонів VІ групи.
14. Після цього приступають до виявлення катіонів за окремими групами, за схемами аналізу суміші катіонів всіх шести груп.
15. Виявлення аніонів. Встановлення присутності тих чи інших катіонів в досліджуваному розчині значно полегшує виявлення аніонів. Користуючись таблицею розчинності, можна наперед передбачити наявність в досліджуваному розчині окремих аніонів. Наприклад, якщо вихідна суміш солей добре розчиняється у воді і в розчині відкритий катіон Ba2+, то цей розчин може містити аніони І групи (SO42- , SO32- , CO32-).
16. Якщо в аналізованій суміші відкритий катіон Ag+ і суміш розчиняється у воді, то в ній відсутні галогенід-іони. Присутність аніонів SO32- , CO32-, S2O32- , NO2- зазвичай встановлюють попутно з відкриттям катіонів з виділенням газів (SO2, CO2, NO2) при підкисленні аналізованого розчину, коли проводять випробування на катіони ІІ і ІІІ груп.
17. Зробивши попередні висновки, переходять до відкриття аніонів.
18. Так як аналізу аніонів заважають катіони ІІ-VІ груп, то їх відділяють кип’ятінням сухої суміші (або розчину) з розчином карбонату натрію. При цьому аніони переходять в розчин у вигляді натрієвих солей, а катіони ІІ-VІ груп випадають в осад.
19. Приблизно 0,1 г сухої суміші (або розчину) змішують в тиглі з 0,4 г карбонату натрію, приливають 50-60 капель води (якщо брали суху сіль, а не розчин) і кип’ятять 5 хвилин, додаючи воду замість тої, яка випаровується, після цього вміст тигля фільтрують. Отриманий розчин називають содовою витяжкою. В ньому відкривають аніони І-ІІІ груп, попередньо содову витяжку нейтралізують оцтовою кислотою для видалення надлишку карбонату натрію.
20. Досліджують одержаний розчин на наявність аніонів І групи. До 2-3 капель нейтрального або слабо лужного розчину додають 2 краплі розчину хлориду барію. Якщо осад випадає, то в розчині присутні аніони І групи.
21. Досліджують розчин на наявність аніонів ІІ групи.2 краплі розчину підкислюють 2 каплями 2 н розчину азотної кислоти і додають каплю нітрату срібла. Випадання осаду вказує на присутність аніонів ІІ групи.
22. Якщо при дослідженні на аніони І і ІІ груп осади не утворюються, то, можливо, присутні аніони ІІІ групи.
23. Оскільки іони CO32-  і CH3COO- вводять при одержанні і подальшій нейтралізації содової витяжки, то їх відкривають в окремій порції сухої суміші дією соляної або сірчаної кислот.
24. Після цього приступають до відкриття аніонів за окремими групами, за схемами аналізу суміші аніонів всіх трьох груп.
25. Переведення в розчин і аналіз суміші, нерозчинної у воді, але розчинної в розведених кислотах.
26. Для цього 2-3 краплі розчину, який знаходиться над осадом, поміщають на предметне скло і випарюють насухо. Поява нальоту на склі свідчить про часткову розчинність суміші. При частковій розчинності відокремлюють розчин від частини, яка не розчинилась і аналізують окремо. Розчин аналізують за схемою аналізу суміші, розчинної у воді . Частину суміші, яка не розчиняється у воді та суху суміш, яка зовсім не розчиняється у воді, досліджують на розчинність у кислотах.
27. Невелику порцію суміші обробляють в пробірці при перемішуванні 2 н оцтовою кислотою. Спостерігають, виділення при цьому газів CO2, SO2, NO2, що необхідно врахувати при подальшому аналізі аніонів. Якщо суміш не розчиняється, розчин нагрівають.
28. Якщо суміш не розчиняється в оцтовій кислоті, то невелику порцію її обробляють 2 н соляною кислотою. Якщо вона розчиняється в соляній кислоті, то це свідчить про відсутність катіонів Ag+,Hg22+, Pb2+ .
29. Якщо суміш не розчиняється в соляній кислоті, пробують розчинність в 2 н азотній кислоті або в 2 н сірчаній кислоті. Якщо суміш розчинилась в сірчаній кислоті, то в ній відсутні катіони ІІІ групи.
30. Якщо суміш не розчиняється в розведених кислотах, то перевіряють розчинність в концентрованій азотній кислоті або “царській горілці”. Якщо суміш при цьому розчиняється, то розчин обережно випарюють до видалення надлишку кислот, залишок розчиняють при нагріванні в невеликій кількості води і аналізують за ходом аналізу суміші всіх груп катіонів.
31. Переведення в розчин та аналіз суміші, не розчинної в кислотах.
32. Якщо суміш не розчинилась у воді, кислотах і “царській горілці”, то вона може містити галогеніди: AgCl, AgBr, AgJ та сульфати BaSO4, SrSO4, CaSO4, PbSO4.
33. Проводять розчинення сульфату свинцю. До проби речовини додають надлишок гідроксиду натрію та нагрівають. В одержаному розчині відкривають катіони Pb2+ характерними реакціями.
34. Проводять розчинення BaSO4, SrSO4, CaSO4. Сульфати переводять в карбонати кип’ятінням з концентрованим розчином карбонату натрію, розчиняють в 2н оцтовій кислоті і аналізують.
35. Проводять розчинення AgCl, AgBr. До проби додають надлишок розчину аміаку. В одержаному розчині відкривають Ag+.
36. Проводять розчинення йодиду срібла. Пробу речовини обробляють розчином тіосульфату натрію. В одержаному розчині відкривають аніон J- характерними реакціями.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Які попередні випробування виконують для визначення складу невідомої речовини?
2. Про що свідчить кисла реакція середовища розчину?
3. Під дією розчину натрій карбонату на досліджуваний розчин невідомої речовини осад не утворився. До якої аналітичної групи належать катіони речовини?
4. Як досліджують розчин на наявність катіонів ІI групи?
5. У результаті взаємодії досліджуваного розчину з сульфатною кислотою при нагріванні утворився осад. До якої аналітичної групи належить катіон речовини?
6. Як проводять дослідження розчину на наявність катіонів VI групи?
7. Якщо аналізована суміш розчиняється у воді та в ній відкритий катіон Ag+ , про відсутність яких аніонів це свідчить?
8. Як відділяють аніони від катіонів ІІ – VI груп?
9. Як досліджують розчин на наявність аніонів І групи?

**Хроматографічне розділення та виявлення іонів на папері**

Хроматографія на папері – це, в основному, розподільна хроматографія, що ґрунтується на розподілі речовин між двома рідкими фазами. Одна рідка фаза є рухливою (органічний розчинник), друга – нерухомою (вода).

Розподіл методом паперової хроматографії проводять у циліндрах з кришками, до яких прикріплюється за допомогою гачка смужка паперу шириною 2 см і довжиною 17-20 см.

На відстані 2 см від краю паперової смужки олівцем проводять стартову лінію. На лінії старту накреслюють розмір плями (коло 5-7 см). Капіляром у центр кола наносять краплину досліджуваного розчину, притискуючи капіляр до паперу. У циліндр наносять розчинник не більше, як на 0,5 - 1 см висотою, опускаючи смужку з нанесеною краплиною таким чином, щоб пляма не занурювалася у розчин.

Циліндр закривають кришкою. Можна помістити водночас декілька підготовлених паперових смужок. Через 30 хвилин їх дістають та підсушують. Проявляють хроматограму, користуючись відповідними проявниками. Для порівняння необхідно підготувати хроматограму для кожного іона, наявність якого припускається. Наприклад, при використанні як рухомого розчинника ацетону можна розділити цілий ряд катіонів. Вони розподіляються згідно з коефіцієнтом розподілу в наступному порядку:

Ві3+, Hg2+, Cd2+, Zn2+ **›** Fe3+ **›** Cu2+**›** Co2+ **›** Ni2+ **›** Mn2+ **›** Al3+ **›** Pb2+

Верхня зона містить іони ртуті, кадмію, цинку, тому вони не можуть бути розділені в одному розчиннику. Після них розташовується зона заліза, міді, кобальту, нікелю, марганцю. Безпосередньо над плямою нанесеної досліджувальної речовини розташована зона алюмінію і в самій плямі залишається свинець.

**Реагенти.** **Розчинник:** суміш – 80% ацетону та 20% концентрованої хлороводневої кислоти.

**Проявники** для виявлення іонів:

вісмуту – суміш 8-хіноліну та йодиду калію,

кадмію – сульфід натрію,

ртуті – йодид калію,

цинку – дитизон в чотирихлористому вуглецю,

заліза – гексаціаноферат (ІІ) калію,

міді – гексаціаноферат (ІІ) калію,

кобальту – роданід калію, спиртовий розчин,

нікелю – диметилгліоксим,

марганцю – бензидин,

алюмінію – алізарин S,

свинцю – йодид калію.

Застосовуючи як рухому рідину суміш третинного бутилового спирту, ацетону та ацетилацетону можна розділити Cu2+, Bi3+, Cd2+ . Катіони розташовуються у такому порядку:

Bi3+ **›** Cu2+ **›** Cd2+

На лінію фронту розчинника знаходиться вісмут, трохи нижче – мідь, а над стартовою лінією – кадмій.

**Реагенти.** **Розчинник:** суміш 40 % третинного бутилового спирту, 40 % ацетону, 11% води, 4,5 % 6 н азотної кислоти та 4,5 % ацетилацетону.

**Проявник:** вісмуту – суміш 8-оксихіноліну з йодидом калію; міді – гексаціаноферат (ІІ) калію; кадмію – сульфід натрію.

**Іонообмінна хроматографія**

Існують тверді, нерозчинні у воді речовини, здатні обмінювати іони, які містяться в них або на їх поверхні, на іони того розчину, у який вони занурені. Вони мають назву іонообмінних речовин або іонітів та розподіляються на два класи: катіонообмінні та аніонообмінні речовини.

Якщо катіоніт помістити в розчин електроліту, то він буде поглинати з нього катіони, виділяючи еквівалентну кількість інших катіонів (частіше за все Н+ або NH4+) за реакцією

KtH + Me+ = KtMe + H+

2KtH + Me2+ = Kt2Me + 2H+

Аніоніти поглинають з розчину аніони:

AnOH + Cl- = AnCl + OH-

Відомі як органічні, так я і неорганічні іоніти.

Різні іони з різною силою поглинаються різними іонітами. Наприклад, катіони можна розташувати в такий ряд, у якому кожний наступний катіон поглинається сильніше за попередній.

Li+ **‹** Na+ **‹** K+, NH4+ **‹** Mg2+ **‹** Cd2+ **‹** Co2+ ,Ni2+ **‹** Al3+ **‹** Fe3+, Cr3+

Якщо, катіонітом відновити іонообмінну колонку та пропустити через неї розчин, який містить декілька катіонів, то вони будуть поглинатися з різною силою, тому будуть виникати в колонці різні місця зверху вниз (у кожній частині розташовуються ті іони, які поглинаються слабкіше, у верхній – сильніше). Якщо катіони забарвлені, то в колонці одержуються забарвлені смуги – зони. Наприклад, у розчині знаходяться такі солі:

1. Co(NO3)2 + Cr(NO3)3
2. Co(NO3)2 + FeCl3
3. Co(NO3)2 + Cu(CH3COO)2
4. NiCl2 + FeCl3
5. NiCl2 + Cu(CH3COO)2
6. FeCl3 + CuSO4
7. FeCl3 + Co(NO3)2 + CuSO4

У колонці, яка наповнена катіонітом (оксидом алюмінію) вносять 1 мл досліджуваного розчину. Як тільки верхній рівень розчину зрівнюється з верхнім рівнем катіоніту, додають у колонку 1 мл дистильованої води, після чого спостерігається утворення забарвлених зон окремих катіонів. Окремі катіони поглинаються катіонітом, при цьому в розчин з катіонітом переходить еквівалентна кількість одноіменно заряджених іонів (частіше за все Н+). Процес обміну є оборотним, тому значення рН вихідного розчину є вирішальним.

При проведенні процесу катіонування слід враховувати наступні обставини:

1. Розчин повинен мати максимальне рН, але не вміщувати осаду основних солей. Перед пропусканням розчину через катіоніт слід розчинити осад у мінімальній кількості 2 н HCl, надлишок якої нейтралізувати декількома краплями NH4OH. Якщо в розчині знаходиться осад сульфідів катіонів, які необхідно попередньо доосадити та відокремити сульфати.
2. З метою здійснення повного контакту катіоніту з розчином треба, щоб катіоніт завжди був занурений у рідину, тобто рівень рідини в колонці не повинен бути менший за рівень катіоніту.
3. Досліджуваний та регенеруючий розчини та воду слід додавати в колонку невеликими порціями, спускаючи кожного разу рівень рідини до рівня катіоніту.
4. Після проведення досліду катіоніт повинен бути відмитий 2 н соляною кислотою, а потім водою до негативної реакції на

Cl - -іони.

Хроматографічне розділення можна застосувати для виявлення іонів кадмію в присутності іонів міді. Для цього слід розчин аміакатів міді та кадмію, отриманий у ході аналізу, підкислити оцтовою кислотою до рН = 4 - 5 та внести 3 – 4 краплі цього розчину до хроматографічної колонки, наповненої хроматографічним оксидом алюмінію. Як тільки верхній рівень розчину зрівняється з верхнім рівнем катіоніту, до колонки слід додати 3 – 4 краплі розчину ацетату натрію, а потім проявити хроматограму надлишком 1 % спиртового розчину рубеановодневої кислоти або сірководневою водою.

У першому випадку утворенню жовтої зони під чорною, яка відповідає рубеанату міді, вказує на присутність іонів кадмію.

Таблиця 1

**Групове екстракційне розділення за допомогою регулювання рН**

| **Екстрагент** | **Елементи, що екстрагуються при рН** | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **0 - 3** | **3 - 5** | **6 - 9** | **9** |
| Оксіхінолін та його похідні у хлороформі | Al3+, Bi3+, Cu2+, Fe3+, Ni2+, TiIV | Be2+, Mn2+, Pb2+, Zn2+ | Ag+, Mg2+, Cd2+, Co2+ | Ca2+, Sr2+, Ba2+ |
| Купферон у хлороформі | Be2+, Bi3+, Cu2+, Hg2+, In3+, Pb2+ | Al3+, Co2+ | Zn2+ | - |
| Бензоілацетон у бензолі | Ba2+, Fe3+ | Al3+, Cu2+, Hg2+, In3+, Pb2+ | Ag+, Cd2+, Co2+, Mn2+, Ni2+, Zn2+ | Bi3+, Ca2+, Mg2+, Sr2+ |
| Ацетил ацетон у бензолі | Be2+, Fe3+, Cu2+ | Al3+, In3+, Sn2+ | Mg2+, Pb2+ | - |

Таблиця 2

**Розділення деяких іонів шляхом екстрагування**

| **Іон, що естрагується** | **Іони, від яких відокремлюють** | **Водна фаза** | **Екстрагент** |
| --- | --- | --- | --- |
| **Al3+** | TiiV, Fe3+ | 8-оксихінолін, рН=6 | Хлороформ |
| **VO3-** | Al3+, Cr3+, Mn2+, Fe3+, Co2+, Ni2+ | NaF, pH=3,5 - 4,5 | Розчин 8-оксихіноліну в ізобутанолі |
| **Cr3+** | Al3+, Pb2+, Co2-, Ni2+, Cu2+, Zn2+, Cd2+ | 2н HCl | Метилізобутилкетон |
| **Fe3+** | Al3+, Cr3+, Mn2+, Ni2+ | 8-оксихінолін,рН=2.2-5,5 | Хлороформ |
| Cu2+, Zn2+, Ni2+ | 6н HCl | Метилізобутилкетон |
| Al3+, Co2+ | 6н HCl | Диетиловий ефір |
| **Nі** | Co2+ та ін. | Диметилгліоксим, КОН, КСN | Хлороформ |
| **Cu** | Fe3+ | KH2PO4 | Дифенілкарбазон у бензолі |
| **Zn** | Pb2+ | HNO3, NH4SCN | Диетиловий ефір |
| Sn2+, Sb3+ | Пірідін, NH4SCN | Хлороформ |
| **Sb** | Сr3+, Ni2+, Sn2+, Pb2+ | 6н HCl | Етилацетат |
| **Bi** | Sn2+, Pb2+ | HNO3, pH=1 | Розчин тіосечовини у хлороформі |

**Екстракційне розділення елементів**

Метод екстракції ґрунтується на розділенні, частіше за все, комплексних іонів або їх сполук між двома незмішуваними рідинами. Одною з них за умов якісного аналізу є вода, другою – органічний розчинник.

При екстракційному розділенні елементів у вигляді комплексів, особливо з органічними реагентами, вирішальний вплив має рН середовища. Приклади екстракційного розділення елементів наведено у таблицях.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Що таке хроматографія?
2. Які фізико-хімічні принципи покладені в основу хроматографії?
3. Наведіть класифікацію хроматографічних методів.
4. Які особливості паперової хроматографії?
5. Яку величину використовують для ідентифікації речовини методом паперової хроматографії?
6. Що таке екстракція?
7. Які фізико-хімічні принципи покладені в основу екстракції?

**Список рекомендованої літератури**

**Основна література:**

1. Гриценко І. С., Колісник С. В., Клименко Л. Ю. та ін. Аналітична хімія у питаннях та відповідях: метод. рек. для позааудит. роботи здобув. вищої освіти. Харків : НФаУ, 2019. 118 с.
2. Кичкирук О.Ю., Шляніна А.В., Кусяк Н.В. Аналітична хімія : навчальний посібник. Житомир : ЖДУ імені Івана Франка, ПП «Євро-Волинь», 2022. 240 с.
3. Більченко М.М. Задачі та вправи : навчальний посібник. Суми : Університетська книга, 2019. 205 с.

**Додаткова література:**

1. Сирова Г. О., Петюніна В. М., Лук’янова Л. В., Тішакова Т. С., Савельєва О. В. Аналітична хімія (якісний аналіз): Навчальний посібник. Харків, 2019. 131 с.
2. Корольчук С.І., Савчук Т.І., Кормош Ж.О. Аналітична хімія та інструментальні методи хімічного аналізу: методичні рекомендації для студентів спеціальності 014 Середня освіта (Хімія). Львів : ПП “Іванюк В.П.”, 2019. 45 с.
3. Слободнюк Р. Є. Курс аналітичної хімії: навчальний посібник. Херсон: ОЛДІ-ПЛЮС, 2020. 256 с.
4. Кельїна С.Ю., Невинський О.Г., Лічко О.І., Ремешевська І.В. Загальна хімія. Хімія та екологія води. Навчальний посібник. Миколаїв: НУК, 2019. 215 с.

Методичне видання

(українською мовою)

Луганська Ольга Василівна

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ**

**ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ**

Методичні вказівки до лабораторних робіт

для студентів ІІ курсу біологічного факультету

спеціальності “Хімія”

Рецензент ***Н.І. Пономаренко***

Відповідальний за випуск ***Л.О. Омельянчик***

Коректор ***Г.А. Лагрон***

Підп. до друку 28.11.2007. Формат 60×90/16. Папір офсетний.

Друк різографічний. Умовн. друк. арк. 8,3.

Замовлення № 292. Наклад 50 прим.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Запорізький національний університет

69600, м. Запоріжжя, МСП-41

вул. Жуковського, 66

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру

ДК № 2952 від 30.08.2007 р.