

# 1. СУХА РЕЧОВИНА, ЇЇ АНАЛІЗ

## 1.1. АНАЛІЗ СУХОЇ РЕЧОВИНИ, РОЗЧИННОЇ У ВОДІ

В якості сухої речовини, взятої для аналізу, може бути проста речовина (приклад: метал) або хімічна сполука: а) оксид металу чи неметалу; б) сіль (середня, гідроген-сіль, основна (оксидо- або гідроксидо-), комплексна, подвійна, змішана); в) основний гідроксид; г) кислотний гідроксид.

Якщо речовина розчинна у воді, то відсутні хлориди другої аналітичної групи, сульфати третьої аналітичної групи і аргентум(I) сульфат та плюмбум(II) сульфат, карбонати і фосфати катіонів другої-шостої аналітичних груп катіонів.

### Попередні дослідження

Аналіз сухої речовини завжди починають з попередніх досліджень, оскільки вони часто дозволяють скоротити весь хід аналізу, а іноді навіть роблять зайвими подальші дослідження.

Органолептичні дослідження. Суху речовину уважно розглядають, на основі чого роблять висновки.

1. Стан речовини твердий (кристалічний, аморфний, порошок).

2. Забарвлення: рожеве - сполука мангану(II), зелене - сполука ніколу(II) або хрому(III), синьо-блакитне - сполука купруму(II), червоне - сполука кобальту(II), жовто-зелене - сполука феруму(II).

3. Запах (приклад: запах амоніаку мають амонійні солі, запах диноду - йодиди, запах гідроген сульфіді - сульфіді, запах сечовини - сечовина, тіосечовина тощо).

4. Відношення до води

Досліджувану суху речовину подрібнюють і розчиняють у дистильованій воді за звичайних умов (або за нагрівання, якщо речовина не розчиняється за звичайних умов). Для розчинення речовини беруть 8-10 см<sup>3</sup> дистильованої води.

Якщо досліджувана речовина повністю розчиняється у воді за звичайних умов з утворенням прозорого (без осаду) розчину, то це свідчення того, що в розчині немає станум(II)-, стибій(III)-, бісмут(III)-, меркурій(II)- і димеркурій(I)-катіонів, оскільки останні гідролізують з утворенням осадів.

5. Забарвлення та випробування реакції водного розчину досліджуваної речовини. Остання дає цінні відомості про досліджувану речовину. Приклад: кисла реакція – досліджувана речовина може бути: кислотний гідроксид, кислотний оксид, середня сіль, яка гідролізує з утворенням гідроген(1+)-катіонів, або гідроген-сіль.

Лужна реакція - досліджувана речовина - основний оксид, основний гідроксид, середня сіль, яка гідролізує з утворенням гідроксид-йона, або основна сіль.

Нейтральна реакція - досліджувана речовина не гідролізує або гідролізує з утворенням кислотного і основного гідроксидів, однакових за силою.

6. Відношення досліджуваної речовини до кислот

Якщо при доливанні розведеної хлоридної або сульфатної(VI) кислот до досліджуваної речовини виділяються гази, то за їх характером роблять попередні висновки про аніон, який входить до складу досліджуваної речовини.

## ХІД АНАЛІЗУ РОЗЧИНУ ДОСЛІДЖУВАНОЇ РЕЧОВИНИ

Відкриття катіонів

До 2-5 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж розчину натрій карбонату або динатрій гідрогенфосфату. Якщо осад не випадає, то у розчині присутні тільки катіони першої аналітичної групи. Даний розчин аналізують за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи.

## СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Систематичний хід аналізу починають з виявлення  $\text{NH}_4^+$ -катіона.

### 1. Виявлення $\text{NH}_4^+$ -катіона

У пробірку беруть близько 5 крапель досліджуваного розчину і додають 5-7 крапель розчину лугу (приклад: NaOH чи KOH). Суміш обережно нагрівають на водяній бані і виявляють амоніак однією з характерних реакцій на нього:

- а) запах;
- б) почорніння паперу, змоченого  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ;
- в) утворення білого “димув” навколо стінок скляної палички, змоченої концентрованою HCl;
- г) зміна кольору червоного лакмусового папірця.

### 2. Видалення $\text{NH}_4^+$ -катіона

Якщо  $\text{NH}_4^+$ -катіон виявлено, то його видаляють, оскільки він заважає виявленню  $\text{K}^+$ , а також  $\text{Na}^+$ -катіона дією  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Для цього в фарфорову чашку наливають  $1 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину, випарюють воду і сухий залишок прожарюють до припинення виділення білого “димув”.

Перед прожарюванням доцільно сухий залишок змочити кількома краплями HCl чи  $\text{HNO}_3$ , оскільки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  або  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  швидше розкладаються і летять.

### 3. Перевірка на повноту видалення амоній-катіона

Якщо  $\text{NH}_4^+$ -катіон повністю видалений, чашку охолоджують і сухий залишок розчиняють у  $1-2 \text{ см}^3$  дистильованої води. Якщо розчин каламутний (від зуглених органічних речовин з реактивів, від домішок силіцій(IV) оксиду з реактивів і посуду), то його фільтрують. Одержаний розчин ділять на три частини. В одній частині виявляють  $\text{Na}^+$ -катіон характерними реакціями з  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  або цинк триураніл октаацетатом, створивши для цього необхідні умови. У другій частині виявляють  $\text{K}^+$ -іон за допомогою  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  або  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

Третю частину залишають для контролю.

#### 4. Виявлення $K^+$ - і $Na^+$ -іонів при відсутності $NH_4^+$ -катиона

Якщо  $NH_4^+$ -катион відсутній у досліджуваному розчині, то виявляють  $K^+$ - і  $Na^+$ -катиони. Для цього досліджуваний розчин ділять на дві частини. Створивши необхідні умови, в одній з них відкривають  $Na^+$ -іон, а в іншій  $K^+$ - іон характерними для них реакціями.

Якщо осад катіонів важких металів випав, то до  $0,5 \text{ см}^3$  нової порції досліджуваного розчину додають 2-3 краплі 2 М розчину хлоридної кислоти. Утворення осаду засвідчує присутність катіонів другої аналітичної групи. Тому досліджуваний розчин аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів другої аналітичної групи.

### СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

#### 1. Повне осадження $Ag(I)$ -, $Hg_2(I)$ - і $Pb(II)$ -катионів

До аналізованого розчину додають краплями 2 М розчин  $HCl$  до повного осадження  $Ag^+$ -,  $Hg_2^{2+}$ - і  $Pb^{2+}$ -іонів у вигляді білого осаду (1), який містить  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ , і  $PbCl_2$ . Для швидшого і повнішого осадження можна додати етанолу або метанолу (метилового спирту), або їх суміші. Якщо розчин має лужну реакцію, то додають  $HCl$  до чітко кислої реакції.

#### 2. Перевірка на повноту осадження катіонів другої аналітичної групи

Для цього, не перемішуючи вміст пробірки, обережно по стінках пробірки додають 1-2 краплі 2 М розчину  $HCl$  і спостерігають утворення білого осаду. Відсутність утворення нового осаду підтверджує повне осадження катіонів другої аналітичної групи. Якщо осад хлоридів утворюється, то до досліджуваного розчину ще доливають 2 М розчин  $HCl$  до повного осадження катіонів другої аналітичної групи.

#### 3. Відокремлення осаду

Осад (1) суміші хлоридів відфільтровують і злегка промивають на фільтрі невеликими об'ємами ( $1-2 \text{ см}^3$ ) холодної дистильованої води, трохи підкисленої хлоридною кислотою. Фільтр наповнюють холодною водою 1-2 рази. Промивну воду (фільтрат) виливають.

(Промивання холодною водою переслідує мету відмити від осаду залишки фільтрату. Сильно промивати осад (1) не можна, щоб не втратити  $Pb(II)$ -катион. Якщо є припущення, що присутні лише сліди  $Pb^{2+}$ -іона, то осад (1) на фільтрі не промивають холодною водою. Воду підкислюють  $HCl$  для зменшення розчинності  $PbCl_2$ ).

#### 4. Відокремлення $PbCl_2$ та виявлення $Pb^{2+}$ -катиона

Промитий осад (1) на фільтрі поступово обробляють окропом дистильованої води, об'єм однієї аліквоти для промивання близько  $0.5-1 \text{ см}^3$ . Промивання окропом ведуть до повного видалення  $PbCl_2$  з осаду. Гарячий фільтрат, що містить  $PbCl_2$ , збирають окремо в чисту пробірку і в невеликих порціях фільтрату, тобто дробним методом відкривають у ньому  $Pb(II)$ -катион дією  $KI$  і  $K_2CrO_4$ . Можна залишити гарячий фільтрат до повного охолодження його.  $PbCl_2$ , виділиться у вигляді білих голок.

#### 5. Відокремлення $AgCl$ та виявлення $Ag^+$ -іона

Осад (2)  $\text{AgCl}$  і  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , що залишився на фільтрі після дії окропу дистильованої води, обробляють невеликими порціями концентрованого розчину амоній гідроксиду  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{AgCl}$ , розчиняючись у  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , переходить у фільтрат у вигляді розчинної комплексної сполуки  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , а  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  залишається на фільтрі і чорніє. До амоніачного фільтрату додають 2 М розчин  $\text{HNO}_3$  до кислої реакції і спостерігають утворення білого осаду  $\text{AgCl}$ , що підтверджує присутність  $\text{Ag(I)}$ -катиона.

#### **6. Виявлення $\text{Hg}_2^{2+}$ -іона**

Чорний осад (3) на фільтрі розчиняють у міцному розчині  $\text{HNO}_3$  ( $w(\%)(\text{HNO}_3) = 30$ ) і у невеликих порціях фільтрату виявляють  $\text{Hg}_2^{2+}$ -іон дією  $\text{KI}$  і  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Якщо катіони другої аналітичної групи не виявлені, то до нової порції розчину досліджуваної речовини додають 2-3 краплі 2 М розчину хлоридної кислоти і 3-4 краплі 1 М розчину сульфатної(VI) кислоти. Утворення осаду вказує на присутність катіонів третьої аналітичної групи. Тому досліджуваний розчин аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів третьої аналітичної групи.

### **СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ**

Попередні дослідження

#### **1. Відокремлення $\text{Ba}^{2+}$ -катиона**

Оскільки лише  $\text{Ba}^{2+}$ -катион утворює осад з  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , у середовищі ацетатної кислоти за нагрівання, то  $\text{Ba}^{2+}$ -катион відокремлюють, додаючи  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до досліджуваного розчину за нагрівання у присутності  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . При цьому  $\text{Ba}^{2+}$ -катион переходить у осад (1), а  $\text{Ca}^{2+}$ - і  $\text{Sr}^{2+}$ -катиони залишаються в розчині разом з надлишком  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  і  $\text{CrO}_4^{2-}$ -йонів. Після деякого стояння осад (1) відокремлюють фільтруванням (центрифугуванням). Фільтрат (1) нагрівають до  $70^\circ\text{C}$  і в окремій порції перевіряють на повноту осадження  $\text{Ba}^{2+}$ -катиона.

#### **2. Виявлення $\text{Sr}^{2+}$ -катиона**

Фільтрат (1) ділять на дві частини. До однієї частини додають гіпсову воду (насичений водний розчин  $\text{CaSO}_4$ ) і нагрівають на водяній бані 7-10 хв. Якщо осад при стоянні (20-30 хв.) випадає, то присутній  $\text{Sr}^{2+}$ -катион.

#### **3. Виявлення $\text{Ca}^{2+}$ -катиона**

Якщо досліджуваний розчин містить  $\text{Sr}^{2+}$ -катион, то до другої частини фільтрату додають розчин натрій карбонату –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , відокремлюють осад карбонатів  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{SrCO}_3$ , промивають його два рази холодною дистильованою водою і розчиняють у ацетатній кислоті. До ацетатного розчину додають надлишок концентрованого розчину амоній сульфату  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При цьому  $\text{Sr}^{2+}$ -катион випадає в осад, а  $\text{Ca}^{2+}$ -катион залишається у розчині у вигляді координаційної сполуки  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ .

Якщо присутні всі катіони третьої аналітичної групи, то суміш аналізують за такою схемою.

#### **1. Виявлення $\text{Ba}^{2+}$ -катиона**

До краплі досліджуваного розчину додають краплю розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 1-2 краплі розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і нагрівають. Утворення осаду засвідчує присутність  $\text{Ba}^{2+}$ -катиона.

## 2. Відокремлення $\text{Ba}^{2+}$ -катиона

Для відокремлення  $\text{Ba}^{2+}$ -катиона в конічну пробірку поміщають 5-6 крапель досліджуваного розчину, додають 4-5 крапель розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 6 крапель розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , перемішують, нагрівають, залишають стояти 2-3 хв. і відокремлюють осад (центрифугуванням або фільтруванням). Фільтрат (1) з етикеткою залишають для аналізу.

Ідентифікація барій хромату(VI):

а) не розчиняється в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;

б) частину осаду розчиняють у  $\text{HCl}$ , до розчину додають стронцієвої води (насичений розчин  $\text{SrSO}_4$  і спостерігають утворення каламуті  $\text{BaSO}_4$ ;

в) частину осаду поміщають на платинову дротинку, капають розчином  $\text{HCl}$  і вносять у безбарвне полум'я, яке солями Барію забарвлюється в жовто-зелений колір.

## 3. Виявлення $\text{Sr}^{2+}$ -катиона

Фільтрат (1) нагрівають до  $70^\circ\text{C}$ , перевіряють на повноту осадження  $\text{Ba}^{2+}$ -катиона. Якщо  $\text{Ba}^{2+}$ -катион відсутній, то до 2 крапель фільтрату у пробірці додають 2-3 краплі гіпсової води, нагрівають на водяній бані до  $70^\circ\text{C}$  і дають постояти 20-30 хв. Утворення осаду  $\text{SrSO}_4$  свідчить про наявність  $\text{Sr}^{2+}$ -катиона у розчині.

Досліджуваний осад перевіряють на забарвлення полум'я. Для цього осад  $\text{SrSO}_4$  промивають розведеним розчином  $\text{HCl}$ , беруть трошки осаду  $\text{SrSO}_4$  у вушко хромонікелевої чи **алюмінієвої** дротинки і прожарюють у безбарвному полум'ї пальника. Потім капають на осад краплю  $\text{HCl}$  і знову вносять у безбарвне полум'я. Поява карміново-червоного забарвлення полум'я вказує на присутність  $\text{Sr}^{2+}$ -катиона.

## 4. Виявлення $\text{Ca}^{2+}$ -катиона

4-6 крапель фільтрату (1) переносять у пробірку, додають стільки ж розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і перемішують. Утворення осаду підтверджує присутність у розчині  $\text{Ca}^{2+}$ - і  $\text{Sr}^{2+}$ -йонів. Осад карбонатів  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{SrCO}_3$  відокремлюють фільтруванням, промивають холодною дистильованою водою (для видалення хромат(VI)(2-)-йонів), розчиняють у ацетатній кислоті, додають насиченого розчину амоній сульфату і нагрівають.

При цьому  $\text{Si}^{2+}$ -катион осаджується у вигляді  $\text{SrSO}_4$ , а  $\text{Ca}^{2+}$ -катион залишається у розчині. Осад  $\text{SrSO}_4$  з розчином залишають стояти близько години, а потім відокремлюють фільтруванням і одержаний фільтрат (2) ділять на дві частини. До однієї частини доливають розчин  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до лужної реакції, нагрівають до кипіння і додають розчин амоній оксалату, а до другої половини - етанол або ацетон.

Поява осаду  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  і  $\text{CaSO}_4$  свідчить про наявність  $\text{Ca}^{2+}$ -катиона.

Реакції перевірки:

Кальцій оксалат  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , не розчиняється в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , забарвлює полум'я в цегляно-червоний колір.

Якщо катіони третьої аналітичної групи відсутні, то до  $0.5 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину додають краплями розчин лугу (NaOH чи KOH). Утворення осаду і його забарвлення свідчить про присутність у розчині катіонів четвертої-шостої аналітичних груп.

Якщо осад розчинився повністю в надлишку лугу, то присутні лише катіони четвертої аналітичної групи. Утворений розчин гідросокомплексів катіонів четвертої аналітичної групи аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів четвертої аналітичної групи.

## **СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ЧЕТВЕРТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ**

Попередні дослідження

**1. Візуальне виявлення Cr(III)-катіона** за забарвленням досліджуваного розчину досліджуваної суміші катіонів

Якщо розчин забарвлений, то присутній Cr(III)-катіон. Якщо розчин безбарвний, Cr(III)-катіон відсутній.

**2. Виявлення присутності станум(II)-катіона**

Якщо аналізований розчин з осадом, то до нього додають краплями 2 М розчину хлоридної кислоти до кислої реакції (за індикатором) і кип'ятять 3-5 хв. Якщо осад розчинився неповністю, його відокремлюють фільтруванням, розчиняють у невеликому об'ємі концентрованої хлоридної кислоти і в цьому розчині відкривають  $\text{Sn}^{2+}$ -йон характерною для нього реакцією.

В окремій пробі аналізованого розчину виявляють присутність  $\text{Sn}^{2+}$ -йона дією бісмут(III)-катіона в лужному середовищі.

**3. Виявлення присутності  $\text{Zn}^{2+}$ -йона** (при відсутності станум(II) і (IV)-катіонів) дією  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

У присутності  $\text{Zn}^{2+}$ -іона випадає коричнево-жовтий осад.

**4. Виявлення присутності сполук арсену(III) і (V) моногідрогеном** у момент його утворення

Наявність загальноаналітичних і специфічних реакцій на катіони четвертої аналітичної групи дозволяє виявляти окремі катіони цієї групи не тільки систематичним, а й дробним шляхом. Останній значно швидший за виконанням.

Виконавши попередні дослідження, проводять аналіз суміші катіонів амфотерних гідроксидів за таким варіантом.

До половини досліджуваного розчину суміші катіонів четвертої аналітичної групи додають краплями концентрований розчин NaOH або KOH до лужної реакції (за індикатором), 8-10 крапель розчину гідроген пероксиду, перемішують і нагрівають до повного видалення надлишку  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При цьому досліджуваний розчин забарвлюється в жовтий колір, якщо присутній  $\text{Cr}^{3+}$ -катіон, оскільки останній окислюється до  $\text{CrO}_4^{2-}$ -йона.  $[\text{As}(\text{OH})_4]^-$ -аніон теж окислюється до  $[\text{As}(\text{OH})_6]^-$ -аніона, а  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$  - до  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  безбарвних.

Одержаний лужний розчин суміші катіонів четвертої аналітичної групи ділять на шість частин. У одній з них виявляють  $\text{CrO}_4^{2-}$ -аніон характерними реакціями (наприклад, додаванням  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{eфiр}$  тощо). У другій частині  $\text{Al}^{3+}$ -йон - алізаринном, 8-оксихіноліном тощо. У третій частині цинк(2+)-йон - за допомогою дитизону тощо. У четвертій частині лужного розчину суміші катіонів  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ -аніон відновлюють ошурками алюмінію у присутності  $\text{HCl}$  до  $[\text{SnC}_4]^{2-}$ . Останні виявляють у лужному середовищі дією бісмут(III)-катіона. У п'ятій частині виявляють  $[\text{As}(\text{OH})_6]^-$  (наприклад, молібденовою рідиною,  $\text{AgNO}_3$  тощо).

Шосту частину лужного розчину суміші катіонів четвертої аналітичної групи залишають для контролю.

Якщо осад від надлишку луку не розчинився, то досліджуваний розчин містить катіони п'ятої або шостої аналітичних груп. Тому на осад діють розчином амоній гідроксиду. Якщо осад повністю розчинився, то це підтверджує присутність катіонів шостої аналітичної групи. Тому досліджуваний розчин катіонів шостої аналітичної групи аналізують за ходом аналізу катіонів шостої аналітичної групи.

## СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ШОСТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Попередні дослідження

### 1. Виявлення присутності купрум(II)-катіона у розчині:

а) Дією калій броміду  $\text{KBr}$  у присутності концентрованої сульфатної(VI) кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

До краплі розчину калій броміду в концентрованій сульфатній кислоті додають 1-2 краплі досліджуваного розчину і спостерігають появу карміново-червоного кольору.

б) Дією концентрованого розчину  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . До краплі досліджуваного розчину додають краплями концентрований розчин  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і виявляють інтенсивно-синій колір розчину. (Цій реакції заважає нікол(II)-катіон).

в) Дією заліза на невелику порцію досліджуваного розчину і спостерігають появу червоної вільної міді.

(Цій реакції заважає меркурій(II)-катіон).

г) Дією калій йодиду  $\text{KI}$  у присутності невеликого об'єму бензену чи бензину. (Цій реакції не заважає меркурій(II)-катіон).

### 2. Виявлення присутності нікол(II)-катіона

На смужку фільтрувального паперу наносять по краплі досліджуваного розчину, амоніаку, диметилглюксиму і спостерігають утворення яскраво-червоної плями.

### 3. Виявлення присутності кобальт( II)-катіона

На краплинну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину, до якої додають кілька кристаликів амоній чи калій тіоціанату ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$ ) і спостерігають появу синього забарвлення.

#### 4. Виявлення присутності меркурій(II)-катиона

На очищену мідну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину і спостерігають утворення "срібної плями", утворення вільної ртуті.

Відокремлення купрум(II)- і меркурій(II)-катионів

Якщо купрум(II)- чи меркурій(II)-катион або обидва присутні у розчині, то останні відокремлюють від решти катионів шостої аналітичної групи.

##### ПЕРШИЙ ВАРІАНТ

Половину досліджуваного розчину підкислюють сульфатною кислотою до кислої реакції і додають рівний об'єм свіжоприготовленого насиченого розчину динатрій триоксотіосульфат-вода(1/5)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і кип'ячать 2-3 хв до утворення чорного осаду сульфідів. Осад (I) відфільтровують і фільтрат (I), який містить кобальт(II)-, кадмій(II)- і нікол(II)-катиони, залишають (етикетка!) для подальшого аналізу.

Аналіз осаду (I). Осад (I) на фільтрі промивають 2-3 рази холодною дистильованою водою, переносять з фільтром у фарфорову чашку і при нагріванні розчиняють у розчині нітратної(V) кислоти з молярною концентрацією  $\text{HNO}_3$  2 моль/дм<sup>3</sup>. Залишок осаду (I), що при цьому не розчинився, відокремлюють фільтруванням. На фільтрі чорний осад меркурій(II) сульфідів, а в фільтраті купрум(II)-катион. Фільтрат (2) залишають для аналізу (етикетка!). Осад меркурій(II) сульфідів переносять з фільтром у фарфорову чашку і за нагрівання у присутності окисника гідроген пероксиду ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) розчиняють у хлоридній ( $\text{HCl}$ ) або ацетатній ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) кислотах.

Розчин охолоджують, відфільтровують від паперу чи можливих забруднень (сірки) і в фільтраті (3) виявляють присутність меркурій(II)-катиона однією з будь-яких характерних реакцій.

У фільтраті (2) виявляють купрум(II)-катион за допомогою однієї з характерних реакцій.

Фільтрат (1) ділять на три частини. У першій частині відкривають кобальт(II)-катион, додаючи кристалики амоній тіоціанату і доступний органічний неелектроліт (наприклад, аміловий спирт, суміш ефіру та амілового спирту тощо). У другій частині виявляють присутність нікол(II)-катиона в амоніачно-лужному середовищі за допомогою диметилглюксиму. У третій - виявляють кадмій-катион краплинною реакцією з калій тетраїодобісмутатом(III) -  $\text{K}[\text{ViI}_4]$ .

##### ДРУГИЙ ВАРІАНТ

Провівши попередні дослідження на присутність окремих катионів шостої аналітичної групи, до половини решти досліджуваного розчину додають концентрованого  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і близько 2 см<sup>3</sup> розчину амоній хлориду  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до повного розчинення осаду. До половини розчину амоніачних комплексів катионів шостої аналітичної групи доливають близько 3-4 см<sup>3</sup> лужного розчину натрій тетрагідроксостанату(II). В осад випадає відновлена металічна ртуть.



Перевіряють на повноту відновлення меркурій(II)-катиона. Осад ртуті відфільтровують. Фільтрат підкислюють сульфатною кислотою до кислої реакції. В окремій порції кислого розчину суміші катіонів шостої аналітичної групи виявляють кадмій(2+)-йон краплинним методом. Решту катіонів не виявляють, оскільки про їх присутність відомо з попередніх досліджень.

Якщо осад не розчиняється у розчині амоній гідроксиду або розчиняється не повністю, то у розчині присутні катіони п'ятої аналітичної групи.

Розчин аналізують за ходом аналізу катіонів п'ятої аналітичної групи.

## СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ П'ЯТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Попередні дослідження

1. **Відкриття ферум(II)-катиона** в окремій порції досліджуваної суміші за допомогою диметилгліоксиму.

2. Якщо досліджуваний розчин з осадом (продукти можливого гідролізу солей бісмуту(III), стибію(III) і (V) та феруму(II) і (III), то до частини його доливають небагато розчину нітратної(V) кислоти, протягом 2-3 хв нагрівають до кипіння і фільтрують. При цьому продукти гідролізу солей бісмуту(III) та феруму(II) і (III) повністю переходять у розчин, а значна частина стибій(III) і (V) гідроксидів залишається в осаді, який відфільтровують, промивають і досліджують окремо на стибій (III)- і (V)-катіони.

В окремій пробі фільтрату від стибій гідроксиду виявляють:

1. Бісмут(III)-катіон, додаючи до 2-3 крапель фільтрату досліджуваного розчину стільки ж лужного розчину натрій тетрагідроксостанату(II)  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ . Утворення чорного осаду вільного бісмуту підтверджує присутність у розчині бісмут(III)-катиона.

2. Сتيبій(III)- і (V)-катіони виявляють реакцією гідролізу. Для цього до  $1 \text{ см}^3$  фільтрату досліджуваного розчину додають рівний об'єм нітратної(V) кислоти, 2-3-кратний об'єм води і утворений у результаті гідролізу осад стибій(III) чи (V) гідроксидів відокремлюють фільтруванням. Одержаний осад розчиняють у невеликому об'ємі хлоридної кислоти і розчин перевіряють на наявність Sb(III)- і (V)-катіонів будь-якою характерною для них реакцією:

- відновленням Sb(III) чи (V) до металічного стибію;
- відновленням стибій-катіонів до стибіну  $\text{SbH}_3$ ;
- родаміном Б або метилфіолетовим барвником для  $\text{Sb}^{5+}$ -йона.

3. Ферум(III)-катіон виявляють дією  $\text{NH}_4\text{SCN}$  амоній тіоціанату.

4. Манган(II)-катіон виявляють, додавши 1-2 краплі фільтрату досліджуваного розчину до киплячої суміші  $1 \text{ см}^3$  розчину нітратної(V) кислоти з молярною концентрацією  $\text{HNO}_3$  2 моль/дм<sup>3</sup> з кількома кристаликами плюмбум(IV) оксиду. Поява малинового забарвлення розчину над осадом засвідчує про присутність у досліджуваному розчині манган(II)-катиона. Якщо в розчині виявлені стибій(III)- і (V)- та бісмут(III)-катіони, то аналіз суміші ведуть за такою схемою.

### 1. Аналіз суміші

До решти фільтрату досліджуваного розчину додають залізних ошурків і хлоридну кислоту з молярною концентрацією речовини  $\text{HCl}$  6 моль/дм<sup>3</sup> до сильно кислої реакції. Суміш нагрівають до кипіння. При цьому стибій(III)- і (V)- та бісмут(III)-катиони відновлюються до металічного стану (Перевіряють на повноту виділення (відновлення) характерними реакціями для стибій(III)- і (V)- та бісмут(III)-катионів). Чорний осад відфільтровують і не досліджують.

Фільтрат 1, що містить  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Mn}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{2+}$ - і  $\text{Fe}^{3+}$ -іони, аналізують.

### 2. Відокремлення $\text{Mg}^{2+}$ -катиона

До фільтрату 1 додають  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до лужної реакції, 1-2 см<sup>3</sup> розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  з молярною концентрацією  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 моль/дм<sup>3</sup> і 8-10 крапель розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  з масовою часткою речовини 3%. Суміш кип'ятять до видалення надлишку  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Осади  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  і  $\text{MnO}_2$  відфільтровують. У фільтраті 2 виявляють магній(2+)-катион характерними реакціями.

### 3. Аналіз осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{MnO}_2$

Осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , і  $\text{MnO}_2$  на фільтрі промивають кілька разів дистильованою водою і промивні води не досліджують. Промитий осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , і  $\text{MnO}_2$  розчиняють у 2 М розчині нітратної(V) кислоти за нагрівання. При цьому ферум(III) гідроксид переходить у розчин, а манган(IV) оксид залишається в осаді.

У фільтраті виявляють ферум(III)-катион за допомогою  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , а осад  $\text{MnO}_2$  розчиняють у невеликому об'ємі концентрованого розчину гідроген хлориду  $\text{HCl}$  і в розчині виявляють  $\text{Mn}^{2+}$ -йон:

- а) окисненням його до  $\text{MnO}_4^-$ -йона;
- б) осад  $\text{MnO}_2$  кип'ятять з  $\text{PbO}_2$  у середовищі нітратної (V) кислоти.

Отже, при систематичному ході аналізу катионів п'ятої аналітичної групи виділення окремих катионів з їх суміші ґрунтується на таких властивостях відповідних їм сполук:

- а) солі Стибію повністю гідролізують у присутності у розчині нітратної(V) кислоти, тоді як солі Бісмуту за цих умов не гідролізують;
- б) нерозчинність  $\text{MnO}_2$  у розведеній нітратній(V) кислоті;
- в) розчинність  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  у розчині амонійних солей (приклад:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ );
- г) високий ступінь гідролізу бісмут(III) хлориду  $\text{BiCl}_3$ .

## АНАЛІЗ СУМІШІ КАТІОНІВ П'ЯТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ ЗА УМОВИ ВІДСУТНОСТІ $\text{Sb}(\text{III})$ - І $\text{Sb}(\text{V})$ -КАТІОНІВ

Виконавши попередні дослідження, до решти досліджуваного розчину додають  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до лужної реакції, близько 2 см<sup>3</sup> 2 М розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і 0,5 см<sup>3</sup> розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  з масовою часткою речовини 3%, суміш кип'ятять до видалення надлишку  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1-2 хв). При цьому в осаді будуть  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  і  $\text{MnO}_2$ , а в розчині магній(2+)-катион, який відокремлюють фільтруванням.

Виявлення магній-катиона

До 2-3 крапель фільтрату додають стільки ж крапель розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  і суміш нагрівають до кипіння. Утворення білого кристалічного осаду  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  свідчить про присутність у розчині  $\text{Mg}^{2+}$ -йона.  $\text{Mg}^{2+}$ -йон виявляють також дією розчином 8-оксихіноліну.

#### **Аналіз осаду**

Осад  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}_2$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , розчиняють у 2 М розчині  $\text{HNO}_3$ . При цьому  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  розчиняються, а  $\text{MnO}_2$  залишається в осаді. (Перевіряють на повноту розчинення  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , тобто операцію розчинення осаду проробляють кілька разів). Осад  $\text{MnO}_2$  промивають кілька разів холодною дистильованою водою і аналізують як описано вище.

Аналіз фільтрату. Фільтрат, що містить  $\text{Bi}^{3+}$ - і  $\text{Fe}^{3+}$ -йони, ділять на дві частини і в першій половині виявляють ферум(III)-катіон краплинним методом, діючи  $\text{NH}_4\text{SCN}$  або  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . У другій частині розчину виявляють  $\text{Bi}^{3+}$ -йон лужним розчином станум(II) хлориду.

Одержані дані про присутність катіонів чи катіона у розчині досліджуваної речовини полегшують відкриття аніонів, оскільки часто відкриті катіони виключають деякі аніони, а іноді навіть цілі групи їх. Наприклад, якщо водний розчин містить кальцій-катіони, то відсутні фосфат-, карбонат- та інші аніони цієї групи.

Проте кінцевий висновок про склад досліджуваної речовини робиться на основі всіх одержаних даних аналізу.

Відкриття аніонів при відсутності в досліджуваному розчині катіонів важких металів

#### **1. Виявлення аніонів першої аналітичної групи**

До кількох крапель досліджуваного розчину додають кілька крапель розчину барій дихлориду або барій динітрату. Утворення білого осаду підтверджує наявність у розчині аніонів першої групи: якщо реакція розчину кисла, то присутній сульфат-аніон, якщо реакція розчину нейтральна або слабколужна, то присутні сульфід-, карбонат-, силікат- і фосфат-аніони.

У досліджуваному розчині дробним ходом аналізу виявляють присутність окремих аніонів першої аналітичної групи.

2. Якщо відсутні аніони першої аналітичної групи, то виявляють аніони другої аналітичної групи. Для цього до кількох крапель досліджуваного розчину додають кілька крапель розчину аргентум нітрату у присутності нітратної кислоти. Утворення осаду підтверджує присутність у розчині аніонів другої аналітичної групи: чорний осад - присутній сульфід-аніон, білий - хлорид-аніон, жовтуватий - бромід-аніон.

3. Якщо осад не утворюється, то аніони другої аналітичної групи відсутні. Тому з нової порції досліджуваного розчину дробним методом відкривають аніони третьої аналітичної групи характерними реакціями ацетат-, нітрит- і нітрат-аніонів.

Можна поступити навпаки, тобто спочатку виявити аніони, а потім на основі виявлених аніонів зробити висновок про присутність деяких катіонів і виявляти їх у розчині. Виявивши у розчині катіони чи катіон і аніони чи аніон, встановлюють склад досліджуваної речовини.