

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

Чеботарьов О. М., Топоров С. В.,
Гузенко О. М., Хома Р. Є.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Практикум
до лабораторних робіт для студентів ІІ курсу
факультету хімії та фармації

ОДЕСА
ОНУ
2020

УДК 543.061

Ч-343

Рецензенти:

Нестеркіна М. І. кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічних та фармацевтичних технологій Одеського національного політехнічного університету;

Кіосе Т. О. кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 5 від 25.06.2020 р.

Чеботарьов О. М.

Ч 343

Аналітична хімія. Якісний аналіз : практикум для студентів ф-ту хімії та фармації першого (бакалаврського) рівня освіти / О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, О. М. Гузенко, Р. Є. Хома. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. – 118 с.

ISBN 978-617-689-392-9

Практикум складено відповідно до програми курсу «Аналітична хімія». Він містить відомості щодо теоретичних та практичних основ методів якісного аналізу, наведено реакції визначення катіонів та аніонів, а також приклади рішення задач за розділом «Якісний аналіз».

Рекомендований для студентів природничих факультетів при підготовці до занять, які навчаються за спеціальностями 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)» та 226 «Фармація, промислова фармація».

УДК 543.061

ISBN 978-617-689-392-9

© Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Гузенко О. М., Хома Р. Є., 2020

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ І. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	6
РЕАКЦІЇ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ	11
1. Катіони першої аналітичної групи (K^+ , Na^+ , NH_4^+)	11
2. Катіони другої аналітичної групи (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+})	21
3. Катіони третьої аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})	32
4. Катіони четвертої аналітичної групи (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$)	42
5. Катіони п'ятої аналітичної групи (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$).....	54
6. Катіони шостої аналітичної групи (Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+})	67
РОЗДІЛ ІІ. РЕАКЦІЇ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ	79
7. Перша група аніонів (CO_3^{2-} , BO_2^- , $B_4O_7^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , $C_2O_4^{2-}$)	80
8. Друга група аніонів (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-})	90
9. Третя група аніонів (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-)	97
10. Органічні реагенти в якісному аналізі.....	103
РОЗДІЛ ІІІ. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ	106
Контрольні питання до розділу	115
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	116

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука, яка розробляє теоретичні основи і методи хімічного аналізу. Практичним завданням аналітичної хімії є встановлення хімічного складу речовин або їхніх сумішей. Аналітична хімія складається з двох розділів: якісного і кількісного аналізу. Метою якісного аналізу є виявлення складових частин невідомої індивідуальної речовини або суміші речовин, а кількісного – визначення кількісного співвідношення складових частин речовин.

Аналітична хімія, як одна з провідних дисциплін, останнім часом зазнала значних змін. Постійне зростання вимог до якості промислових матеріалів та продукції сільського господарства, розвиток науки поряд з необхідністю посилення контролю за станом навколишнього середовища, покращення діагностики захворювань людини та тварин – все це викликало появу та розробку цілого ряду прикладних завдань до багатьох видів хімічного аналізу. Це – технічний, харчовий, сільськогосподарський, біохімічний, фармацевтичний, токсикологічний, санітарно-гігієнічний та багато інших. Теоретичні основи аналітичної хімії розглядаються, виходячи з позицій ряду найбільш важливих законів – періодичного закону, закону діючих мас, протолітичної теорії Бренстеда та Лоурі, що дозволяє більш детально вивчити та пояснити протікання хіміко-аналітичних реакцій. У програмі значна увага приділяється хімічним методам якісного аналізу.

Метою курсу є оволодіння теоретичними знаннями і практичними навичками якісного аналізу речовин, розвиток аналітичного мислення, встановлення взаємозв'язку між будовою речовини та її властивостями.

Основні завдання курсу:

- вивчення студентами теоретичних основ аналітичної хімії, дослідження аналітичних властивостей і аналітичних реакцій речовин, встановлення взаємозв'язку між будовою речовин і їх аналітичними властивостями, використання закону діючих мас, кислотно-основної рівноваги, окислювально-відновних реакцій, комплексних сполук, органічних реагентів в теорії і практиці аналітичної хімії;
- оволодіння технікою якісного напівмікроаналізу, способами підготовки зразків до аналізу;
- ознайомлення студентів з літературою по аналітичній хімії;
- оволодіння навичками і способами розв'язання основних типів задач з аналітичної хімії, вивчення можливостей їх практичного застосування.

Дані методичні вказівки складаються з двох розділів: якісний аналіз та приклади розв'язування задач; передбачають самостійне вивчення студентами необхідних теоретичних питань за допомогою підручників з аналітичної хімії, розв'язання розрахункових завдань в рамках індивідуальної роботи студента, містять перелік контрольних питань до поточного та модульного контролю знань.

РОЗДІЛ І. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Аналітична хімія – це наука про методи визначення хімічного складу речовин. Вона має два основних розділи: якісний аналіз та кількісний аналіз. Завдання *якісного аналізу* – виявляти, з яких елементів, іонів або хімічних сполук складається досліджуваний зразок та ідентифікувати сполуки. Мета *кількісного аналізу* – визначити кількісні співвідношення між складовими частинами речовин.

З чималого різноманіття хімічних і фізичних процесів, у яких може взяти участь елемент, для аналітичних цілей використовують лише ті, які супроводжуються *аналітичним ефектом*, який дозволяє одержати інформацію про наявність і кількість відповідного елементу. Найбільш поширеними аналітичними ефектами є: утворення осаду, виділення газоподібних речовин, утворення кристалів (мікрокристалоскопічні реакції), зміна кольору розчину, проба на забарвлення полум'я у присутності відповідних солей та ін. Процеси (реакції), які супроводжуються аналітичними ефектами, називають *аналітичними*.

При виконанні хімічного якісного аналізу потрібна певна кількість речовини. В залежності від взятої для аналізу кількості речовини методи аналізу діляться на макрометоди, напівмікрометоди, мікрометоди та ультрамікрометоди.

При *макроаналізі* використовують 0,5–1,0 г речовини або 20–50 мл розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах, осаді відділяють фільтруванням через фільтри,

наприклад, паперові.

При *мікроаналізі* використовують, як правило, від 0,001 до 0,010 г речовини або від 0,05 до 0,50 мл розчину, реакції виконують крапельним або мікрокристалоскопічним методом.

Напівмікроаналіз займає проміжне становище між макро- та мікрометодами. Для аналізу звичайно використовують від 0,01 до 0,10 г сухої речовини або 0,5–5,0 мл розчину. Аналітичні реакції звичайно проводять у конусних пробірках, дозування розчину проводиться за допомогою крапельниці. Розділення твердої та рідкої фази проводять за допомогою центрифуги.

Щоб виявити і кількісно визначити окремий компонент, використовують певну його властивість, яка відрізняє компонент від інших. У більшості випадків речовину переводять спочатку в розчин, потім визначають у ньому окремі компоненти – іони або молекули. При виборі реакції обов'язково враховують її *чутливість*, а саме – найменшу кількість (*відкриваний мінімум*) речовини або іонів, які можна виявити за допомогою тієї або іншої реакції в певних умовах. Тобто, чим меншу кількість речовини можна виявити за тією чи іншою реакцією, тим вона чутливіша. Чутливість реакцій значною мірою залежить від умов їх проведення: рН розчину, температури, перемішування, концентрації взаємодіючих речовин тощо. На чутливість реакцій також впливають сторонні іони, які в більшості випадків присутні в досліджуваному розчині. Реакції, проведенню яких не заважають сторонні іони, називають *специфічними*.

Якісне виявлення іонів у розчинах можна виконувати дробним і систематичним методами аналізу.

Принцип дробового методу полягає в тому, що іони одного елемента виявляють певними характерними реакціями в присутності всіх інших іонів. При аналізі складної суміші, спочатку відділяють сторонні іони, які заважають виявленню, потім використовують реактиви, які були б специфічними для іонів одного елемента і не реагували б з іншими з утворенням продуктів реакції зі схожими властивостями.

Систематичний хід аналізу заснований на використанні схем розділення іонів на окремі групи. В якісному аналізі для розділення аніонів і катіонів найчастіше використовують реакції осадження з використанням групових реагентів. *Груповим реагентом* називають реактив, який з певною групою елементів дає подібні аналітичні реакції. При цьому елементи поділяються на окремі аналітичні групи, які можна відділити в ході аналізу. Найбільш відомі кислотно-лужна класифікація катіонів (табл. 1) і класифікація аніонів, в основу якої покладена різна розчинність солей барію та аргентуму (табл. 2). Групові реактиви використовуються як для відокремлення груп іонів, так і для перевірки їх присутності в розчині, а саме, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з іонів даної групи.

Таблиця 1

Розподіл катіонів за кислотно-лужною класифікацією

Аналіт. група	Катіони	Груповий реагент	Сполуки, що утворюються	Склад і властивості осадів
I	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає	-----	Хлориди (MeCl), сульфати (MeSO_4) та гідроксиди (MeOH) розчиняються у воді
II	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2н розчин HCl	Осади AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2	Хлориди (MeCl , MeCl_2) нерозчинні у воді та розведених кислотах
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	2н розчин H_2SO_4	Осади CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4	Сульфати (MeSO_4) нерозчинні у воді та кислотах
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , As(III) , As(V)	Надлишок 4н розчину NaOH	Розчини $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Al(OH)}_4]^{3-}$, $[\text{Cr(OH)}_6]^-$, $[\text{Sn(OH)}_3]^-$, $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Гідроксиди (Me(OH)_n) розчинні в надлишку NaOH
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb(III) , Sb(V)	Надлишок 25% розчину NH_4OH	Осади Mg(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_2	Гідроксиди (Me(OH)_n) нерозчинні в надлишку NaOH та NH_4OH
VI	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Надлишок 25% розчину NH_4OH	Розчини $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$	Гідроксиди (Me(OH)_2) розчинні в надлишку NH_4OH з утворенням аміакатів

Таблиця 2

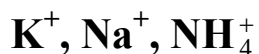
Класифікація аніонів

Аналіт. група	Аніони				Дія групового реагенту
I	CO_3^{2-} - карбонат BO_2^- - борат $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - тетраборат SO_4^{2-} - сульфат SO_3^{2-} - сульфїт $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - тіосульфат PO_4^{3-} - фосфат	CrO_4^{2-} - хромат SiO_3^{2-} - силікат AsO_4^{3-} - арсенат AsO_3^{3-} - арсенїт F^- - фторид $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - оксалат			З AgNO_3 та BaCl_2 утворюються осад, розчинні в HNO_3^*
II	Cl^- - хлорид Br^- - бромід I^- - йодид S^{2-} - сульфід	$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ - ферроціанід $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ - ферриціанід SCN^- - тіоціанат (роданід)			З AgNO_3 утворюються осад, які нерозчинні в HNO_3 ; з BaCl_2 – осад не утворюються
III	NO_3^- - нітрат NO_2^- - нітрит				Групового реагенту немає, з AgNO_3 і BaCl_2 – осад не утворюються

* сульфат-іон SO_4^{2-} – виключення з цієї групи. З AgNO_3 – осад утворюється тільки в концентрованих розчинах; з BaCl_2 – осад, не розчиняється в HNO_3 .

РЕАКЦІЇ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ

1. КАТІОНИ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ



Загальна характеристика групи. До I аналітичної групи відносять катіони лужних металів і NH_4^+ . Будова електронних оболонок K^+ та Na^+ подібна та схожа на будову електронних оболонок атомів інертних газів Ar та Ne відповідно. Поляризаційні властивості цих катіонів малі, тому що вони мають великі радіуси. Усі катіони цієї аналітичної групи утворюють сполуки з іонним типом хімічного зв'язку та більшість з них добре розчиняється у воді. Тому катіони I аналітичної групи не мають групового реагенту. Іони K^+ та Na^+ стійкі по відношенню до окисників та відновників.

Гідратовані іони K^+ , Na^+ та NH_4^+ – безбарвні. Солі цих іонів мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони. Наприклад: Na_2CrO_4 – жовтий, KMnO_4 – фіолетовий.

В табл. 3 наведено дію деяких реагентів на катіони I аналітичної групи.

Таблиця 3

Дія деяких реагентів на катіони I аналітичної групи

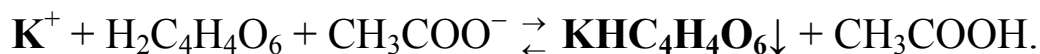
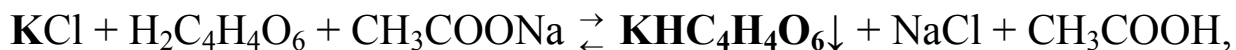
Катіон Реагент	K^+	Na^+	NH_4^+
	Аналітичний ефект та властивості сполук, що утворюються (умови виконання реакцій)		
Натрію гідроксид $NaOH$, калію гідроксид KOH	—	—	виділяється NH_3 (при нагріванні)
Калію карбонат K_2CO_3 , натрію карбонат Na_2CO_3	—	—	виділяється NH_3 (при нагріванні)
Реактив Несслера $K_2[HgI_4] + KOH$	—	—	$[NH_2Hg_2I_2]I$ рудо- бурий осад (pH 9)
Винна кислота $H_2C_4H_4O_6$	$KHC_4H_4O_6$ – білий криста- лічний осад, роз- чинний у кисло- тах та лугах (CH_3COONa , pH 5÷7)	—	$NH_4HC_4H_4O_6$ – білий кристалічний осад, розчинний у кислотах та лугах (CH_3COONa , pH 5÷7)
Гексанітро- кобальтат(III) натрію $Na_3[Co(NO_2)_6]$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ – жовтий криста- лічний осад, розчинний у мінеральних кислотах	—	$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ – жовтий криста- лічний осад, розчинний у мінеральних кислотах
Гексанітрокупрат(II) натрію – плумбуму $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ – чорний кристалічний осад, розчинний у кислотах та лугах; чорні кубічні кристали (pH 7)	—	$(NH_4)_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ – чорний кристалічний осад
Гексагідроксостибі- ат(V) калію $K[Sb(OH)_6]$	—	$Na[Sb(OH)_6]$ – білий криста- лічний осад, розчинний у кислотах та лугах (pH>7)	—
Цинкуранілацетат	—	$NaZn(UO_2)_3$	—

Катіон Реагент	K^+	Na^+	NH_4^+
	Аналітичний ефект та властивості сполук, що утворюються (умови виконання реакцій)		
$Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + CH_3COOH$		$\cdot (CH_3COO)_9 \cdot$ $\cdot 9H_2O \downarrow$, безбарвні тетрагональні й октаедричні кристали	
Забарвлення полум'я	Фіолетовий колір	Жовтий колір	—

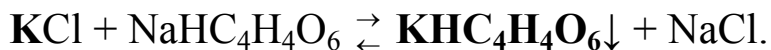
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакції іонів калію

1. Дія суміші винної кислоти з ацетатом натрію. Іони калію утворюють білий кристалічний осад гідротартрату калію:



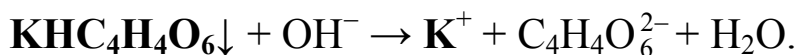
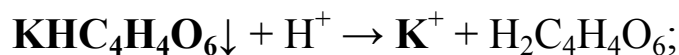
1а. Дія кислої солі винної кислоти (гідротартрату натрію) $NaHC_4H_4O_6$:



Особливості умов виконання реакції.

1. У міру проходження реакції в розчині накопичуються іони H^+ , внаслідок чого рівновага реакції зрушується у зворотну сторону. Щоб цього не відбувалося, до реагуючої суміші додають декілька капель ацетату натрію. Звичайно реакцію проводять при рН 5-7.

2. Осад $KHC_4H_4O_6$ розчинний у мінеральних кислотах та лугах:



3. Концентрації аналізованого розчину і реактиву повинні бути високими.
4. Реакцію проводять на холод, тому що розчинність гідротартрату калію сильно збільшується з підвищенням температури розчину.
5. Гідротартрат калію здатний утворювати пересичені розчини, тому потирання стінок пробірки скляною паличкою прискорює утворення осаду.

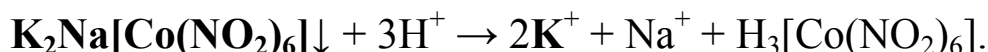
Отже, при виявленні іонів K^+ за допомогою $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ слід виконувати такі умови:

- розчин повинен бути нейтральним або слабко-кислим і досить концентрованим;
- реакцію потрібно проводити в охолодженому розчині;
- реакцію треба проводити при потиранні стінок пробірки скляною паличкою.

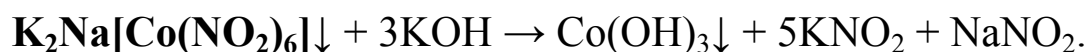
2. Дія гексанітрокобальтату (III) натрію $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Іони калію з цим реагентом утворюють жовтий кристалічний осад гексанітрокобальтату (III) калію натрію:



Осад розчинний у мінеральних кислотах з утворенням нестійкої кислоти $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ при $\text{pH} < 4$:

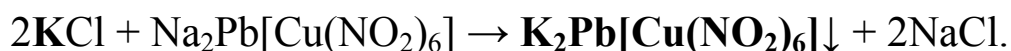


Луги розкладають реагент з утворенням бурого осаду $\text{Co}(\text{OH})_3$:



Іони амонію заважають знаходженню іонів калію, тому що реагують аналогічно іонам калію.

3. Дія гексанітрокупрату (II) натрію-свинцю. Потрійний нітрит – гексанітрокупрат (II) натрію-свинцю $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ утворює в нейтральному або слабнокислому (pH 5) середовищі чорні або коричневі кубічні кристали $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:

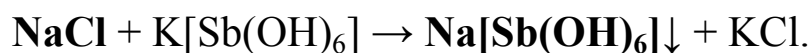


4. Забарвлення полум'я (фармакопейна проба). Солі калію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у фіолетовий колір. При наявності у розчині іонів натрію, які забарвлюють полум'я у жовтий колір і маскують фіолетове забарвлення іонів калію; спостереження полум'я слід вести крізь кобальтове синє скло або індигову призму.

Реакції іонів натрію

1. Дія гексагідроксостибіату калію $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Концентровані розчини солей натрію при взаємодії з цим реагентом утворюють білий кристалічний осад:



$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – дрібний кристалічний осад, швидко осідає на дно пробірки, частково пристає до стінок. Осад добре видно, коли нахилити пробірку або вилити з неї розчин. Якщо осад відразу не випадає (пересичений розчин), треба потерти стінки пробірки скляною паличкою й охолодити розчин.

Особливості умов виконання реакції.

1. У досліджуваному розчині повинна бути нейтральна або слабко-лужна реакція. У кислому середовищі реагент $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ розкладається, в результаті чого утворюється білий аморфний осад метасурм'яної кислоти HSbO_3 :



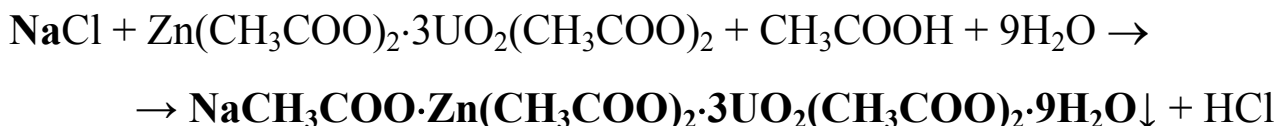
Цей осад приймають за осад $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ і роблять помилковий висновок про наявність у розчині іонів натрію. Тому кислі розчини спочатку нейтралізують лугом KOH .

2. Сіль $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ помітно розчиняється у воді і здатна утворювати пересичені розчини, тому з розбавлених розчинів осад не випадає або випадає через тривалий час. Концентрація солі натрію в розчині повинна бути досить високою, розбавлені розчини спочатку концентрують випарюванням.
3. Реакцію треба проводити на холоді, бо розчинність $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ зростає з підвищенням температури.
4. Солі амонію заважають реакції. В наслідок гідролізу водні розчини солей амонію мають кислу реакцію, тому реактив $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ у присутності амонійних солей розкладається, як у випадку дії кислот. Іони Mg^{2+} також заважають виявленню іонів Na^+ , бо вони з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ утворюють кристалічний осад, який легко можна прийняти за кристалічний осад $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.
Отже, при виявленні іонів Na^+ за допомогою $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ слід виконувати такі умови:

- у досліджуваному розчині не повинно бути іонів NH_4^+ і Mg^{2+} ;

- розчин повинен бути нейтральним або слабко-лужним і досить концентрованим;
- реакцію потрібно проводити у охолоджену розчині.

2. Дія цинк-ураніл-ацетату $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$. Іони натрію з цим реагентом у нейтральних або оцтовокислих розчинах утворюють блідо-жовтий осад цинк-ураніл-ацетату натрію:

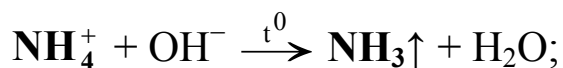


Під мікроскопом кристали $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ мають вигляд правильних октаедрів або тетраедрів. Виявленню іонів Na^+ у цьому випадку не заважають іони K^+ та NH_4^+ .

3. Забарвлення полум'я. Солі натрію забарвлюють полум'я пальника в жовтий колір.

Реакції іонів амонію

1. Дія лугу. Іони амонію реагують з розчинами лугів (KOH , NaOH). При нагріванні виділяється газоподібний аміак:

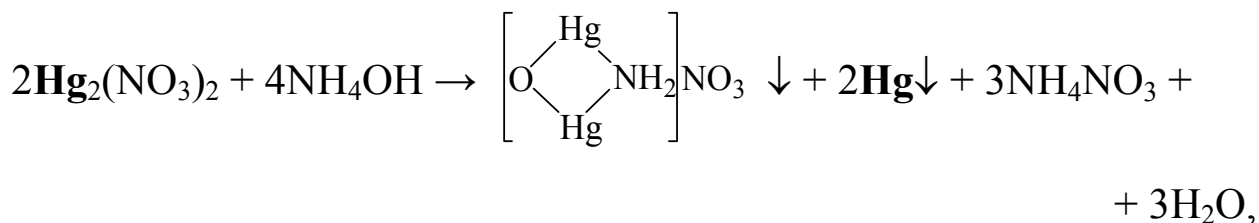


Ця реакція специфічна, досить чутлива. Інші катіони не заважають знаходженню іонів амонію.

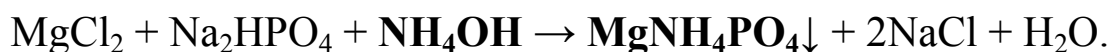
Газоподібний аміак може бути виявлений декількома способами:

- за характерним запахом;

- за посинінням червоного лакмусового папірця, змоченого дистильованою водою;
- відповідними хімічними реакціями, наприклад, реакція між аміаком і нітратом ртуті(І) відбувається за таким рівнянням:

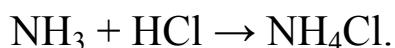


або аміаком, хлоридом магнію та гідрофосфатом натрію:



При цьому відбувається диспропорціонування ртуті(І) у ртуть(ІІ) і металічну ртуть. Фільтрувальний папір, змочений розчином нітрату ртуті (І), чорніє. Почорніння фільтрувального паперу зумовлюється виділенням вільної металічної ртуті.

При внесенні в газоподібний аміак скляної палички, змоченої концентрованою соляною кислотою, з'являється білий “димок” хлориду амонію NH_4Cl внаслідок такої хімічної реакції:



2. Дія реактиву Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Іони амонію з реактивом Несслера (лужний розчин $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) утворюють червоно-бурий аморфний осад амідного комплексу ртуті (ІІ) складу $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_2]\text{I}\downarrow$. Цей амідний комплекс має таку назву: йодид дийододимеркурамонію.



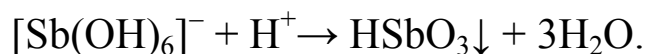
Реакція дуже чутлива. При малих концентраціях іонів амонію осад не утворюється, а розчин забарвлюється у жовтий колір. У кислому

розчині реагент $K_2[HgI_4]$ руйнується з утворенням червоного осаду HgI_2 . Реакцію потрібно проводити в нейтральному або лужному середовищі. Реакції заважають іони важких металів, які утворюють з лугами забарвлені гідроксиди $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ тощо.

3. Дія гексагідроксостибіату калію $K[Sb(OH)_6]$ на розчин, що містить іони амонію. У розчині солей амонію відбувається гідроліз:



У кислому середовищі $K[Sb(OH)_6]$ розкладається, утворюється білий осад $HSbO_3$:

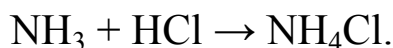


4. Відношення солей амонію до нагрівання. Усі солі амонію при високій температурі розкладаються. Процес розкладання солей амонію залежить від природи аніону.

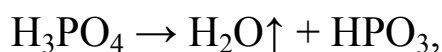
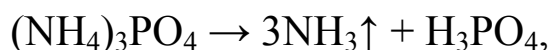
Солі амонію, що містять аніон леткої кислоти (HCl , HBr , HF тощо) при нагріванні розкладаються на газоподібний аміак і летку кислоту, наприклад,



Але при виході із зони високої температури продукти розкладу знову сполучаються, утворюючи сіль амонію:

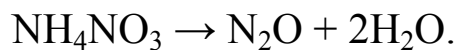


Якщо до складу солей амонію входять аніони нелетких кислот, то при прожарюванні виділяється газоподібний аміак, а нелетка кислота залишається:

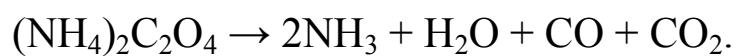
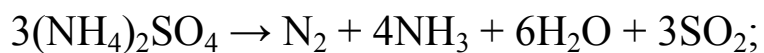
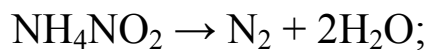


або: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{HPO}_3$.

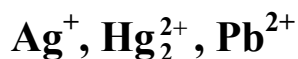
У випадках, коли аніон солі має окислювальні властивості, аміак окислюється до азоту або до оксидів азоту. Наприклад:



Приклади розкладання деяких інших солей амонію:



2. КАТІОНИ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ



Загальна характеристика групи. До II аналітичної групи відносяться катіони *d*-елементів Ag^+ , Hg_2^{2+} та *p*-елемента Pb^{2+} .

Катіони II аналітичної групи утворюють нерозчинні галогеніди (крім аргентум фториду), сульфати, сульфіді, хромати, фосфати, арсенати, гідроксиди (оксиди) та карбонати, що обумовлено їх високою поляризуючою дією.

Груповий реагент на катіони II аналітичної групи – 2 М розчин HCl , який дозволяє селективно відокремлювати ці катіони у вигляді відповідних осадів хлоридів. Для катіонів цієї групи характерні реакції комплексоутворення, для іонів Hg_2^{2+} – реакції окислення-відновлення.

Солі катіонів цієї групи безбарвні, але якщо до їх складу входять забарвлені аніони, то вони мають забарвлення. В табл. 4 - 5 наведено дію деяких реагентів на катіони II аналітичної групи.

Таблиця 4

Дія деяких реагентів на катіони II аналітичної групи

Катіон Реагент	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються		
Хлороводнева кислота HCl	AgCl білий осад, розчинний у NH_4OH ; нерозчинний у кислотах	Hg_2Cl_2 білий осад. При взаємодії з NH_4OH утворюється чорний осад $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$	PbCl_2 білий осад, розчинний у гарячій воді

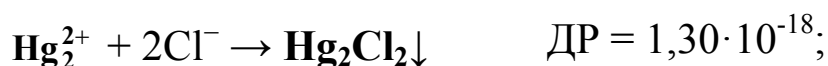
Катіон Реагент	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються		
Натрію гідроксид NaOH , калію гідроксид KOH	Ag_2O бурий осад, розчинний у NH_4OH та HNO_3	Hg_2O чорний осад, розчинний у HNO_3	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ білий осад, розчинний у NaOH та KOH , а також у HNO_3
Амонію гідроксид NH_4OH	Ag_2O бурий осад, розчинний у надлишку NH_4OH	Hg_2O чорний осад, розчинний у надлишку NH_4OH	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ білий осад, нерозчинний в NH_4OH
Натрію сульфід Na_2S , сірководнева кислота H_2S	Ag_2S чорний осад, розчинний у HNO_3	$\text{HgS} + \text{Hg}$ чорний осад, розчинний у «царській горілці» та бромній воді	PbS чорний осад, розчинний у HNO_3
Калію йодид KI	AgI жовтий осад, нерозчинний у HNO_3 і NH_4OH	Hg_2I_2 зелений осад, розчинний у надлишку KI з утворенням комплексного іону $[\text{HgI}_4]^{2-}$	PbI_2 жовтий осад, розчинний у гарячій воді та у розчині CH_3COOH
Калію хромат K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 цегляно-червоний осад, розчинний у NH_4OH та HNO_3 , нерозчинний в CH_3COOH	Hg_2CrO_4 червоний осад, розчинний у HNO_3	PbCrO_4 жовтий осад, розчинний у NaOH або KOH , а також у HNO_3 , нерозчинний CH_3COOH і NH_4OH
Сірчана кислота H_2SO_4	Ag_2SO_4 білий осад, якій утворюється з концентрованих розчинів, розчинний у гарячій воді	Hg_2SO_4 білий осад, розчинний у «царській горілці»	PbSO_4 білий осад, розчинний у NaOH або KOH , 30%-ому розчині $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ та концентрованих розчинах HCl та H_2SO_4

Реакції виявлення катіонів II аналітичної групи

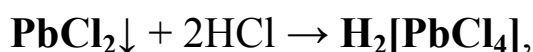
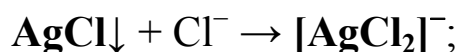
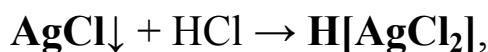
Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Ag^+	HCl	$\text{pH} \leq 7$	$\text{AgCl} \downarrow$ білий $+\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$	Pb^{2+} , Hg_2^{2+}
	KI	$\text{pH} \leq 7$	$\text{AgI} \downarrow$ жовтий	Pb^{2+} , Hg_2^{2+}
	K_2CrO_4	$\text{pH} 7$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ цегляно-червоний, розчинний в HNO_3	Катіони d-елементів
	H_2CO (формалін)	NH_4OH	$\text{Ag} \downarrow$ «срібне дзеркало»	
Hg_2^{2+}	HCl	$\text{pH} \leq 7$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ білий $+\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{HgNH}_2]\text{Cl} + \text{Hg} \downarrow$ чорний	Pb^{2+} , Ag^+
	SnCl_2 чи Cu		$\text{Hg} \downarrow$ чорний, амальгама на міді	Ag^+
	NaOH		$\text{Hg}_2\text{O} \downarrow$ чорний	
	KI		$\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$ брудно-зелений $\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow + \text{KI} \rightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{Hg} \downarrow$ чорний	
	Дифеніл-карбазид	HNO_3	синій осад	
	K_2CrO_4		$\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ червоний; розчинний в HNO_3	Катіони d-елементів
Pb^{2+}	KI		$\text{PbI}_2 \downarrow$ жовтий, CH_3COOH , $t^\circ\text{C}$ «золотий дощ»	
	Na_2S		$\text{PbS} \downarrow$ чорний; розчинний в HNO_3	
	K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	CH_3COOH	$\text{PbCrO}_4 \downarrow$ жовтий; розчинний в лугах	Катіони d-елементів
	Натрію родизонат	краплинна	осад, синя пляма	Ba^{2+} , Ag^+ , Sr^{2+} , Cd^{2+}
	Дитизон у CCl_4	NaOH краплинна	червона пляма на папері або екстракт червоного кольору	Катіони d-елементів

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчину хлороводневої (соляної) кислоти. Катіони II аналітичної групи з HCl утворюють осаді білого кольору:



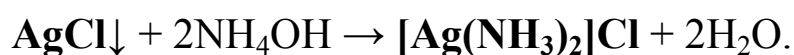
Осади хлоридів розчиняються в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексних іонів:



У зв'язку з цим не треба давати великий надлишок групового реагенту.

Найбільш розчинним з хлоридів II аналітичної групи є хлорид свинцю, який помітно розчиняється в гарячій воді (при 100 °C у 100 г H₂O можна розчинити 3,34 г PbCl₂). Це використовують для відділення PbCl₂ від інших катіонів цієї групи.

Хлорид срібла розчинний в аміаку на відміну від хлориду ртуті (I):



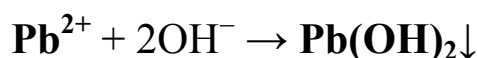
Ця реакція використовується для відділення AgCl від Hg₂Cl₂.

Якщо на осад Hg₂Cl₂ подіяти розчином аміаку, то він почорніє внаслідок утворення дрібнодисперсної металічної ртуті:

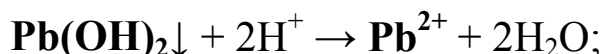


Амідохлорид ртуті $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$, який утворюється в цій реакції, можна розглядати як хлорид амонію NH_4Cl , в якому два атоми водню заміщені на один двохзарядний іон ртуті. Ця реакція використовується для визначення Hg_2^{2+} ($^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$) та відділення від інших катіонів у ході аналізу.

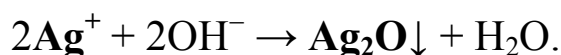
2. Дія лугів. Катіони свинцю з лугами утворюють білий осад:



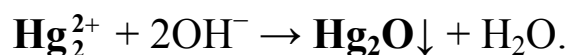
Гідроксид свинцю має амфотерні властивості, тому розчиняється як в азотній кислоті, так і в надлишку лугу:



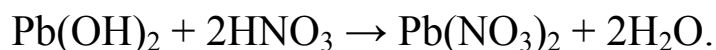
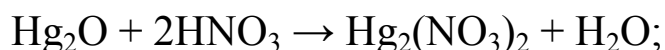
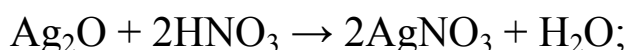
Катіони срібла з лугами утворюють білий осад гідроксиду срібла AgOH , який швидко розкладається з утворенням оксиду срібла:



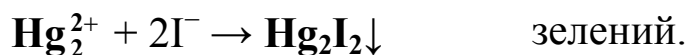
Катіони ртуті (I) при взаємодії з лугами утворюють чорний осад оксиду ртуті (I):



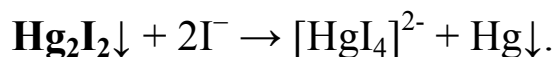
Оксиди та гідроксид катіонів другої аналітичної групи розчинні в азотній кислоті:



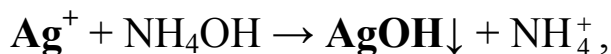
3. Дія розчину йодиду калію. Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені малорозчинні йодиди:



Йодид свинцю розчинний у підкисленій оцтовою кислотою гарячій воді, який при охолодженні випадає у вигляді «золотого дощу». Йодид ртуті (I) Hg_2I_2 реагує з надлишком реагенту:



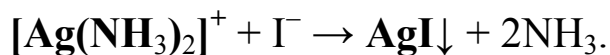
4. Дія розчину аміаку. Катіони срібла утворюють з розчином аміаку осад гідроксиду срібла білого кольору, який швидко буріє, тому що гідроксид переходить в оксид. Осад розчинний в надлишку аміаку:



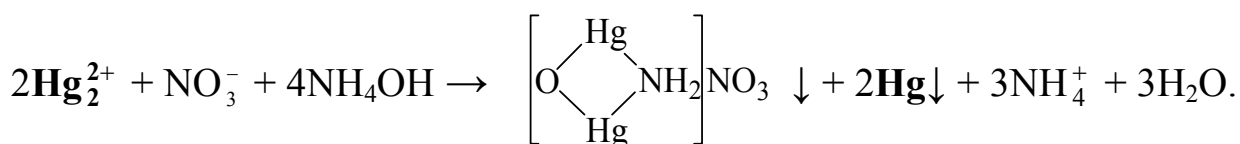
У кислому середовищі аміачний комплекс срібла руйнується:



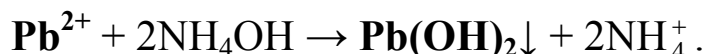
Також він руйнується під дією йодид-іонів з утворенням осаду йодиду срібла:



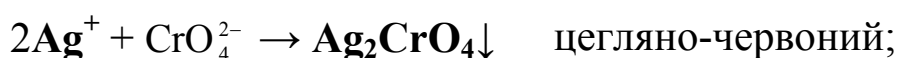
Катіони ртуті (I) з розчином аміаку утворюють аміачний комплекс ртуті (II) та металічну ртуть. Наприклад, з $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ реакція йде згідно з рівнянням:



Катіони свинцю утворюють з розчином аміаку гідроксид білого кольору, який не розчиняється в надлишку реагенту:



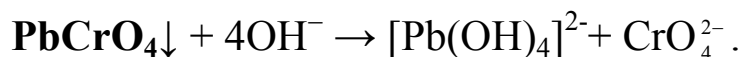
5. Дія хроматів. Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені осад при дії $\mathbf{K}_2\mathbf{CrO}_4$ чи $\mathbf{Na}_2\mathbf{CrO}_4$:



Хромат срібла легко розчиняється в розчині аміаку:



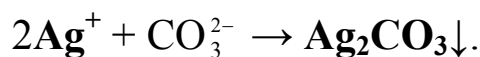
Осад хромату свинцю розчинний у гідроксидах калію та натрію:



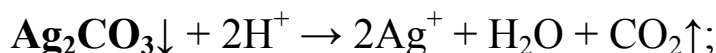
Осади хроматів розчинні в азотній кислоті:



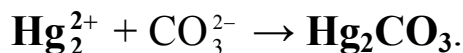
6. Дія карбонатів. Катіони срібла утворюють з карбонат-аніонами білий осад:



Карбонат срібла розчинний в азотній кислоті та розчині аміаку:



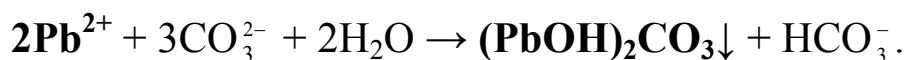
Катіони ртуті (I) утворюють з карбонат-аніонами жовтий осад:



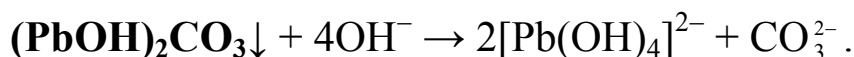
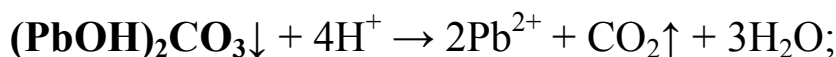
Карбонат ртуті (I) нестійкий і розкладається:



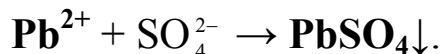
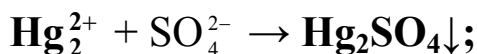
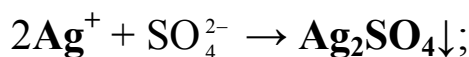
Катіони свинцю утворюють білий осад основної солі:



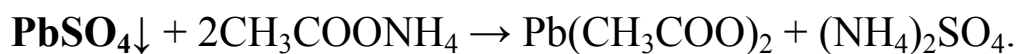
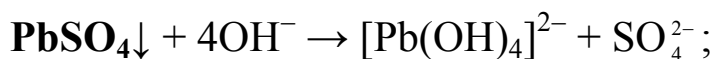
Осад основної солі свинцю розчинний в кислотах і лугах:



7. Дія сульфатів. Катіони II аналітичної групи з сульфат-аніонами утворюють малорозчинні сполуки білого кольору:

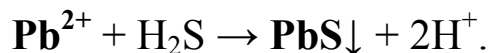
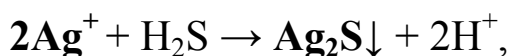


Сульфат свинцю розчинний в лугах та 30 % розчині оцтовокислого амонію:



Цю особливість використовують у систематичному ході аналізу катіонів I–VI аналітичних груп.

8. Дія сірководню. Сірководень осаджує катіони срібла та свинцю в сульфіді чорного кольору:



Сульфіди срібла та свинцю не розчиняються в оцтовій та мінеральних кислотах, за винятком розведеної гарячої азотної кислоти:



Ртуть(I) із сірководнем утворює чорний осад суміші металічної ртуті та сульфіду ртуті(II) внаслідок реакції дисмутації:



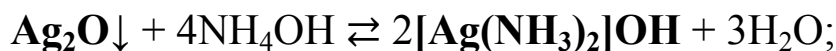
Сульфід ртуті(II) розчинний у “царській горілці” з утворенням HgCl_2 :

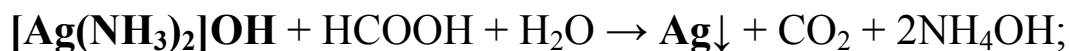
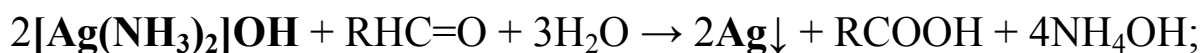


ОКРЕМІ РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ II ГРУПИ

Реакції катіонів аргентуму

1. Реакція “срібного дзеркала”. Під впливом відновників (формальдегіду, альдегідів, мурашиної кислоти, глюкози, мангану (II) тощо) іони Ag^+ легко відновлюються до вільного срібла. Іони Ag^+ у вигляді аміачного комплексу, отриманого реакцією з аміаком, реагують із перерахованими відновниками:



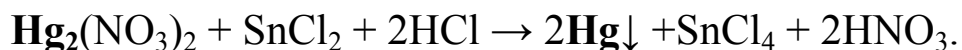


Внаслідок приведених вище реакцій на стінках утворюється блискучий наліт вільного аргентуму, через що ця реакція отримала назву “реакція срібного дзеркала”.

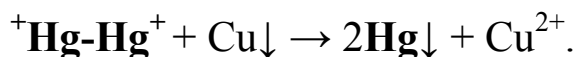
Реакції катіонів ртуті(I)

1. Відновлення ртуті(I) до металічної ртуті

1а. Дія хлориду олова(II). При дії на розчин солі ртуті(I) надлишком SnCl_2 утворюється осад сірого кольору:



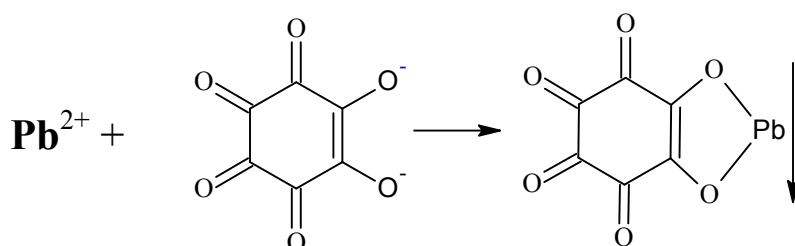
1б. Дія міді. Мідь витісняє ртуть з її солей:



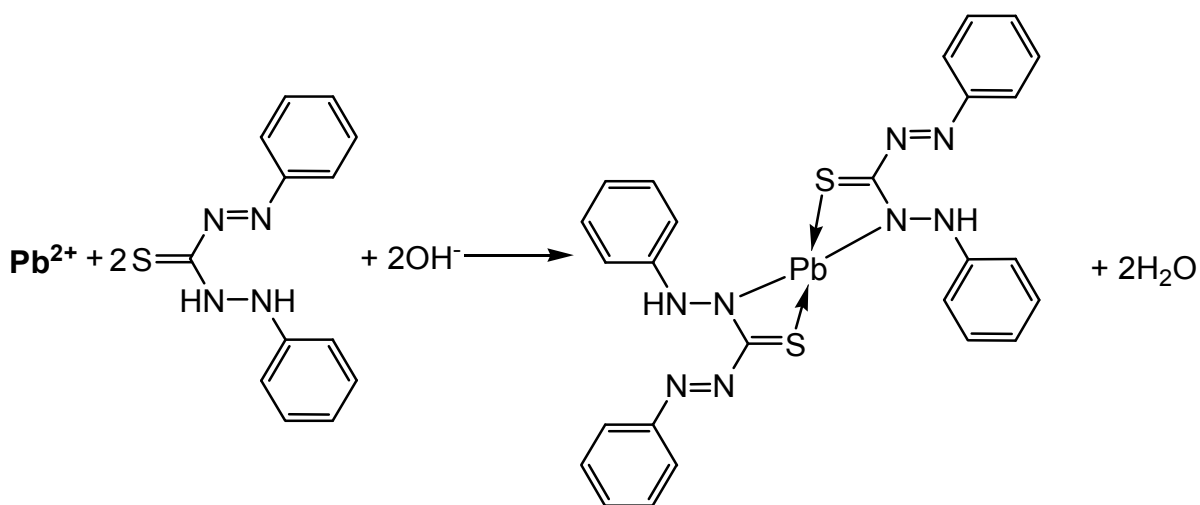
Якщо нанести на мідну пластинку розчин солі ртуті(I), то через деякий час на пластинці появиться темно-сіра пляма металічної ртуті. Якщо потерти пляму фільтрувальним папером, то поверхня стане сріблястою внаслідок утворення амальгами міді. При нагріванні пластинки пляма зникає внаслідок випаровування металічної ртуті.

Реакції катіонів свинцю(II)

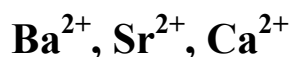
1. Дія родизонату натрію. Родизонат-аніони з катіонами Pb^{2+} утворюють нерозчинний осад родизонату свинцю у нейтральному розчині фіолетового кольору, а у слабо кислому – червоного:



2. Дія дитизону. Дитизон з іонами свинцю у нейтральних і слабо лужних розчинах утворює внутрішньокмплексну сполуку червоного кольору, нерозчинну у воді, розчинну у хлороформі та чотирьохлористому вуглеці:



3. КАТІОНИ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ



Загальна характеристика групи. До катіонів III аналітичної групи відносять катіони лужноземельних металів. Електронна будова цих іонів подібна електронній будові інертних газів. Досить висока поляризуюча дія катіонів III аналітичної групи призводить до того, що більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати.

Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є 1 М розчин H_2SO_4 в присутності етилового спирту. Катіони II аналітичної групи теж можна осаджувати у вигляді сульфатів, тому катіони III аналітичної групи осаджують груповим реагентом (1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) лише після відділення катіонів II аналітичної групи. Катіони IV–VI аналітичних груп не осаджуються сірчаною кислотою та залишаються в розчині. Подальший хід аналізу катіонів III аналітичної групи базується на переведенні осадів сульфатів цієї групи в карбонати, розчиненні цих карбонатів у розчині CH_3COOH та використанні відповідних реакцій осадження для визначення іонів барію, кальцію та стронцію.

Для катіонів III аналітичної групи не характерні реакції окислення-відновлення, тому що вони мають постійну ступінь окислення.

Більшість сполук, які містять катіони цієї аналітичної групи, білого кольору, а розчини – безбарвні. Забарвлені сполуки

утворюються лише з забарвленими аніонами, наприклад, BaCrO_4 жовтого кольору.

В табл. 6 - 7 наведено дію деяких реагентів на катіони III аналітичної групи.

Таблиця 6

Дія деяких реагентів на катіони III аналітичної групи

Катіон Реагент	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються		
Сірчана кислота H_2SO_4 ; розчинні сульфати MeSO_4	BaSO_4 білий кристалічний осад, нерозчинний у кислотах та лугах	SrSO_4 білий кристалічний осад, нерозчинний у кислотах та лугах	CaSO_4 білий кристалічний осад, нерозчинний у кислотах та лугах
Натрію карбонат Na_2CO_3	BaCO_3 білий кристалічний осад, розчинний у кислотах	SrCO_3 білий кристалічний осад, розчинний у кислотах	CaCO_3 білий кристалічний осад, розчинний у кислотах та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Натрію гідрофосфат Na_2HPO_4	BaHPO_4 білий аморфний осад, розчинний у CH_3COOH	SrHPO_4 білий аморфний осад, розчинний у CH_3COOH	CaHPO_4 білий аморфний осад, розчинний у CH_3COOH
Амонію оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	BaC_2O_4 білий кристалічний осад, розчинний у CH_3COOH на холоду	SrC_2O_4 білий кристалічний осад, розчинний у CH_3COOH при нагріванні	CaC_2O_4 білий кристалічний осад, нерозчинний у CH_3COOH
Кальцію сульфат CaSO_4 (гіпсова вода)	BaSO_4 білий кристалічний осад, випадає відразу на холоду	SrSO_4 білий кристалічний осад, випадає при нагріванні	—
Калію хромат K_2CrO_4	BaCrO_4 жовтий кристалічний осад	SrCrO_4 жовтий кристалічний осад	—
Забарвлення полум'я	Жовто-зелене	Карміново-червоне	Цегляно-червоне

Окремі реакції виявлення катіонів III аналітичної групи

Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	CH_3COOH	CaC_2O_4 білий кристалічний осад, розчинний у кислотах	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+}
	H_2SO_4	Мікрокристалоскопічна	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ білі голчасті кристали, нерозчинні в кислотах та лугах	—
	Натрію родизонат	Краплинна реакція (NaOH)	Фіолетовий кристалічний осад	Ba^{2+} , Sr^{2+}
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ білий кристалічний осад	Ba^{2+}
	Полум'я		Колір – цегляно-червоний	—
Sr^{2+}	Натрію родизонат	Краплинна реакція	Червоно-бура пляма (осад); розчинний у кислотах, знебарвлюється 0,5M HCl	Ba^{2+} , Pb^{2+}
	CaSO_4 (гіпсова вода)	$t^\circ\text{C}$	SrSO_4 білий кристалічний осад; нерозчинний у кислотах та лугах	Ba^{2+}
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$t^\circ\text{C}$	SrSO_4 білий кристалічний осад (відмінність від Ca^{2+})	Ba^{2+}
	Полум'я		Колір – карміново-червоний	—
Ba^{2+}	Натрію родизонат	Краплинна	Червоно-бура пляма(осад)	Pb^{2+}
	CaSO_4 (гіпсова вода)	$t^\circ\text{C}$	BaSO_4 білий кристалічний осад	Pb^{2+}

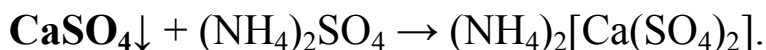
Ка- тiон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
	K ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ CrO ₄	CH ₃ COONa	BaCrO ₄ жовтий осад, нерозчинний у CH ₃ COOH	Pb ²⁺
	Полум'я		Колір – жовто- зелений	

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчину сірчаної кислоти. Катіони Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ при дії розчину сірчаної кислоти та розчинних сульфатів утворюють відповідні білі осад:

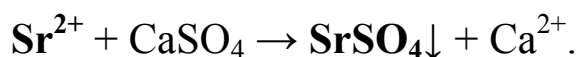
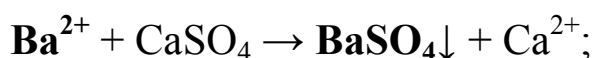


Розчинність сульфатів стронцію і кальцію досить висока, тому для зниження їх розчинності при дії групового реагенту в розчин додають етиловий спирт. Сульфати не розчиняються в кислотах та лугах. CaSO₄ розчинний в концентрованих розчинах (NH₄)₂SO₄:



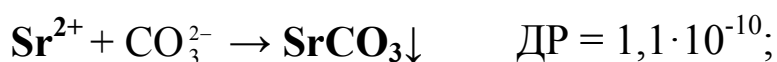
Ця властивість використовується для відділення іонів Ca²⁺ від Sr²⁺ при їх одночасній присутності.

2. Дія гіпсової води. Гіпсова вода (насичений розчин CaSO₄) осаджує іони Ba²⁺ і Sr²⁺ у вигляді сульфатів:

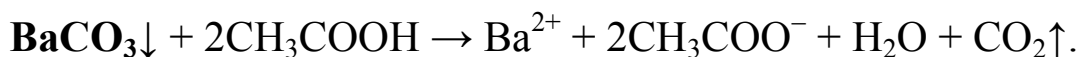


Добуток розчинності BaSO_4 малий, тому осад випадає швидко. Осад SrSO_4 утворюється повільно у вигляді помутніння розчину, бо добуток розчинності SrSO_4 , більший, ніж добуток розчинності BaSO_4 , а відповідно і розчинність SrSO_4 більша.

3. Дія карбонатів. Карбонат-аніони осаджують іони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} у вигляді білих кристалічних осадів:



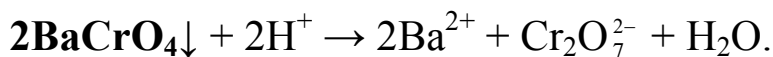
Осади розчинні в мінеральних кислотах (HCl , HNO_3) та оцтовій кислоті, наприклад:



4. Дія хроматів. Хромат-аніони утворюють з іонами Ba^{2+} та Sr^{2+} жовті осади:

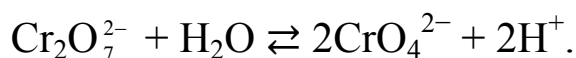


Вони розчинні в сильних кислотах (HCl , HNO_3):

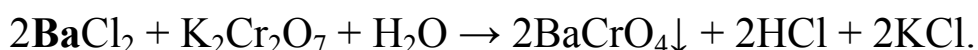


Хромат стронцію, на відміну від хромату барію, розчинний в оцтовій кислоті. Ця різниця у властивостях хроматів використовується для знаходження і відділення іонів Ba^{2+} . У присутності іонів Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} в оцтовокислому середовищі при дії розчину K_2CrO_4 утворюється осад лише BaCrO_4 .

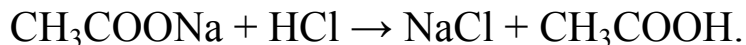
5. Дія дихромату калію ($K_2Cr_2O_7$). У розчині $K_2Cr_2O_7$, крім іонів біхромат-аніонів, містяться також хромат-аніони, які утворюються внаслідок гідролізу:



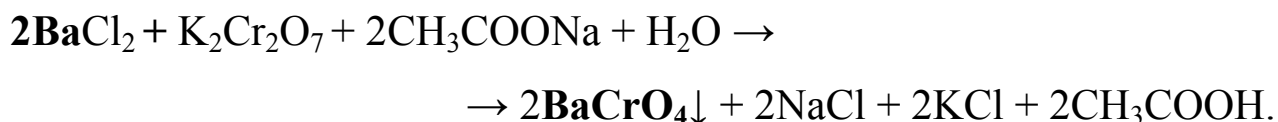
Хромат барію менш розчинний, ніж дихромат, тому додавання розчину $K_2Cr_2O_7$ до розчину солі барію призводить до утворення осаду $BaCrO_4$, а не дихромату барію:



Осад $BaCrO_4$ добре розчиняється в сильних кислотах (HCl , HNO_3), тому в цій реакції барій переходить в осад не повністю. Для повного осадження барію до суміші слід додати розчин ацетат натрію, який взаємодіятиме з кислотою, що утворюється в процесі реакції, і тим самим сприяти повному осадженню барію:

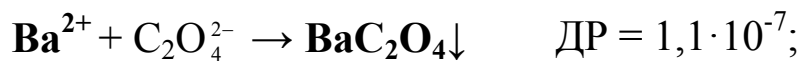


В оцтовій кислоті осад $BaCrO_4$ не розчиняється. Сумарне рівняння реакції можна записати так:

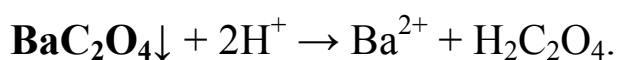


Хромати стронцію та кальцію розчинні в оцтовій кислоті, тому в таких умовах осадів не утворюють. Отже, дихромат калію є характерним реагентом для барію, і його можна використати для виявлення барію за наявності в розчині Sr^{2+} та Ca^{2+} . Цей реагент застосовується також для відділення Ba^{2+} від катіонів першої та другої груп.

6. Дія оксалатів. Оксалат-іони (солі щавлевої кислоти $H_2C_2O_4$) утворюють білі кристалічні осад:



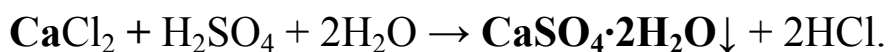
Осади розчинні в сильних кислотах, але не розчинні в розбавленій оцтовій кислоті:



Цю реакцію можна використовувати для відкриття іонів кальцію, заважають іони барію та стронцію.

7. Забарвлення полум'я. Солі барію забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника в жовто-зелений колір; солі стронцію у карміново-червоний, а солі кальцію у цегляно-червоний.

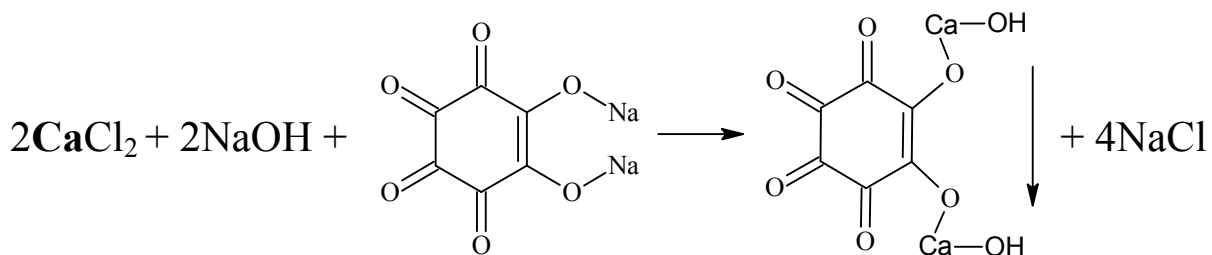
8. Мікрокристалоскопічна реакція на Ca^{2+} . Іони кальцію з розчином сірчаної кислоти утворюють характерні кристали гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



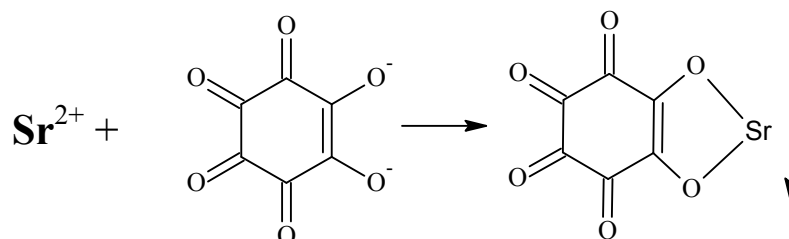
Під мікроскопом вони легко відрізняються від маленьких кристаликів BaSO_4 та SrSO_4 . Таке дослідження дозволяє відкрити кальцій у присутності стронцію та барію.

9. Дія родизонату натрію. З катіонами III аналітичної групи родизонат натрію утворює забарвлені сполуки в різних умовах, що дозволяє виявляти іони кальцію, стронцію і барію без попереднього їх розділення.

З іонами кальцію у лужному середовищі (NaOH) родизонат натрію утворює осад основного родизонату кальцію фіолетового кольору. Чутливість реакції 1мкг.

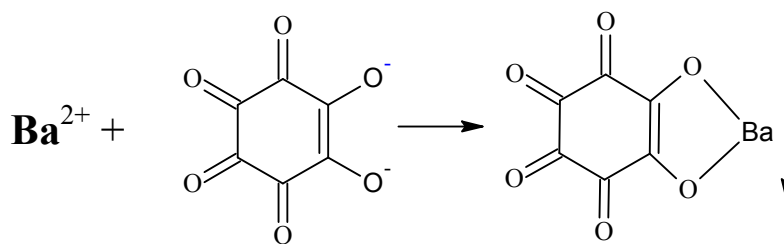


З іонами стронцію родизонат натрію утворює у нейтральному середовищі осад родизонату стронцію бурого кольору:

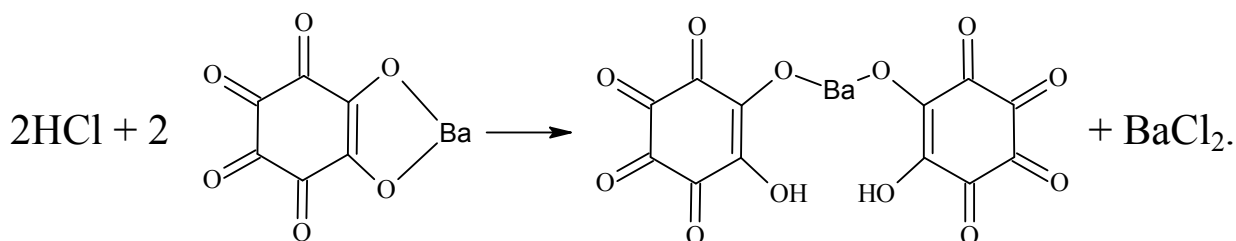


Реакцію проводять краплинним методом. На фільтрувальному папері при взаємодії розчинів солей стронцію і родизонату натрію утворюється червоно-буре забарвлення, що зникає при додаванні краплі HCl (розчинення осаду). Проведенню реакції не заважає присутність K_2CrO_4 (відмінність від Ba^{2+}). Ця властивість дозволяє виявити Sr^{2+} у присутності Ba^{2+} (катіони кальцію зазначену реакцію дають тільки в лужному середовищі). У присутності солей хромової кислоти Ba^{2+} зв'язується в осад BaCrO_4 , що не реагує з родизонатом натрію. Чутливість реакції 7 мкг.

Родизонат натрію утворює із солями барію червоний осад родизонату барію. При нанесенні на фільтрувальний папір краплі нейтрального розчину солі барію і розчину родизонату натрію з'являється червоно-бура пляма осаду родизонату барію.



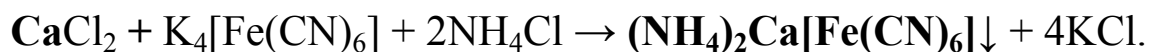
При додаванні краплі НСl пляма червоніє внаслідок переходу родизонату барію в гідрородизонат барію:



У присутності K_2CrO_4 родизонат барію не утворюється (зв'язування Ba^{2+} в осад BaCrO_4). Реакція специфічна для Ba^{2+} . Реакція утворення родизонату стронцію на відміну від Ba^{2+} проходить у присутності хромату калію. Реакція може бути використана для виявлення Ba^{2+} і Sr^{2+} при спільній їх присутності. Краплю розчину, який містить суміш іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} , наносять на папері додають краплю розчину родизонату натрію.

Поява червоно-бурого забарвлення, що переходить у червоне при додаванні краплі НСl, говорить про присутність Ba^{2+} . Якщо забарвлення при додаванні НСl зникає, то у розчині присутні тільки іони Sr^{2+} . У присутності іонів Ba^{2+} виявляють іони Sr^{2+} , наносячи на папір краплю аналізованого розчину хромату калію, краплю розчину суміші і краплю розчину родизонату натрію. Поява буро-червоного забарвлення плями свідчить про присутність Sr^{2+} , тому що з хроматом калію утворився BaCrO_4 , який реакції з родизонатом натрію не дає. Чутливість реакції 0,25 мкг.

10. Дія гексаціаноферату (II) калію ($K_4[Fe(CN)_6]$). Катіони III аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} та Ca^{2+}) з розчином $K_4[Fe(CN)_6]$ у присутності NH_4Cl утворюють білі кристалічні осад. Наприклад, для катіонів Ca^{2+} реакція перебігає за рівнянням:



Осади $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_2Ba[Fe(CN)_6]$ та $(NH_4)_2Sr[Fe(CN)_6]$ розчиняються в сильних кислотах, але $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$, на відміну від $(NH_4)_2Ba[Fe(CN)_6]$ та $(NH_4)_2Sr[Fe(CN)_6]$, не розчиняється в оцтовій кислоті.

4. КАТІОНИ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , As(III) , As(V)

Загальна характеристика групи. До IV аналітичної групи відносять катіони *p*-елементів: Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , As(III) , As(V) та *d*-елементів Cr^{3+} , Zn^{2+} .

Катіони *p*- та *d*-елементів мають виражену поляризуючу дію, що обумовлює утворення малорозчинних сполук (сульфідів, фосфатів, карбонатів, гідроксидів та ін.).

Іони *p*-елементів (Sn, As) і *d*-елементів (Cr) з незавершеною 18-електронною оболонкою легко вступають до окислювально-відновних реакцій, які використовують в аналізі при виявленні та розділенні цих іонів.

Гідроксиди катіонів IV аналітичної групи амфотерні, тому при дії надлишку розчину NaOH переходять у відповідні гідроксоаніони.

Груповим реагентом цієї групи є 6 М розчин NaOH у присутності 3 %-вого розчину H_2O_2 . При дії групового реагенту спочатку утворюються осаді гідроксидів, які розчиняються в надлишку NaOH. Присутність H_2O_2 обумовлює утворення гідроксо- та оксоаніонів цих елементів у вищих ступенях окиснення. При цьому катіони V, VI аналітичних груп осаджуються у вигляді гідроксидів, в той же час гідроксо- та оксоаніони IV аналітичної групи залишаються у розчині. Ці іони здатні до гідролізу, але у різному ступені, що використовується при проведенні систематичного аналізу з метою виділення іонів $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ та $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ у вигляді відповідних гідроксидів.

У табл. 8 - 9 наведено дію деяких реагентів на катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} .

Таблиця 8

Дія деяких реагентів на катіони IV аналітичної групи

Катіон Реагент	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються		
Натрію гідроксид NaOH	$\text{Al}(\text{OH})_3$ білий аморфний осад, розчинний в надлишку NaOH та кислотах	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ зелений аморфний осад, розчинний в надлишку NaOH та кислотах	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ білий аморфний осад, розчинний в кислотах та в надлишку NaOH і NH_4OH
Амонію гідроксид NH_4OH	$\text{Al}(\text{OH})_3$ білий аморфний осад, розчинний в кислотах та лугах	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ зелений аморфний осад, розчинний в кислотах та лугах	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ білий аморфний осад, розчинний в надлишку NH_4OH та в кислотах
Надлишок NaOH у присутності H_2O_2	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ безбарвний розчин	Na_2CrO_4 жовтий розчин	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ безбарвний розчин
Амонію сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ у присутності NH_4OH	$\text{Al}(\text{OH})_3$ білий аморфний осад, розчинний в розведених кислотах і лугах	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ зелений аморфний осад, розчинний в розведених кислотах і лугах	ZnS білий аморфний осад, розчинний в розведених мінеральних кислотах, нерозчинний в оцтовій кислоті

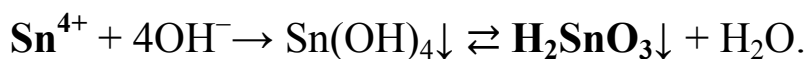
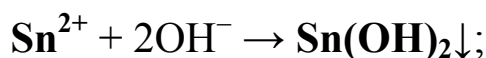
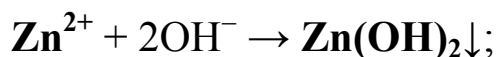
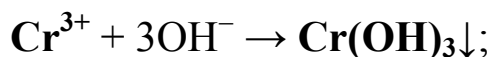
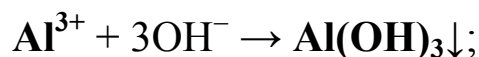
Таблиця 9

Окремі реакції виявлення катіонів IV аналітичної групи

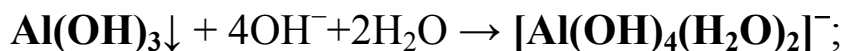
Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Al^{3+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Прожарювання	$\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ синій осад («тенарова синь»)	
	Алізарин	Краплинна, NH_3	Осад, яскраво-червона пляма («алюмінієвий лак»)	Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}
	8-Оксихінолін (Ох)	CH_3COONa , CH_3COOH .	$\text{Al}(\text{Ox})_3$ жовто-зелений кристалічний осад	Катіони d-елементів
Cr^{3+}	NaOH		$\text{Cr}(\text{OH})_3$ зелений осад, розчинний в кислотах та лугах	
	H_2O_2 або Br_2	NaOH , $t^\circ\text{C}$	Na_2CrO_4 жовтий розчин	
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	H_2SO_4 , AgNO_3 , $t^\circ\text{C}$, аміловий спирт	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ жовто-гарячий розчин (+ H_2O_2 , H_2SO_4) $\rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_6$ (органічна фаза синього кольору)	
	KMnO_4 або NaBiO_3	HNO_3	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ жовто-гарячий розчин	
Zn^{2+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{pH} \leq 7$	$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ білий кристалічний осад	Катіони d-елементів
	Дитизон	CCl_4 , $\text{pH} 10$	Екстракт червоного кольору	Катіони d-елементів
	Na_2S , H_2S	HCl	ZnS білий осад, розчинний в кислотах	Катіони d-елементів
	$\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	CuSO_4	$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + \text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, фіолетовий осад	Co^{2+} Fe^{2+}
	$\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	CoSO_4	$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + \text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, блакитний осад	Cd^{2+}

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

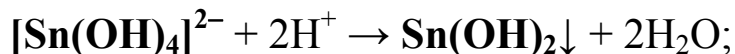
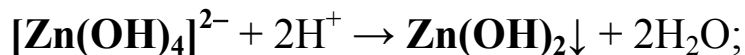
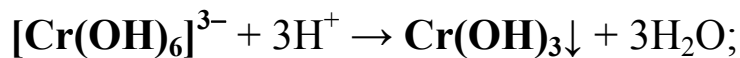
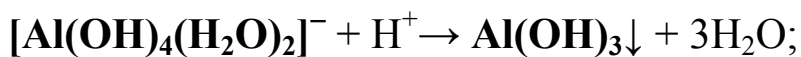
1. Дія групового реагенту розчину **NaOH** або **KOH**. При поступовому додаванні гідроксидів калію або натрію спочатку утворюються осаді гідроксидів:

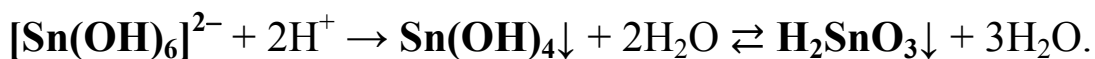


Гідроксиди мають амфотерні властивості, тому вони розчиняються у надлишку лугу, утворюючи гідроксокомплексні аніони:

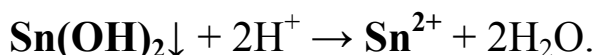
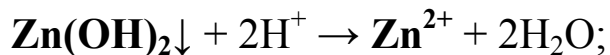
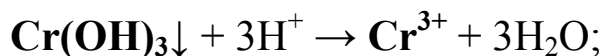
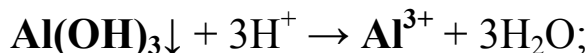


Гідроксокомплексні аніони стійкі тільки у сильно лужному середовищі, а при зниженні рН (при додаванні кислоти) знову утворюються осаді відповідних гідроксидів:

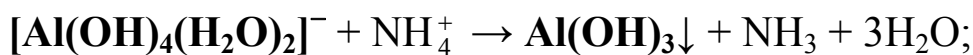




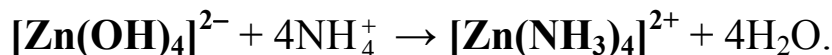
При подальшому додаванні кислоти осади розчиняються:



Дія концентрованого розчину NH_4Cl на гідросокомплексні аніони алюмінію, хрому, стануму також викликає утворення осаду відповідного гідроксиду:



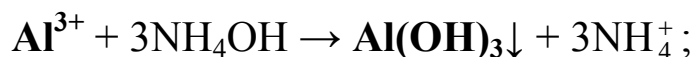
При дії NH_4Cl на іони $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ утворюється розчинний аміачний комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не утворюється):

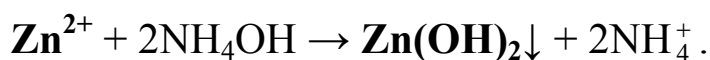
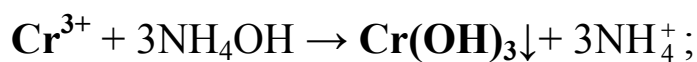


Гідросокомплексні аніони $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ та $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ при кип'ятінні розкладаються з утворенням відповідних гідроксидів:



2. Дія розчину NH_4OH . При дії гідроксиду амонію на катіони четвертої групи утворюються гідроксиди металів:

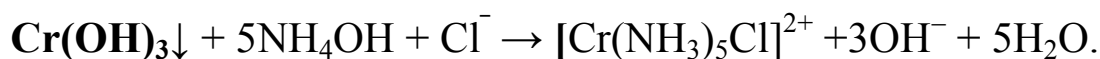




$\text{Zn}(\text{OH})_2$ легко розчиняється в гідроксиді амонію, утворюючи аміакат – безбарвний $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

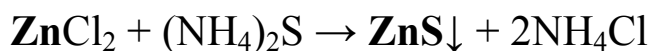


$\text{Cr}(\text{OH})_3$ розчиняється в надмірі гідроксиду амонію лише частково з утворенням аміакату бузкового кольору $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, де X – одновалентний аніон.

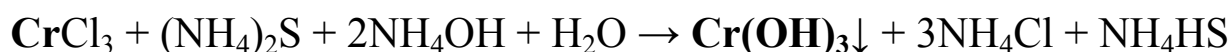
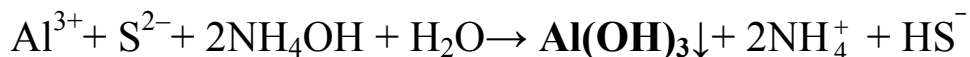
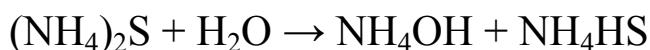
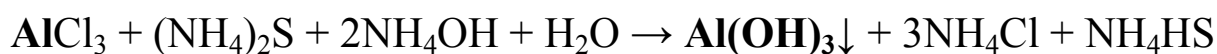


$\text{Al}(\text{OH})_3$ в надлишку аміаку не розчиняється.

3. **Дія сульфїду амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.** При дії сульфїду амонію на катіони четвертої аналітичної групи в нейтральному або слабо лужному середовищі утворюються сульфїд ZnS (білого кольору)



та гідроксиди $\text{Al}(\text{OH})_3$ (білого кольору) та $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (сіро-зеленого або сіро-фіолетового кольору).

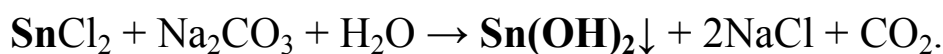
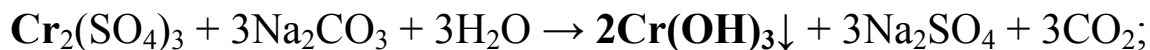
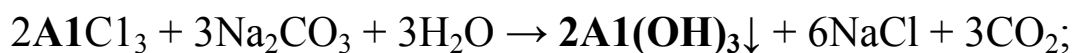


Це пояснюється тим, що сульфїди алюмінію та хрому миттєво гідролізуються.

Сульфїд ZnS розчиняються в розведених мінеральних кислотах та в оцтовій кислоті. Сульфїд цинку осаджується навіть

сірководнем. Ця реакція – одна з найбільш характерних для іона Zn^{2+} .

4. Дія карбонатів натрію і калію. Na_2CO_3 та K_2CO_3 осаджують катіони алюмінію, хрому та олова у вигляді відповідних гідроксидів, а катіони цинку – у вигляді основних солей змінного складу:

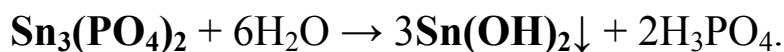


Всі ці осади розчиняються в надлишку їдкого лугу, а гідроксокарбонат цинку, крім того, і в розчині аміаку (особливо легко – в присутності NH_4Cl).

5. Дія гідрофосфату натрію. Na_2HPO_4 осаджує катіони алюмінію, хрому та цинку у вигляді відповідних фосфорнокислих солей, а олова – у вигляді олова (II) гідроксиду; миш'як при цьому осаду не утворює:



і далі (повний гідроліз):



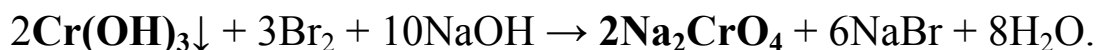
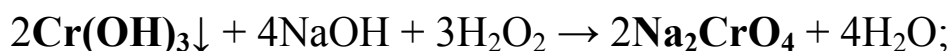
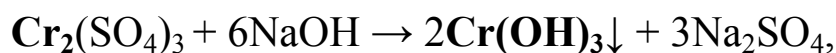
Утворені осади легко розчиняються в мінеральних кислотах та їдких лугах, а фосфорнокислі алюміній і хром, крім того, переходять в розчин і під дією оцтової кислоти.

ОКРЕМІ РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ IV ГРУПИ

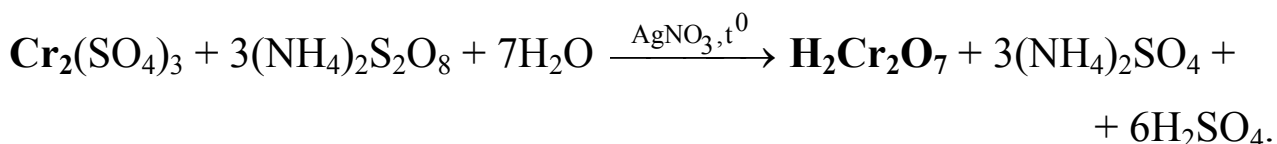
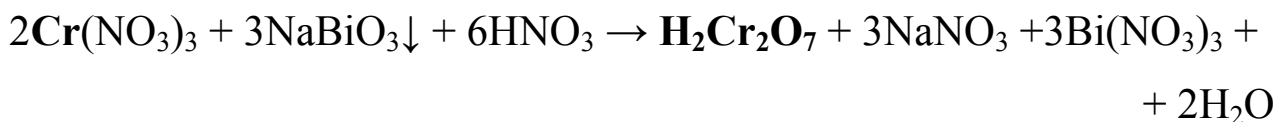
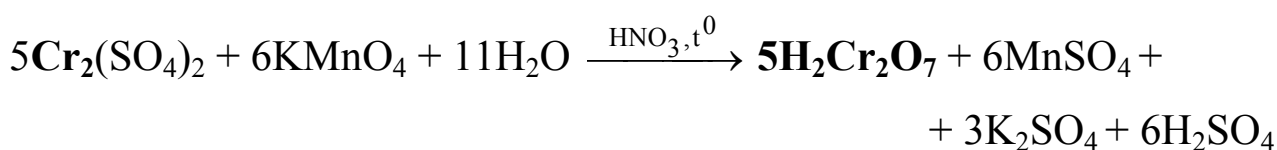
Реакції катіонів хрому(III)

1. Дія лугів (NaOH, KOH). Іони хрому (III) утворюють сіро-зелений осад гідроксиду хрому, який має амфотерні властивості.

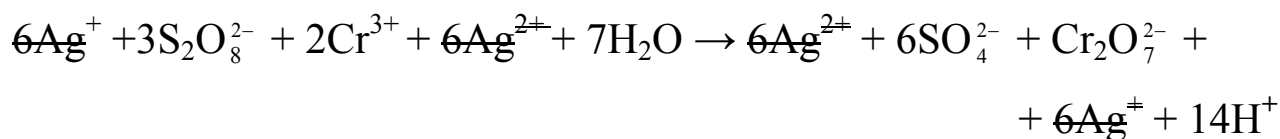
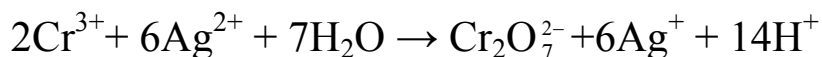
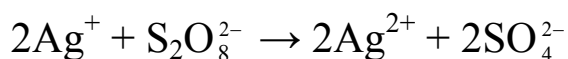
2. Окислення хрому (III) до хрому (VI). У лужному середовищі відбувається окислення з утворенням іонів CrO_4^{2-} , які дають жовте забарвлення.



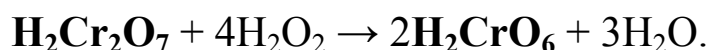
У кислому середовищі відбувається окислення до іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При дії KMnO_4 або NaBiO_3 або у присутності розведеної нітратної кислоти зелені або фіолетові розчини хрому(III) окислюються в сполуки хрому(VI) – дихромати, забарвлені в жовтогарячий колір:



Реакція із $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ протікає в присутності каталізатора AgNO_3 за наступним механізмом.



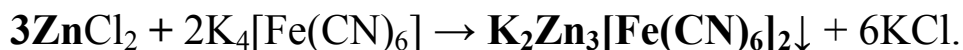
При дії H_2O_2 на підкислені розчини хромату або дихромату утворюється надхромова кислота H_2CrO_6 , внаслідок чого розчин забарвлюється в синій колір:



У водному розчині надхромова кислота дуже нестійка. Вона розкладається з утворенням Cr^{3+} і синє забарвлення швидко переходить у зелене. При екстракції діетиловим етером або аміловим спиртом забарвлення органічного шару зберігається значно довше.

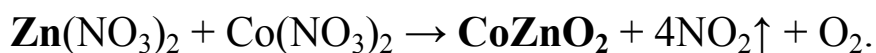
Реакції катіонів цинку(II)

1. Дія розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У слабо кислому середовищі іони цинку утворюють з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ білий осад подвійної солі:

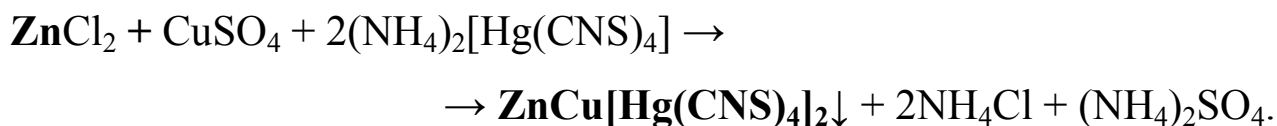


Реакція може бути використана для знаходження цинку у присутності алюмінію, який з цим реагентом не утворює осаду.

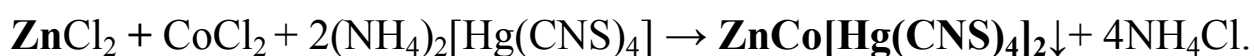
2. Реакція утворення “зелені Рінмана”. Після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином солі цинку і розчином нітрату кобальту, утворюється попіл, забарвлений у зелений колір цинкату кобальту (“зелень Рінмана”):



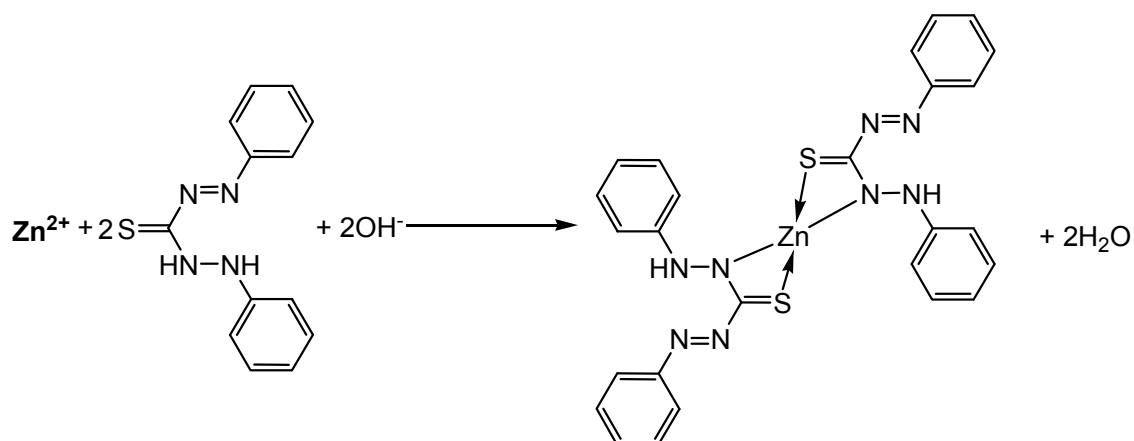
3. Дія тетратіоцианатомеркурату(II) амонію. Іони Zn^{2+} із $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ у присутності солей міді(II) утворюють фіолетовий кристалічний осад:



У присутності солей кобальту(II) – голубий або темно-синій кристалічний осад:



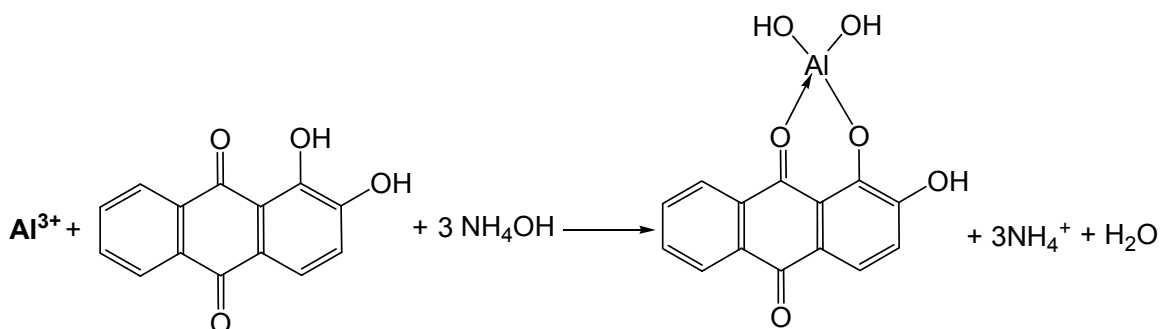
4. Дія дитизону. Дитизон (дифенілкарбазон) утворює з катіонами цинку в хлороформі або чотирьохлористому вуглеці внутрішньокмплексну сполуку яскраво-червоного кольору:



Реакція виконується в аміачному буферному розчині і дозволяє відкривати катіони цинку в присутності інших катіонів четвертої групи. Чутливість реакції 0,025 мкг.

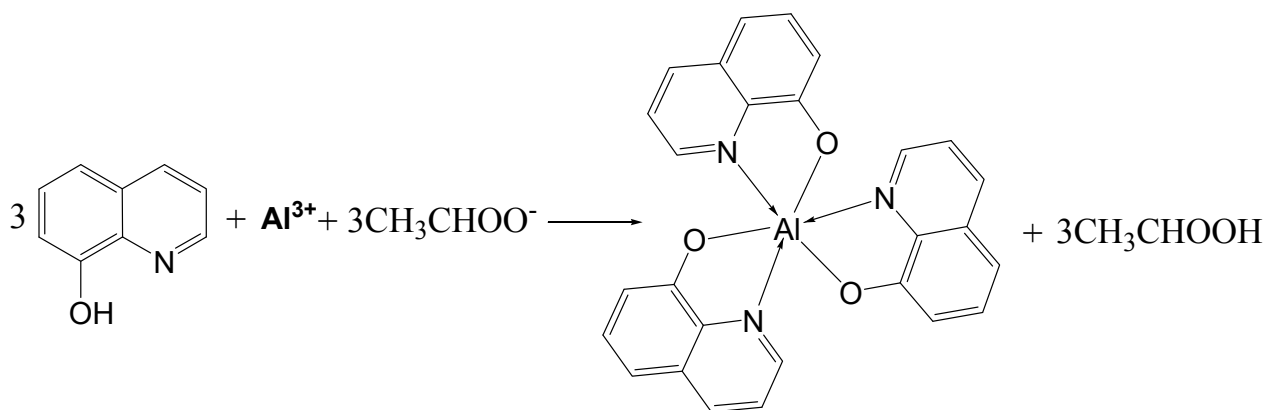
Реакції катіонів алюмінію(III)

1. Дія алізарину. Алізарин (1,2-диоксиантрахінон) утворює з гідроксидом алюмінію внутрішньокомплексну сполуку – алізаринат алюмінію (алюмінієвий лак) яскраво-червоного кольору:



Реакцію з алізарином дають багато інших катіонів, тому її доцільно проводити краплинним методом у присутності $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. На фільтрувальний папір наносять спочатку краплю розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а потім – краплю розчину, що аналізується. Катіони, що заважають визначенню іонів алюмінію, при цьому зв'язуються у малорозчинні гексаціаноферати і при розмиванні плями водою залишаються в центрі на відміну від іонів алюмінію, які не утворюють осаду з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і переміщуються до периферії плями. При наступній обробці парами аміаку і розчином алізарину на периферії плями рожеве забарвлення алізаринату алюмінію переходить на фіолетове забарвлення алізарину. Фіолетове забарвлення зникає при висушуванні паперу, а забарвлення алюмінієвого лаку залишається. Чутливість реакції 0,5 мкг.

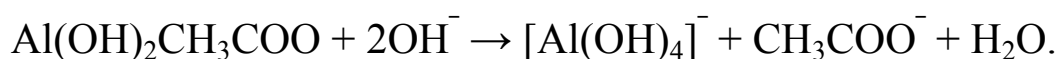
2. Дія 8-оксихиноліну. 8-Оксихинолін з іонами алюмінію при рН 5 (ацетатний буферний розчин) утворює комплексні малорозчинні сполуки (хелати) жовто-зеленого кольору:



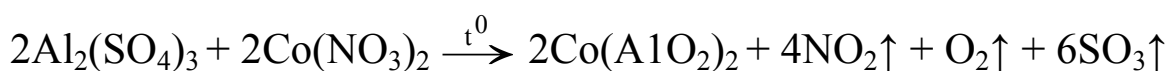
3. Дія ацетату натрію. Катіони алюмінію з ацетатом натрію при нагріванні утворюють білий осад основної солі алюмінію:



Осад розчинний в надлишку гідроксидів калію або натрію



4. Дія нітрату кобальту. Ця реакція виконується сухим способом. Нітрат кобальту при прожарюванні із солями алюмінію утворює алюмінат кобальту синього кольору, який називають “тенарова синь”:



Для проведення реакції використовують розведені розчини солей кобальту. Реакцію проводять у тиглі або на платиновій дротині, прожарюючи сіль алюмінію, змочену розчином солі кобальту, або на фільтрувальному папері, після спалювання якого утворюється попіл синього кольору.

5. КАТІОНИ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III) , Sb(V)

Загальна характеристика групи. До V аналітичної групи відносять катіони *s*-елементів – Mg^{2+} , *p*-елементів – Sb(III) , Sb(V) , Bi^{3+} та *d*-елементів – Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . Унаслідок сильної поляризуючої дії катіонів V аналітичної групи більшість їх сполук (гідроксиди, сульфідів, фосфатів) у воді нерозчинні, але хлориди, бромідів, нітритів, нітратів, ацетатів, сульфатів розчинні у воді.

Груповим реагентом є концентрований розчин аміаку, який осаджує катіони V аналітичної групи у вигляді гідроксидів, які нерозчинні у надлишку реагенту.

Подальший хід аналізу катіонів V аналітичної групи заснований на різній розчинності гідроксидів цих катіонів у концентрованих розчинах солей аміаку, кислотах, а також на використанні окислювально-відновних реакцій та реакцій осадження цих катіонів.

Сполуки Fe^{3+} – жовто-бурого кольору, Fe^{2+} – світло-зеленого; розчини сполук усіх других катіонів – безбарвні.

В табл. 10 - 11 наведено дію деяких реагентів на катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} .

Дія деяких реагентів на катіони V аналітичної групи

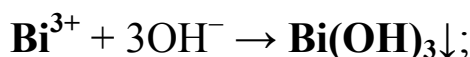
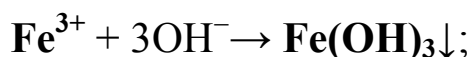
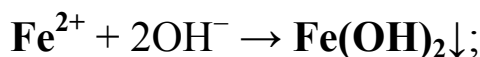
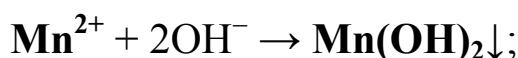
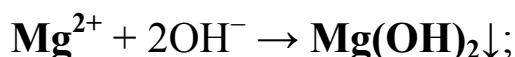
Катіон Реагент	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються			
Натрію гідроксид NaOH	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ зелений осад (на повітрі) $\rightarrow$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ червоно-бурий осад, розчинний в NH_4Cl та кислотах	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ червоно-бурий осад, нерозчинний в NH_4Cl , розчинний в кислотах	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ білий осад (на повітрі) $\rightarrow$ $\text{MnO}(\text{OH})_2$ бурий осад, розчинний в NH_4Cl та кислотах	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ білий кристалічний осад, розчинний в NH_4Cl та кислотах
Амонію гідроксид NH_4OH	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ блідо-зелений осад, нерозчинний в надлишку NH_4OH	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ червоно-бурий осад, нерозчинний в надлишку NH_4OH	$\text{MnO}(\text{OH})_2$ бурий осад, окислювання на повітрі	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ білий кристалічний осад, нерозчинний в надлишку NH_4OH
NH_4OH у присутності H_2O_2	Fe_2O_3 чорний осад	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ червоно-бурий осад	$\text{MnO}(\text{OH})_2$ бурий осад	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ білий кристалічний осад
Амонію сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	FeS чорний осад, розчинний в кислотах	$\text{FeS} + \text{S}$ чорний осад, розчинний в кислотах	MnS тілесного кольору осад, розчинний в кислотах	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ білий кристалічний осад

Реакції виявлення катіонів V аналітичної групи

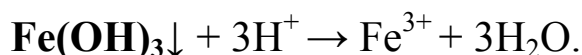
Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Продукт реакції і його властивості	Іони, що заважають
Fe²⁺	K ₃ [Fe(CN) ₆] (червона кров'яна сіль)		KFe[Fe(CN) ₆] синій осад («турнбулева синь»)	Fe ³⁺
	Диметил-глюксим	NH ₄ OH	Карміново-червоний осад	Ni ²⁺
	1,10-Фенантролін	H ₂ SO ₄	Темно-червоний розчин	Fe ³⁺
Fe³⁺	K ₄ [Fe(CN) ₆] (жовта кров'яна сіль)	HCl	KFe[Fe(CN) ₆] синій осад («берлінська лазур»)	Fe ²⁺
	NH ₄ SCN		[Fe(SCN) ₃] криваво-червоний розчин	Hg ²⁺ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , F ⁻
	Сульфо-саліцилова кислота	NH ₄ OH	Жовтий або червоно-фіолетовий розчин	
Mn²⁺	PbO ₂	HNO ₃ , t°C	HMnO ₄ червоно-фіолетовий розчин	
	NaBiO ₃	HNO ₃	HMnO ₄ червоно-фіолетовий розчин	
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₄ , AgNO ₃ , t°C	HMnO ₄ червоно-фіолетовий розчин	
	(NH ₄) ₂ S	pH ≥ 7	MnS тілесного кольору осад, розчинний у кислотах	Катіони d-елементів
Mg²⁺	Na ₂ HPO ₄	NH ₄ OH, NH ₄ Cl	MgNH ₄ PO ₄ білий осад, розчинний у кислотах	Катіони d-елементів
	Магнезон-I	Мікрокристалоскопічна	Синій осад	
	8-Оксихінолін (Ох)	pH 9 (NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	Жовто-зелений осад	Катіони d-елементів

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

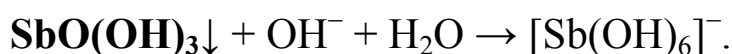
1. Дія розчинів гідроксидів калію або натрію. Катіони п'ятої аналітичної групи з гідроксидами калію або натрію утворюють аморфні осаді гідроксидів: білі осаді гідроксидів магнію, марганцю, вісмуту та сурми; зелений осад гідроксиду заліза (II) та червоно-бурий осад гідроксиду заліза (III):



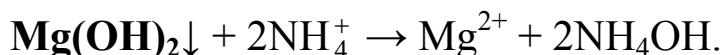
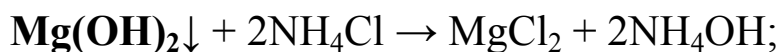
Всі гідроксиди катіонів V аналітичної групи розчинні в сильних кислотах, наприклад:



Гідроксиди Sb(III) та Sb(V) розчинні у надлишку лугу з утворенням гідроксокомплексних солей:

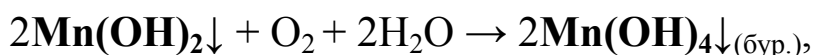


Гідроксиди магнію, та заліза (II) розчинні також в концентрованому розчині NH_4Cl :

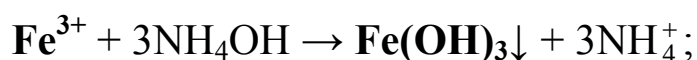
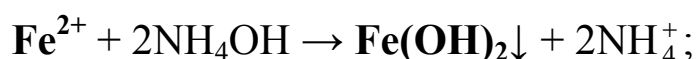
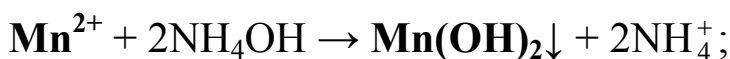
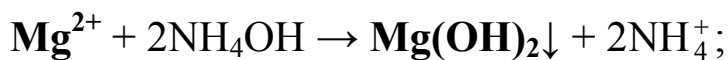


Ця реакція використовується для відділення магнію від інших іонів V аналітичної групи.

Гідроксиди заліза (II) та марганцю (II) швидко окислюються на повітрі:

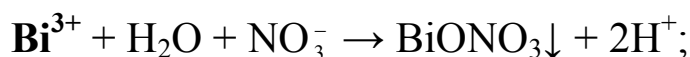


2. Дія розчину аміаку. При дії розчину аміаку утворюються осадки гідроксидів відповідних катіонів:



3. Гідроліз солей сурми (III) та (V) та вісмуту

Розчини солей вісмуту, сурми (III) та сурми (V) при розведенні водою гідролізуються. Продукти гідролізу осаджуються у вигляді білого осаду:

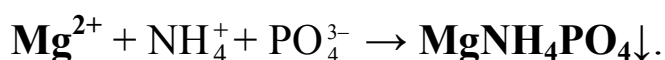
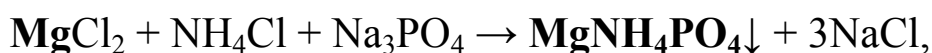


Всі осадки розчинні в кислотах.

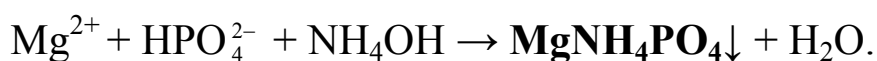
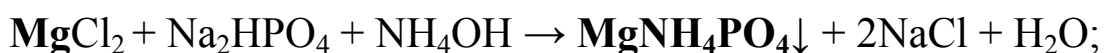
ОКРЕМІ РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ V ГРУПИ

Реакції катіонів магнію(II)

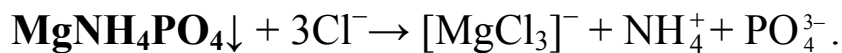
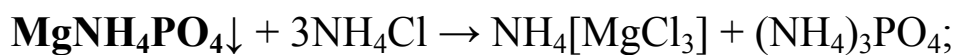
1. Реакція із фосфатом натрію і хлоридом амонію. До розчину солі магнію треба додати розчини NH_4Cl , NH_4OH і Na_3PO_4 . Утворюється білий кристалічний осад магній-амоній фосфату:



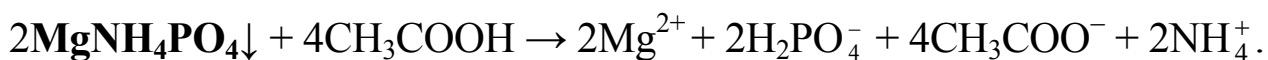
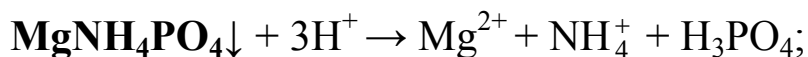
Можна також до розчину солі магнію додавати гідрофосфат натрію у присутності NH_4Cl і аміаку. При цьому теж утворюється білий кристалічний осад магній-амоній фосфату.



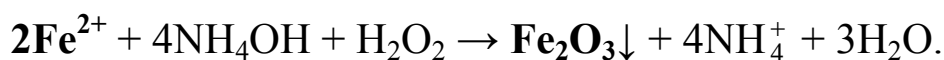
Чутливість реакції 10 мкг. Частинки осаду мають характерну кристалічну форму у вигляді шестипроменевих (із концентрованих розчинів) або чотирипроменевих (із розведених розчинів) зірок, що спостерігаються під мікроскопом при проведенні реакції на предметному склі. Проведенню реакції заважають Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} та інші катіони, які утворюють нерозчинні фосфати. Реакцію проводять у присутності хлориду амонію щоб уникнути випадання в лужному середовищі осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$. При великому надлишку NH_4Cl осадження магній-амоній фосфату не настає, тому що утворюються комплексні іони трихлормангнію $[\text{MgCl}_3]^-$ і тетрахлормангнію $[\text{MgCl}_4]^{2-}$:



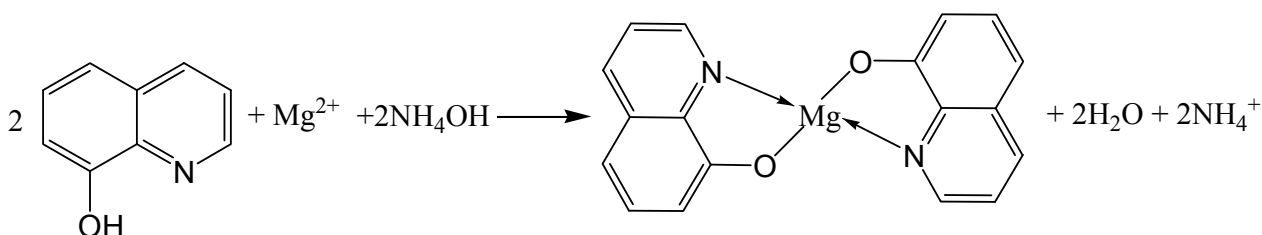
Осад магній-амоній фосфату розчиняється в сильних кислотах і оцтовій кислоті:



Реакція з гідрофосфатами використовується як дробова (селективна). Катіони, що заважають, попередньо видаляють: d-елементів відновленням металічним цинком у середовищі NH_4OH , Sr^{2+} , Ba^{2+} осадженням при дії $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, іонів Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} осадженням дією розчину аміаку, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} окисненням при дії H_2O_2 в середовищі NH_4OH , наприклад:



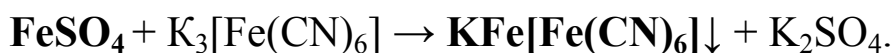
Реакція з оксихіноліном. 8-Оксихінолін утворює комплексні сполуки з Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} . Найбільшу стійкість має оксихінолят магнію ($K_{\text{н}} = 4,7 \cdot 10^{-7}$). Реакція з 8-оксихіноліном використовується для виявлення Mg^{2+} після осадження Ca^{2+} , Ba^{2+} і Sr^{2+} сульфатом натрію. При додаванні до розчину, що залишився після відділення осаду сульфатів, розчину 8-оксихіноліну разом з NH_3 і NH_4Cl утворюється жовто-зелений осад оксихіноляту магнію MgOx_2 . Чутливість реакції 0,25мкг.



Реакції катіонів заліза(II)

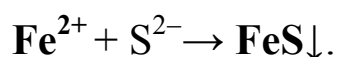
1. Реакція з гексаціанофератом(III) калію.

Гексаціаноферат (III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ з іонами Fe^{2+} утворює синій осад, який має тривіальну назву “турнбулева синь”.



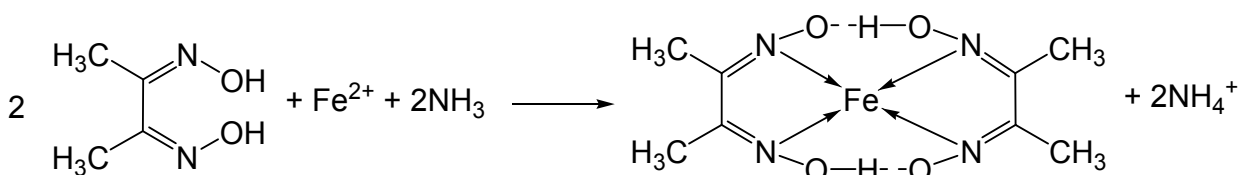
Реакцію проводять у кислому середовищі. Чутливість 0,05мкг.

2. Реакція з сульфідом амонію. Сульфід амонію утворює із солями заліза (II) чорний осад:



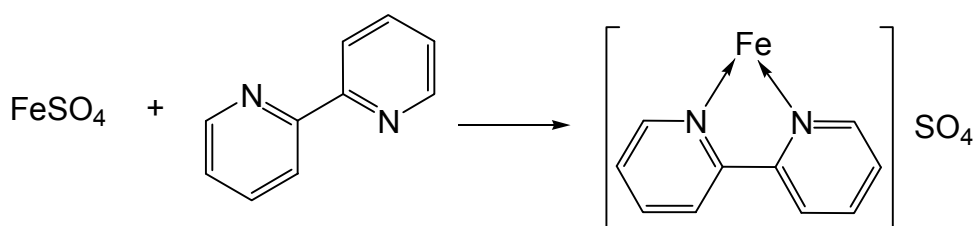
Осад розчиняється в розведених мінеральних кислотах.

3. Реакція з диметилгліоксимом. Диметилгліоксим в аміачному середовищі утворює з іонами Fe^{2+} карміново-червоний комплекс диметилгліоксимат заліза (II):

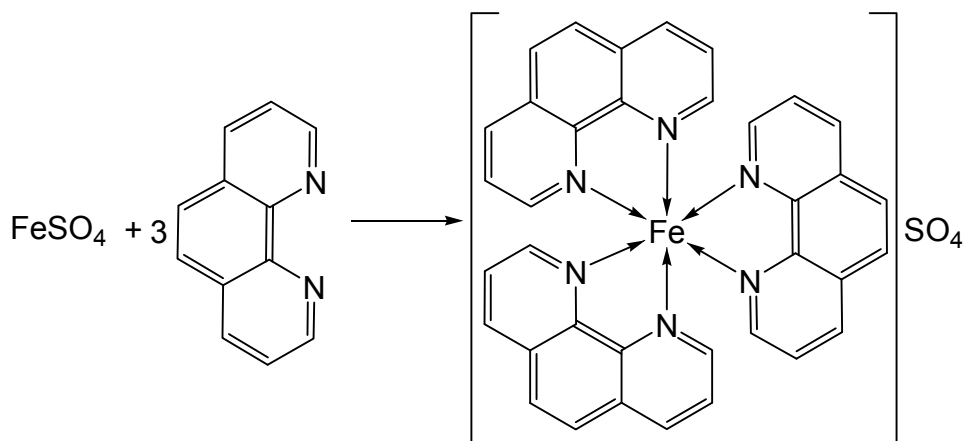


Визначенню Fe^{2+} заважають катіони Ni^{2+} . Чутливість реакції 0,4мкг.

4. Реакція з 2,2'-дипіридиллом. 2,2'-Дипіридил у кислому середовищі утворюють з Fe^{2+} комплексні сполуки темно-червоного кольору:



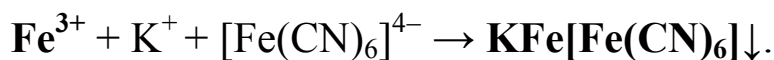
5. Реакція з 1,10-фенантроліном. 1,10-Фенантролін у кислому середовищі утворює з Fe^{2+} комплексні сполуки темно-червоного кольору:



Реакції катіонів заліза(II)

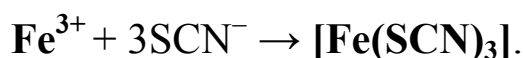
1. Реакція з гексаціанофератом(II) калію.

Гексаціаноферат (II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у слабо кислому середовищі утворює з Fe^{3+} темно-синій осад, який має тривіальну назву “берлінська лазур”:

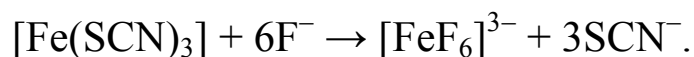


За даними рентгеноструктурних досліджень берлінська лазур ідентична з турнбулевою синню, яка утворюється при реакції Fe^{2+} із $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Реакція специфічна. Проведенню реакції заважають окиснювачі, які здатні окислити реагент $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (див. “Реакції катіонів Fe^{2+} ”).

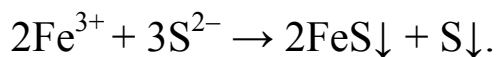
2. Реакція з тіоціанатом (роданідом) амонію. Солі Fe^{3+} утворюють з тіоціанат-іоном комплексну сполуку, забарвлену в червоний колір:



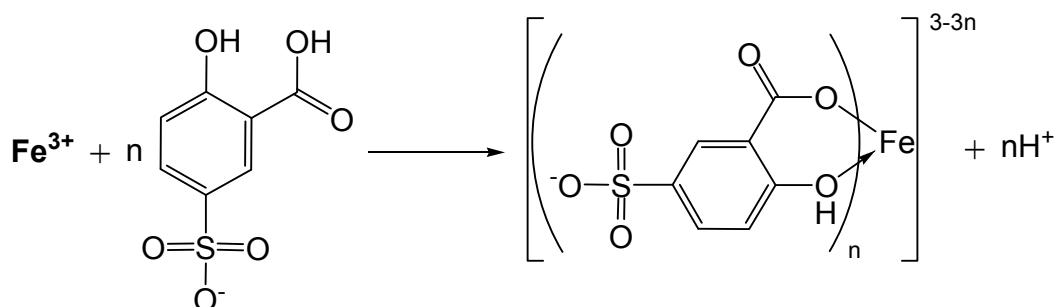
При надлишку реагенту утворюються комплексні іони змінного складу: $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Виконувати реакцію належить в кислому середовищі ($\text{pH} \approx 2$). Чутливість реакції 0,25 мкг. Заважають відкриттю іони NO_2^- (утворюють із SCN^- сполуку NOSCN червоного кольору), а також ті іони, які утворюють із залізом (III) більш стійкі безбарвні сполуки, наприклад:



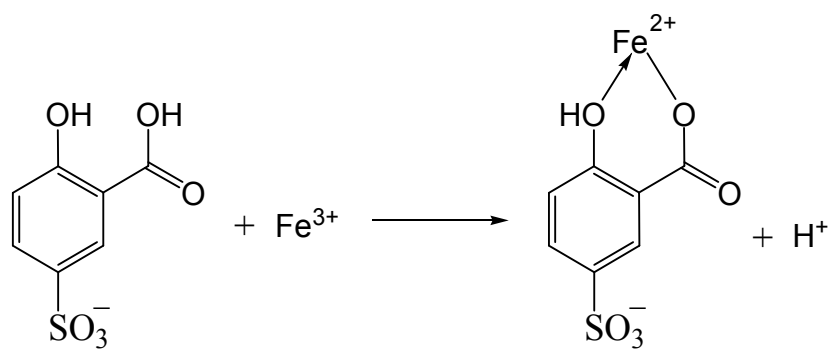
3. Реакція із сульфідом натрію. Сульфід натрію Na_2S осаджує з розчинів солей заліза(III) з утворенням чорного осаду:



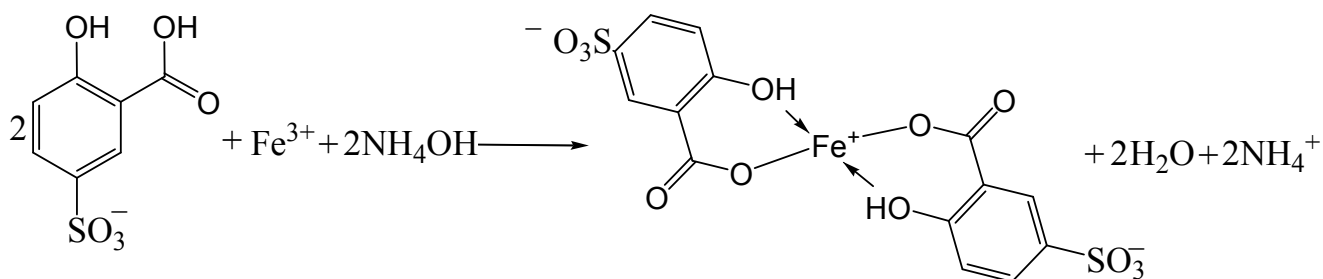
4. Дія сульфосаліцилової кислоти. Катіони заліза(III) можуть утворювати з сульфосаліциловою кислотою комплексні забарвлені сполуки різного складу в залежності від pH розчину.



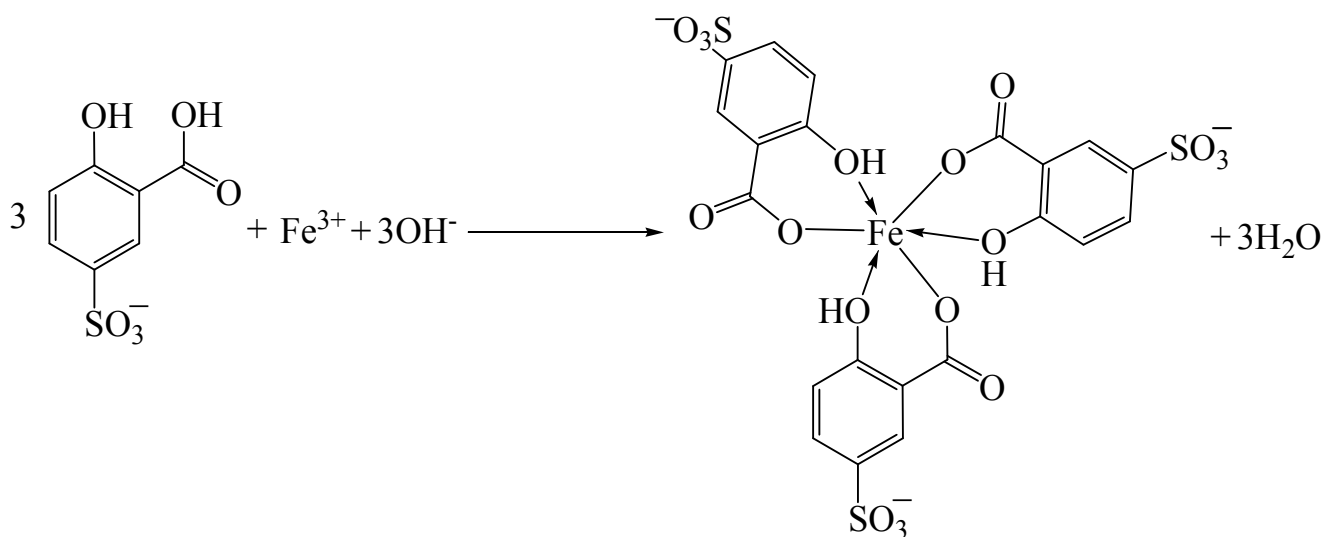
При $\text{pH} < 3$ ($[\text{FeSal}]$ – фіолетовий; $K_{\text{стійк.}} = 10^{17}$; $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ нм}$):



У слабо кислих і слабо лужних розчинах, $\text{pH} = 4 \div 9$ ($[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^{2-}$ – червоний; $K_{\text{стійк.}} = 10^{27}$; $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ нм}$):



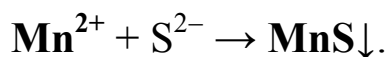
При $\text{pH} = 9 \div 12$ ($[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ – жовтий; $K_{\text{стійк.}} = 10^{34}$; $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ нм}$):



При $\text{pH} > 12$ відбувається розкладання комплексу з виділенням в осад гідроксиду феруму.

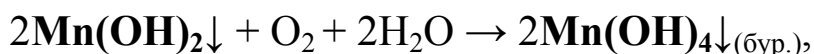
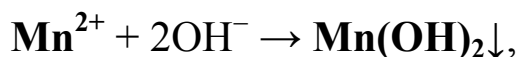
Реакції катіонів мангана(II)

1. Реакція з розчинами сульфідів. При дії сульфідів амонію утворюється осад тілесного кольору:



MnS розчинний у розведених мінеральних кислотах, тому він не осаджується з водних розчинів, підкислених хлороводною кислотою.

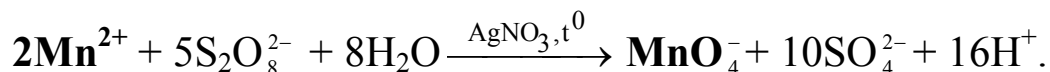
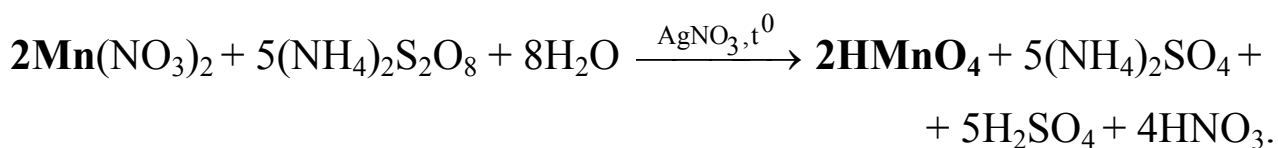
2. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із водних розчинів солей марганцю(II) білий осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$, який буріє на повітрі внаслідок окислення киснем повітря до $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



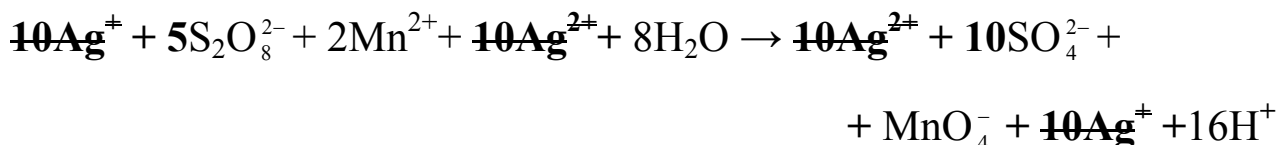
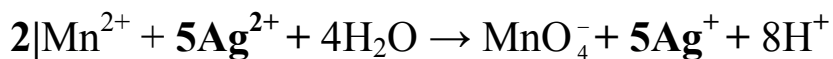
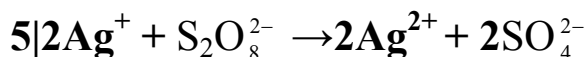
Осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$ не розчиняється у лугах.

3. Реакція з окисниками. При дії сильних окисників Mn^{2+} окисляється до аніона MnO_4^- , який має в розчинах характерне малинове забарвлення. Для окислення Mn^{2+} використовують декілька окисників:

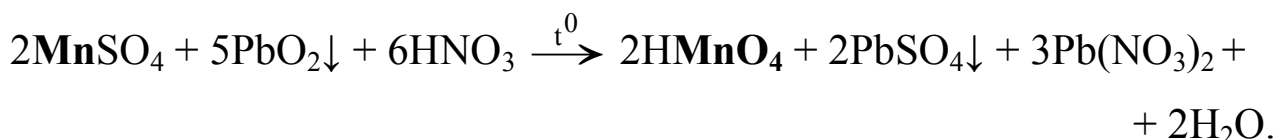
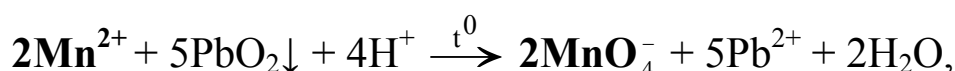
3а. Пероксодисульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (персульфат амонію) у кислому середовищі:



Реакцію проводять при нагріванні у присутності каталізатора AgNO_3 . Розчин забарвлюється в малиновий колір:



3б. Діоксид свинцю PbO_2 у присутності азотної кислоти:



Реакцію проводять при нагріванні, реакційна суміш забарвлюється в малиновий колір.

3в. Вісмутат натрію. Реакція проводиться в присутності сірчаної кислоти на холоді:



розчин забарвлюється в малиновий колір.

6. КАТІОНИ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ



Загальна характеристика групи. До VI аналітичної групи відносять катіони *d*-елементів Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , електронна оболонка яких має вакантні *d*-орбіталі. Тому для катіонів цієї групи характерні реакції комплексоутворення. Більшість сполук (сульфатів, хлоридів, нітратів, ацетатів та ін.) добре розчиняється у воді, а гідроксиди, карбонати, фосфати не розчиняються у воді.

Груповим реагентом на VI аналітичну групу є концентрований розчин аміаку, який утворює з її катіонами розчинні аміачні комплексні сполуки. Подальший хід аналізу заснований на руйнуванні цих комплексів шляхом дії 6 М розчину сірчаної кислоти, осадженню сульфідів Cu(I) , Hg(II) дією кристалічного натрію тіосульфату та різної розчинності цих сульфідів у нітратній кислоті та бромній воді. Визначення катіонів VI аналітичної групи засновано на використанні реакцій комплексоутворення та окислення-відновлення. Усі катіони VI аналітичної групи (за виключенням Hg^{2+}) забарвлені та утворюють забарвлені сполуки.

В табл. 12 - 13 наведено дію деяких реагентів на катіони VI аналітичної групи.

Дія деяких реагентів на катіони VI аналітичної групи

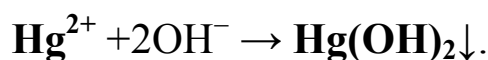
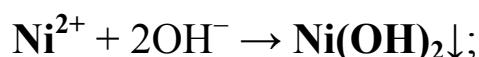
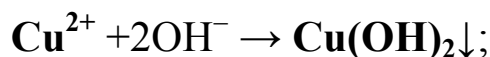
Катіон \ Реагент	Co ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються				
Натрію гідроксид NaOH	Co(OH) ₂ фіолетовий осад, розчинний в кислотах і надлишку NH ₄ OH	Cu(OH) ₂ блакитний осад, розчинний в кислотах і надлишку NH ₄ OH	Cd(OH) ₂ білий осад, розчинний в кислотах і надлишку NH ₄ OH	Ni(OH) ₂ зелений осад, розчинний в кислотах і надлишку NH ₄ OH	HgO жовтий осад, розчинний в кислотах і надлишку NH ₄ OH
Амонію гідроксид NH₄OH	CoOHCl синій осад + NH ₄ OH (надлишок) → [Co(NH ₃) ₆]Cl ₂ , жовтий розчин	(CuOH) ₂ SO ₄ синьо-зелений осад + NH ₄ OH (надлишок) → [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ синій розчин	(CdOH) ₂ SO ₄ білий осад + NH ₄ OH (надлишок) → [Cd(NH ₃) ₄](OH) ₂ безбарвний розчин	NiOHCl зелений осад + NH ₄ OH (надлишок) → [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ , синьо-зелений розчин	HgNH ₂ Cl білий осад + NH ₄ OH (надлишок) → [Hg(NH ₃) ₄]Cl ₂ безбарвний розчин
NH₄OH у присутності H₂O₂	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ , жовтий розчин	[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂ синій розчин	[Cd(NH ₃) ₄](OH) ₂ безбарвний розчин	[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ синьо-зелений розчин	[Hg(NH ₃) ₄]Cl ₂ безбарвний розчин
H₂S у присутності (NH₄)₂S	CoS чорний осад, нерозчинний у кислотах, розчинний при нагріванні в HNO ₃ та «царській горілці»	CuS чорний осад, нерозчинний в NH ₄ OH, розчинний при нагріванні в HNO ₃ .	CdS жовтий осад, нерозчинний в NH ₄ OH, Na ₂ S, розчинний в HNO ₃	NiS чорний осад, нерозчинний в кислотах, розчинний при нагріванні в «царській горілці»	HgS чорний осад, нерозчинний в HNO ₃ , розчинний в Na ₂ S і «царській горілці»

Реакції виявлення катіонів VI аналітичної групи

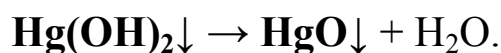
Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Co²⁺	NH ₄ SCN (осад)	аміловий спирт	(NH ₄) ₂ [Co(SCN) ₄] синьо-блакитний екстракт	Fe ³⁺ , Cu ²⁺
	NH ₄ SCN (розчин)	краплинна, NH ₃	блакитна пляма	—
	(NH ₄) ₂ [Hg(SCN) ₄]	ZnSO ₄	ZnCo[Hg(SCN) ₄] ₂ блакитний осад	Cu ²⁺ , Fe ³⁺
	Нітрозо-R-сіль	CH ₃ COOH, t°C	[Co(NR) ₃] червоний осад	
Cu²⁺	NH ₄ OH	pH ≥ 9	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ яскраво-синій розчин	
	NaOH		Cu(OH) ₂ блакитний осад(t°C) → CuO чорний осад	
	KI		CuI тілесний осад + I ₂ (бурий розчин)	
	Fe чи Zn		Cu червоний осад	
	K ₄ [Fe(CN) ₆]	pH ≤ 7	Cu ₂ [Fe(CN) ₆] червоно-бурий осад	Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
	(NH ₄) ₂ [Hg(SCN) ₄]	ZnSO ₄	ZnCu[Hg(SCN) ₄] ₂ фіолетовий розчин	
	Полум'я		Колір – зелений	
Cd²⁺	Na ₂ S або H ₂ S		CdS жовтий осад, нерозчинний у кислотах	Катіони d-елементів
Hg²⁺	NaOH		HgO жовтий осад, нерозчинний в кислотах	
	KI	pH < 7	HgI ₂ червоний осад + KI → K ₂ [HgI ₄] (безбарвний розчин)	Cu ²⁺ , Ag ⁺
	SnCl ₂ чи Cu	краплинна чи в розчині	Hg чорний осад, амальгама на міді	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Cu ²⁺
	Дифенілкарбазид	HNO ₃	Синьо-фіолетовий розчин	Hg ₂ ²⁺
Ni²⁺	Диметилглюксим	NH ₄ OH	Яскраво-червоний осад	Fe ²⁺ , Cu ²⁺

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчину NaOH або KOH. Розчини гідроксидів натрію або калію з катіонами VI аналітичної групи утворюють забарвлені гідроксиди: голубий осад гідроксиду міді(II); зелений осад гідроксиду нікелю(II) та білий осад гідроксиду ртуті(II):



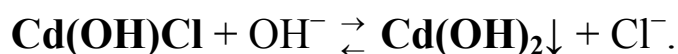
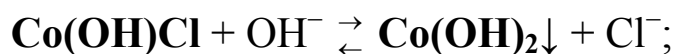
Останній швидко переходить у жовтий внаслідок реакції розкладу:



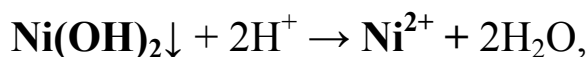
Катіони Co^{2+} та Cd^{2+} утворюють з лугами осад основних солей, наприклад:



які в надлишку лугу перетворюється у відповідні гідроксиди рожевого та білого кольору:



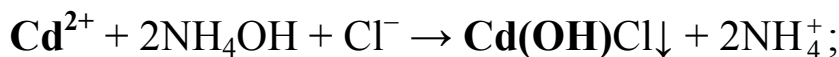
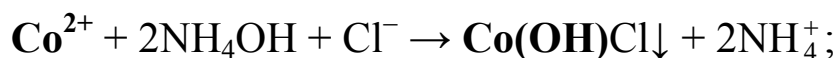
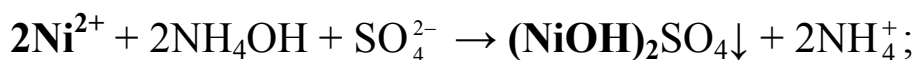
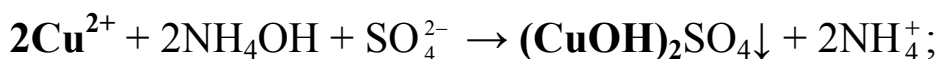
Усі гідроксиди катіонів VI аналітичної групи розчиняються в кислотах, наприклад:



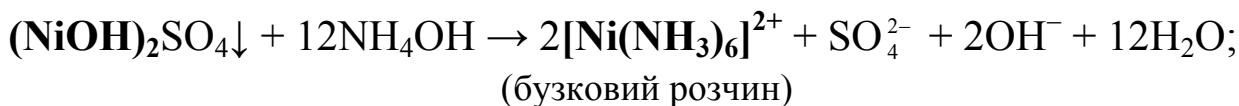
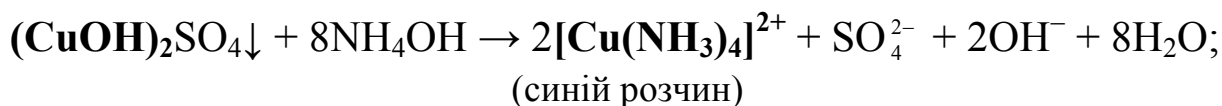
а $\text{Cu}(\text{OH})_2$ частково розчиняється в надлишку концентрованого лугу:



2. Дія розчину NH_4OH . Водний розчин аміаку, якщо його додати в невеликій кількості, утворює з катіонами VI аналітичної групи забарвлені основні солі або амідосполуки: зелені осаді гідроксосолей міді(II) та нікелю(II); білі – амідокомплексу ртуті(II) та гідроксосолей кадмію(II); сині – гідроксосолей кобальту(II):



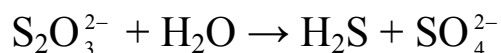
При додаванні надлишку розчину аміаку основні солі і аміносполуки катіонів VI аналітичної групи розчиняються з утворенням аміачних комплексів:



При дії кислот аміачні комплекси катіонів VI аналітичної групи руйнуються, наприклад:



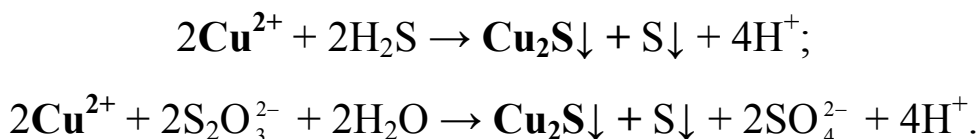
4. Дія розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Катіони Cu^{2+} та Hg^{2+} у кислих розчинах з тіосульфатом натрію при нагріванні утворюють осад сульфідів міді(I) та ртуті(II). Це пов'язано з тим, що при гідролізі $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



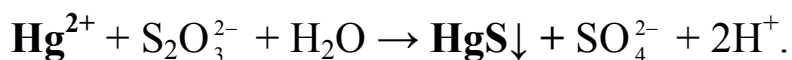
утворюється сірководень у кількості, достатній лише для утворення сульфідів міді(I) та ртуті(I), що зумовлено низькими значеннями їх добутку розчинності на відміну від добутку розчинності сульфідів нікелю(II), кобальту(II) та кадмію (II):

$$\begin{aligned} \text{ДР}(\text{Cu}_2\text{S}) &= 2,5 \cdot 10^{-48}, & \text{ДР}(\text{NiS}) &= 3,2 \cdot 10^{-19}, \\ \text{ДР}(\text{HgS}) &= 1,5 \cdot 10^{-52}, & \text{ДР}(\text{CoS}) &= 4,0 \cdot 10^{-21}, \\ \text{ДР}(\text{CdS}) &= 7,9 \cdot 10^{-27}. \end{aligned}$$

Сірководень відновлює іони Cu^{2+} до Cu^+ , які утворюють сульфід:

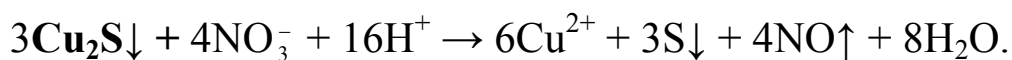


З катіонами Hg^{2+} реакція перебігає за таким рівнянням:

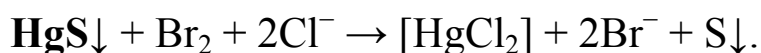


Дією тіосульфат-іонів відділяють катіони Cu^{2+} та Hg^{2+} від інших катіонів VI аналітичної групи.

Сульфід міді(I) на відміну HgS розчиняється при нагріванні в розведений азотній кислоті:

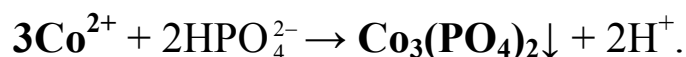
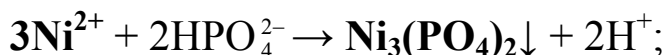
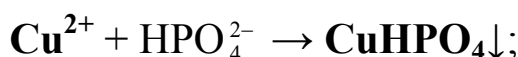


HgS розчиняється у бромній воді у присутності соляної кислоти, яка зв'язує іони Hg^{2+} комплекс $[\text{HgCl}_2]$:

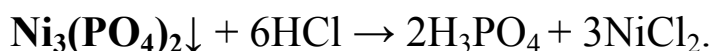
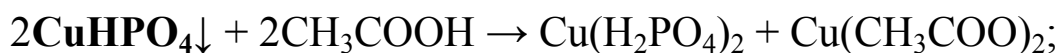


5. Дія розчину Na_2HPO_4 .

Гідрофосфати лужних металів і амонію утворюють білі кристалічні осад кадмій і ртуті(II) гідрофосфатів або фосфатів, голубий – міді(II), фіалковий – кобальту, зелений – нікелю:



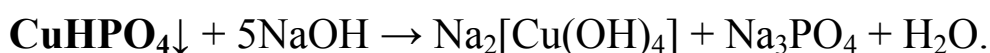
Осади гідрофосфатів і фосфатів катіонів VI аналітичної групи розчинні в оцтовій та мінеральних кислотах:



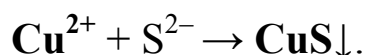
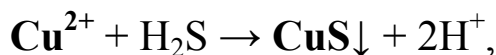
Усі фосфати катіонів VI аналітичної групи розчинні у водному розчині аміаку:



Гідрофосфат і фосфат міді(II) розчинні в надлишку їдких лугів:



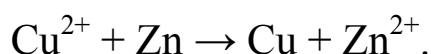
6. Дія H_2S та розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. При дії сірководню та розчину сульфідів амонію на розчини солей катіонів VI аналітичної групи утворюються сульфід міді(II), нікелю(II) та ртуті(II) коричнево-чорного кольору; кадмію(II) – жовтого; цинку – білого, наприклад:



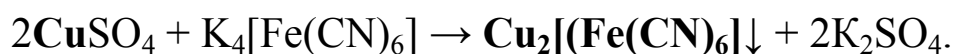
ОКРЕМІ РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ VI ГРУПИ

Реакції катіонів міді(II)

1. Реакція відновлення іонів міді до металічної міді. При нанесенні на металічну платівку (Fe, Zn, Al) підкисленого сірчаною або хлороводною кислотою розчину солі міді утворюється червонувата пляма металічної міді:



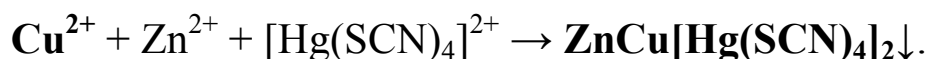
2. Реакція з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексаціаноферат (II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при взаємодії із солями міді утворює червоно-бурий осад гексаціаноферату(II) міді, який не розчиняється у розведених кислотах:



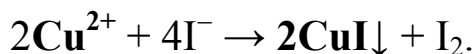
У надлишку розчину аміаку осад розчиняється, переходячи в гідроксид тетраамінміді (II):



3. Дія тетратіоцианатомеркурату(II) амонію. Іони Cu^{2+} із $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ у присутності солей цинку утворюють фіолетовий кристалічний осад:



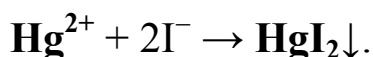
4. Дія йодиду калію. При дії йодиду калію на іон Cu^{2+} виділяється вільний йод, а Cu^{2+} , відновлюючись йодидом до Cu^+ , утворює з йодидом білий осад CuI :



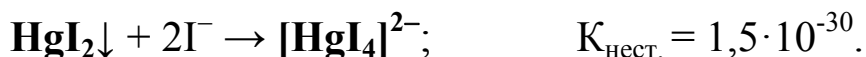
5. Забарвлення полум'я. Солі міді (II) забарвлюють полум'я газового пальника у зелений колір.

Реакції катіонів ртуті(II)

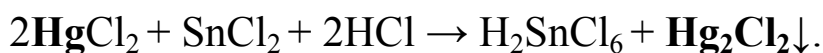
1. Дія йодиду калію. З катіонами ртуті(II) KI утворює осад оранжево-червоного кольору:



Осад розчиняється у надлишку реагенту з утворенням стійкого комплексного аніону:



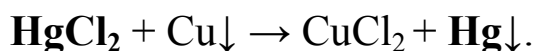
2. Дія розчину хлориду олова(II). У кислому середовищі катіони ртуті(II) при дії SnCl_2 відновлюються спочатку до Hg_2Cl_2 (білий осад):



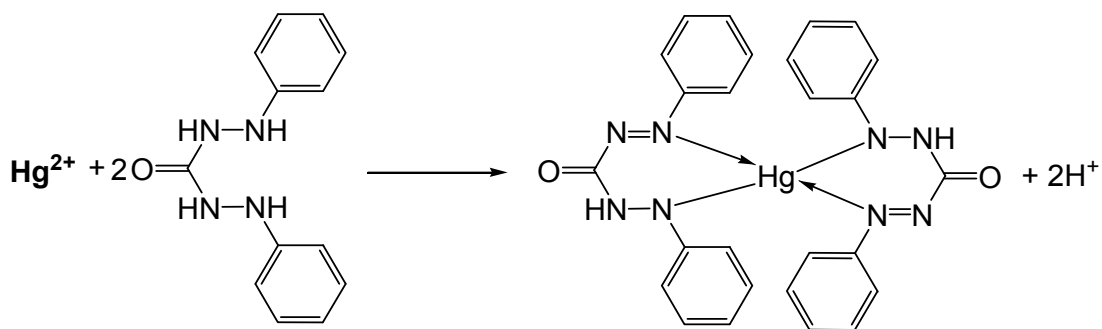
Білий осад Hg_2Cl_2 швидко чорніє, бо відновлюється до металічної ртуті:



2. Реакція “мідної монети”. На поверхню мідної пластинки або монети наносять краплю розчину, що аналізується. У випадку наявності у розчині іонів ртуті(II) чи ртуті(I) на поверхні утворюється сріблясто-біла дзеркальна пляма металічної ртуті:

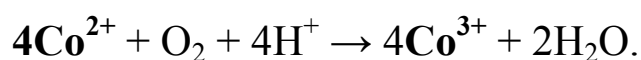


4. Дія дифенілкарбазиду. Дифенілкарбазид з іонами ртуті(II) у 0,2 М розчині азотної кислоти утворює внутрішньокмплесну сполуку синьо-фіолетового кольору:

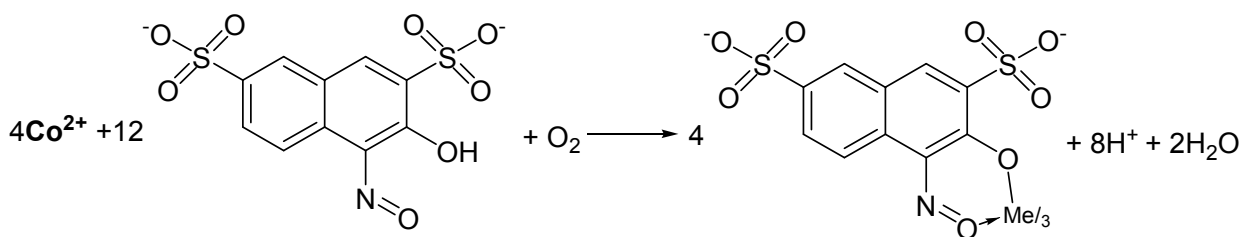


Реакції іонів кобальту(II)

1. Реакція з α -нітрозо- β -нафтолом. α -Нітрозо- β -нафтол (нітрозо-R-сіль; реактив Ільїнського) застосовується для виявлення кобальту в лікарських препаратах. У кислому середовищі відбувається окислення Co^{2+} до Co^{3+} :



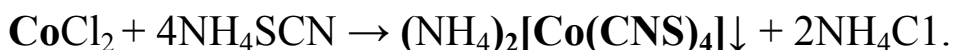
А Co^{3+} утворює з нітрозо-R-сіллю внутрішньокмплексну сполуку червоного кольору:



Чутливість реакції 0,05мкг. Реакцію проводять у присутності ацетатного буферного розчину. Червоне забарвлення не зникає при додаванні невеликих кількостей соляної кислоти (розкладання комплексів з іншими металами) і кип'ятінні протягом 1 хв.

2. Реакція з тіоціанатом амонію. Тіоціанат амонію NH_4SCN у присутності амілового спирту утворює із солями кобальту

комплексну сполуку синьо-блакитного кольору: $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Ця сполука переходить у шар амілового спирту:

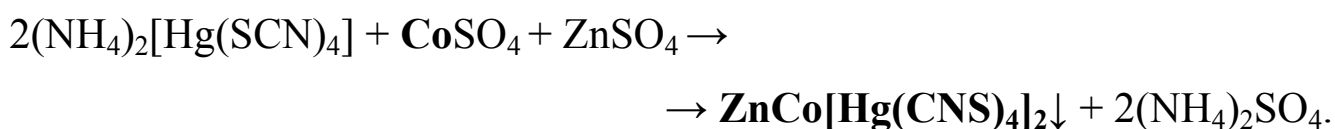


Чутливість реакції 0,5 мкг. Проведенню реакції заважають іони Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} . Реакцією з NH_4SCN на фільтрувальному папері іони Co^{2+} можна виявити у присутності інших катіонів. Для цього на папір наносять краплю розчину тіоціанату амонію, краплю розчину, що аналізується, папір витримують у парах аміаку і підсушують над полум'ям пальника. У присутності Co^{2+} периферична частина плями набуває синього забарвлення. Іноді для зв'язування іонів Fe^{3+} , що заважають, використовують додавання тартратів або фторидів, які з Fe^{3+} утворюють стійкі комплексні сполуки, наприклад:



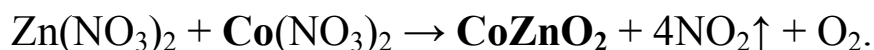
3. Реакція з тетрароданомеркуратом(II) амонію.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ у присутності солей кобальту та цинку осаджує подвійну сіль кобальт-цинк тетрароданомеркурат(II). Кристалічний осад має голубий або темно-синій колір:



Проведенню реакції заважають іони Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .

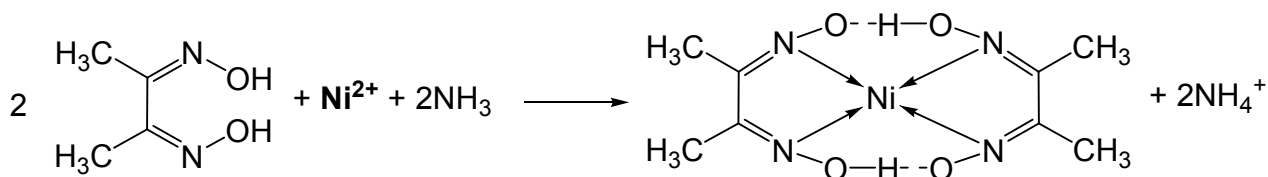
4. Реакція утворення “зелені Рінмана”. Після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином солі кобальту(II) і розчином нітрату цинку, утворюється попіл, забарвлений у зелений колір цинкату кобальту (“зелень Рінмана”):



Реакції катіонів нікелю(II)

1. Реакція з диметилгліоксимом (реакція Чугасва).

Диметилгліоксим в аміачному середовищі утворює з іонами Ni^{2+} внутрішньокмплексну сполуку диметилгліоксимат нікелю(II) яскраво-червоного кольору:



Чутливість реакції 0,16мкг. Визначенню Ni^{2+} заважають катіони Fe^{2+} , які також утворюють сполуку червоного кольору.

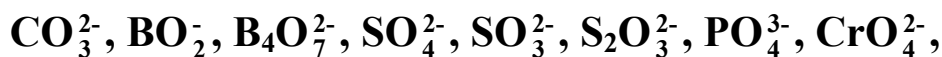
РЕАКЦІЇ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ

Аніони можна визначити в окремих порціях розчину селективними реакціями у будь-якій послідовності, але для спрощення аналізу їх поділяють на групи. У більшості випадків класифікація аніонів заснована на різній розчинності солей барію та аргентуму відповідних аніонів (див. табл. 2).

Групові реагенти в аналізі аніонів використовують для визначення відповідних груп. Для спрощення аналізу аніонів виконують, так звані групові проби, які дозволяють виявити наявність відповідних груп аніонів:

- проба на аніони-окиснювачі ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , NO_3^-) – аніони визначають дією розчину KI в кислому середовищі в присутності хлороформу, який у випадку їх присутності забарвлюється в червоно-фіолетовий колір;
- проба на аніони-відновники ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{2-} , I^- , NO_2^-) – аніони визначають шляхом фіксування знебарвлення розчину йоду у слабо кислому середовищі за виключенням AsO_3^{3-} іонів, які визначають у слабо лужному середовищі;
- проба на аніони нестійких кислот (H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2CO_3 та ін.) проводиться дією HCl, внаслідок чого утворюються газоподібні продукти (SO_2 , CO_2 , H_2S та ін.);
- проба на аніони (Cl^- , Br^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та ін.) проводиться дією концентрованої H_2SO_4 на їх солі, внаслідок чого утворюються газоподібні продукти (Cl_2 , I_2 , CO_2 та ін.).

7. I ГРУПА АНІОНІВ



До I аналітичної групи відносять аніони наступних кислот: карбонатної, метаборної, сульфатної, сульфітної, тіосульфатної, ортофосфорної, силікатної та інших. При вивченні реакцій аніонів I групи використовують розчини натрієвих або калієвих солей.

Груповим реагентом на аніони I аналітичної групи є розчини барію хлорид або нітрат у нейтральному або слабко лужному середовищі (рН 7÷9). У цих умовах аніони утворюють з іонами Ba^{2+} солі, які важко розчиняються у воді, але розчиняються в розведений хлороводневій кислоті, за виключенням BaSO_4 .

В табл. 14 - 15 наведено дію деяких реагентів на аніони I аналітичної групи.

Таблиця 14

Дія деяких реагентів на аніони I аналітичної групи

Аніон Реагент	CO_3^{2-}	BO_2^-	SO_4^{2-}
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються		
Барію хлорид BaCl_2	BaCO_3 білий осад, розчиняється в HNO_3 з виділенням CO_2	$\text{Ba(BO}_2)_2$ білий осад, розчиняється в HNO_3	BaSO_4 білий осад, не розчиняється в HNO_3
Аргентуму нітрат AgNO_3	Ag_2CO_3 білий осад, при нагріванні розкладається з виділенням CO_2 ; розчиняється в кислотах з виділенням CO_2	AgBO_2 білий осад, розчиняється в HNO_3	Ag_2SO_4 білий осад, розчиняється в HNO_3

	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
Барію хлорид BaCl_2	BaSO_3 білий осад, розчиняється в	BaS_2O_3 білий осад, розчиняється в	BaHPO_4 білий осад, розчиняється	BaSiO_3 білий осад, розчиняється

	HNO_3 з виділенням SO_2	HNO_3 з виділенням $\text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow$	в HNO_3	в HNO_3 з виділенням H_2SiO_3
Аргентуму нітрат AgNO_3	Ag_2SO_3 білий осад, розчиняється в HNO_3 з виділенням SO_2	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ білий осад, який переходить в Ag_2S , осад чорного кольору	Ag_3PO_4 жовтий осад	Ag_2SiO_3 жовтий осад

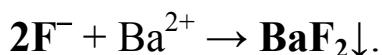
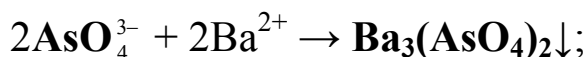
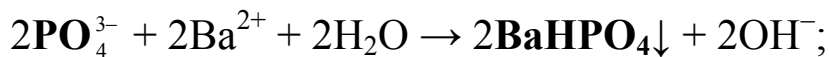
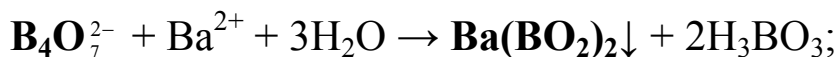
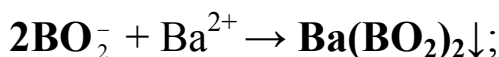
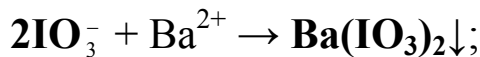
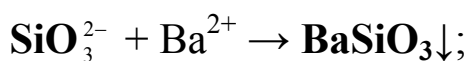
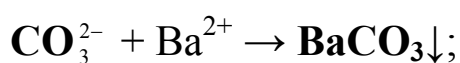
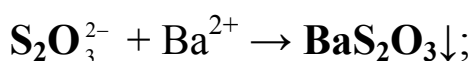
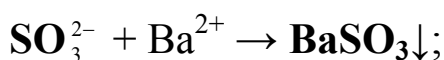
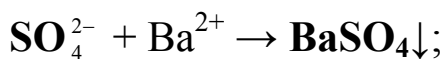
Таблиця 15

Реакції виявлення аніонів I групи

Аніон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
SO_4^{2-}	BaCl_2		BaSO_4 білий осад, не розчинний в кислотах та лугах	
	$\text{BaCl}_2 + \text{KMnO}_4$		BaSO_4 рожевий осад	
	$\text{BaCl}_2 +$ родизонат натрію	Краплинна	Знебарвлення плями	
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		PbSO_4 білий осад, розчинний в лугах, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	
SO_3^{2-}	KMnO_4		Знебарвлення розчину KMnO_4	
	I_2 чи Br_2		Знебарвлення I_2 чи Br_2	
	HCl	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ розчин	Помутніння вапняної води	CO_3^{2-} , I^- , Br^- , NO_2^-
	$\text{Zn} \downarrow + \text{HCl}$		$\text{H}_2\text{S} \uparrow$	
CO_3^{2-}	HCl	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ розчин	$\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ білий осад	SO_3^{2-}
	MgSO_4		MgCO_3 білий осад, розчинний у кислотах	
PO_4^{3-}	AgNO_3		Ag_3PO_4 жовтий осад, розчинний в HNO_3 та NH_4OH	AsO_4^{3-}
	$\text{MgCl}_2 + (\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$		MgNH_4PO_4 білий осад	
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$		$(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ жовтий осад	

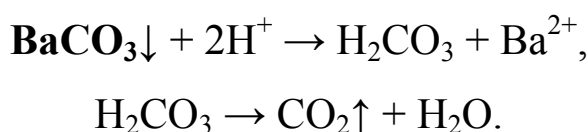
РЕАКЦІЇ НА АНІОНИ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчину хлориду барію. Аніони І аналітичної групи з іонами барію утворюють осаді білого кольору:

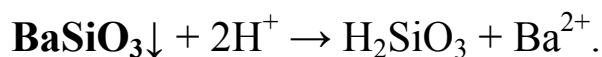


Осад BaSO_4 нерозчинний в кислотах і лугах, як малорозчинна сіль сильної кислоти. Цим осад BaSO_4 відрізняється від солей барію всіх інших аніонів, чим і користуються при виявленні сульфат-аніонів. Тіосульфат барію (BaS_2O_3) здатний до утворення пересичених розчинів, тому при виконанні реакції слід потирати стінки пробірки скляною паличкою. Об'ємистий білий осад BaF_2 розчинний у надлишку мінеральної кислоти і в солях амонію. Розчинення проходить під дією кислоти, що утворилася в результаті гідролізу амонійної солі.

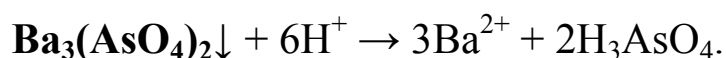
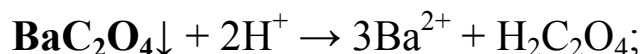
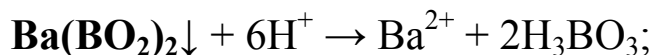
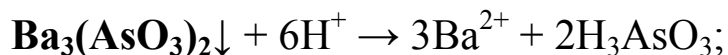
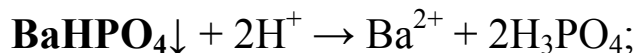
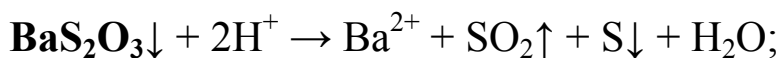
Осад $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ розчинний (при нагріванні) в розбавлених соляній і нітратній кислотах. Йодат барію легко утворює пересичені розчини, із яких осад виділяється при потиранні скляною паличкою по стінках пробірки. Тому за ходом аналізу йодат барію не буде осаджуватися, якщо він присутній у розчині один. Сумісно з іншими нерозчинними сполуками барію йодат виділяється порівняно легко. Осад BaCO_3 розчинний у розведених мінеральних кислотах і навіть оцтовій кислоті з виділенням CO_2 :



При дії сірчаною кислоти одночасно з розчиненням BaCO_3 утворюється малорозчинний сульфат барію. Осад BaSiO_3 при дії кислот розкладається з утворенням залізоподібного осаду кремнієвих кислот змінного складу:

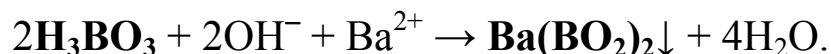


Осади BaSO_3 , BaS_2O_3 , $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, BaHPO_4 , $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$, BaC_2O_4 , $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ розчиняються в мінеральних кислотах:



BaCl_2 утворює з не дуже розведеним розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ білий осад метаборату барію. В осад виділяється тільки половина присутнього

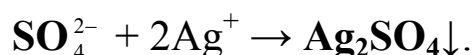
в розчині метаборат-іону. Для повного осадження його реакцію слід проводити в лужному середовищі:



2. Дія нітрату срібла. Аніони I аналітичної групи утворюють з іонами срібла осаді різного кольору:

$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_3\downarrow;$	білий
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow;$	білий
$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow;$	білий
$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow;$	жовтий
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AgBO}_2\downarrow + 2\text{H}_3\text{BO}_3;$	білий
$\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_4\downarrow;$	шоколадно-бурий або коричневий
$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_3\downarrow;$	жовтий
$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{SiO}_3\downarrow;$	жовтий
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow;$	червоно-бурий
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\downarrow.$	білий сироподібний

Нітрат срібла з розведеними розчинами сульфатів осаду не утворює, так як Ag_2SO_4 досить добре розчинний у воді. Але в концентрованих розчинах сульфатів білий осад Ag_2SO_4 може утворюватися:



Нітрат срібла, який додається у надлишку, утворює білий осад $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який швидко жовтіє, потім буріє і в кінці кінців стає

чорним внаслідок перетворення в сульфід срібла (цей процес проходить особливо швидко при нагріванні):

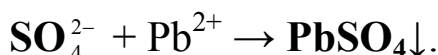


Це одна з найбільш характерних реакцій $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Виконуючи її, слід мати на увазі, що осад $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розчиняється у надлишку тіосульфату з утворенням комплексних іонів $[\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3]^-$ і $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$. Тому осад випадає тільки у надлишку Ag^+ .

ОКРЕМІ РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ АНІОНІВ І ГРУПИ

Реакції сульфат-аніонів

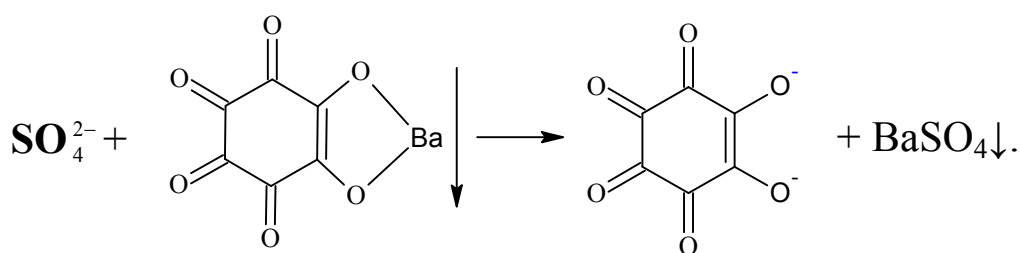
1. Реакція з іонами свинцю. Сульфат-аніони з іонами свинцю утворюють білий осад PbSO_4 :



Осад PbSO_4 розчинний при нагріванні в лугах та ацетаті амонію:

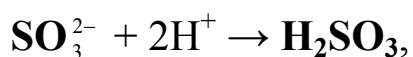


2. Реакція з родізонатом барію. Сульфат-іони при взаємодії з червоним родізонатом барію руйнують його з утворенням сульфату барію, внаслідок чого червоний родізонат барію знебарвлюється:

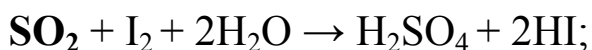


Реакції сульфит-аніонів

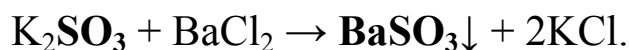
1. Дія мінеральних кислот. При дії мінеральних кислот на сульфит-аніони утворюється сірчана кислота, яка розкладається на діоксид сірки та воду:



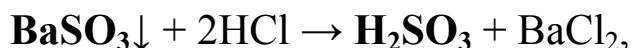
Діоксид сірки можна виявити за характерним різким запахом горілої сірки або ж за реакціями знебарвлення розчину йоду (броду) або KMnO_4 :



2. Дія солей барію. Хлорид барію з нейтральних розчинів, що містять сульфит-аніони, осаджує білий осад сульфиту барію, який добре розчиняється в мінеральних кислотах:

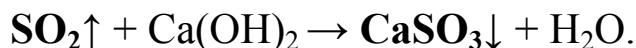


Осад розчиняється у розведеній HCl :

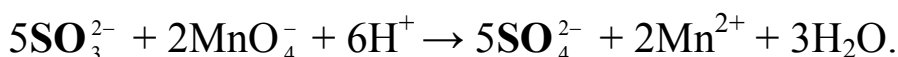
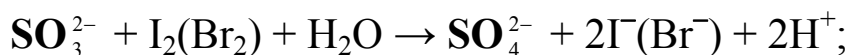


При розчиненні сульфиту барію в соляній кислоті може залишатись більша або менша кількість осаду, що не розчинився. Це означає, що сульфит частково окислився до сульфату, а сульфат барію практично не розчиняється в кислотах. Слід мати на увазі, що хлорид барію не утворює осаду з сульфит-аніонами у кислих розчинах.

При пропусканні SO_2 через розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (вапняну воду) відбувається помутніння розчину, тому що утворюється CaSO_3 :



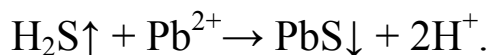
3. Дія окисників. Окисники (перманганат калію, бромна вода, розчин йоду) окислюють сульфїт-аніони до сульфат-аніонів, при цьому знебарвлюються розчини вказаних реагентів. Наприклад:



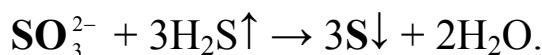
4. Дія відновників. При дії відновників, наприклад, металічного цинку у кислому середовищі, сульфїти відновлюються до сірководню:



Сірководень, що виділяється, легко виявити по запаху або за почорнінням паперу, змоченого розчином солі свинцю:



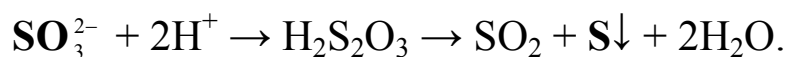
При пропусканні сірководню у підкислені розчини сульфїтів випадає в осад вільна сірка:



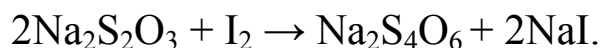
5. Дія органічних барвників. Фуксин і малахітовий зелений (та деякі інші органічні барвники) знебарвлюються нейтральними розчинами сульфїтів. Кислі розчини спочатку нейтралізують гідрокарбонатом натрію, а лужні – пропусканням вуглекислого газу до знебарвлення фенолфталеїну.

Реакції тіосульфат-аніонів

1. Дія мінеральних кислот. Мінеральні кислоти при дії на тіосульфат-аніони утворюють тіосірчану кислоту, яка розкладається на воду, діоксид сірки та сірку:

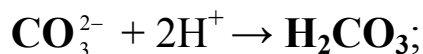


2. Дія окисників. Тіосульфат-аніони знебарвлюють розчин йоду:

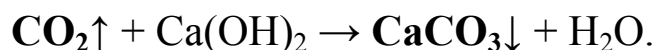


Реакції карбонат-аніонів

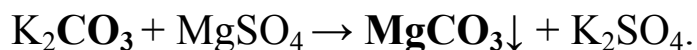
1. Дія мінеральних кислот. Карбонат-аніони під дією мінеральних кислот розкладаються з виділенням CO_2 :



При пропусканні CO_2 через розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (вапняну воду) відбувається помутніння розчину, тому що утворюється CaCO_3 :



2. Дія розчину сульфату магнію. Карбонат-аніони з солями магнію утворюють білий осад MgCO_3 :

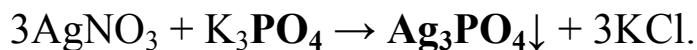


Гідрокарбонати дають таку ж реакцію, тільки при кип'ятінні:

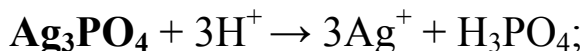


Реакції фосфат-аніонів

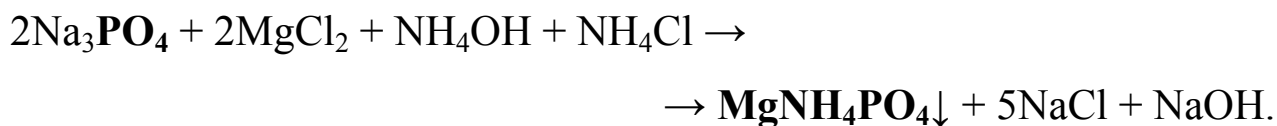
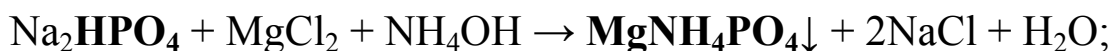
1. Дія розчину нітрату срібла. Іони срібла з фосфат-аніонами утворюють осад жовтого кольору Ag_3PO_4 :



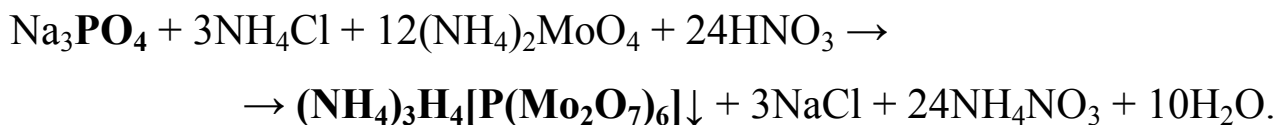
Осад розчинний в азотній кислоті і розчині аміаку:



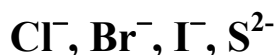
2. Дія магнезіальної суміші. Фосфат-аніони з магнезіальною сумішшю (суміш хлориду магнію, хлориду та гідроксиду амонію)) утворюють кристалічний осад MgNH_4PO_4 білого кольору:



3. Дія молібденової рідини. Фосфат-аніони з молібденовою рідиною (водний розчин, що містить молібдат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ та азотну кислоту) дають кристалічний осад жовтого кольору:



8. II ГРУПА АНІОНІВ



До II аналітичної групи відносять аніони наступних кислот: хлороводневої, бромистоводневої, йодистоводневої, сірководневої. При вивченні реакцій аніонів цієї групи використовують розчини NaCl або KCl, NaBr або KBr, NaI або KI, Na₂S або K₂S (або сірководневу воду).

Груповим реагентом на аніони II аналітичної групи є розчин аргентуму нітрату в присутності 2 М розчину HNO₃. Аніони цієї групи утворюють з катіонами Ag⁺ осади, які нерозчинні в розведений HNO₃.

В табл. 16 - 17 наведено дію деяких реагентів на аніони II аналітичної групи.

Таблиця 16

Дія деяких реагентів на аніони II аналітичної групи

Аніон Реагент	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються			
Аргентуму нітрат (AgNO ₃) в присутності HNO ₃	AgCl білий осад, розчиняється в (NH ₄) ₂ CO ₃ та NH ₄ Cl з утворенням [Ag(NH ₃) ₂] ₂ CO ₃ або [Ag(NH ₃) ₂]Cl	AgBr жовтий осад, розчинний в (NH ₄) ₂ CO ₃ з утворенням [Ag(NH ₃) ₂]Br	AgI жовтий осад, нерозчинний в (NH ₄) ₂ CO ₃	Ag ₂ S чорний осад, нерозчинний в (NH ₄) ₂ CO ₃ та NH ₄ OH
Сірчана кислота H ₂ SO ₄ (конц.)	HCl↑ почервоніння лакмусового папірця чи	SO ₂ + Br ₂ ↑ буре забарвлення газів,	I ₂ + H ₂ S↑ (запах) темно-бурий розчин; у CHCl ₃	

Аніон Реагент	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються			
	білий дим у присутності NH ₃	посиніння йодкрохмального паперу	фіолетовий; посиніння крохмального паперу	

Таблиця 17

Реакції виявлення аніонів II аналітичної групи

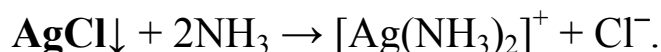
Аніон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект
Cl ⁻	KMnO ₄ , MnO ₂ чи PbO ₂	H ₂ SO ₄ (конц.), йодкрохмальний папір	Cl ₂ + KI → I ₂ → крохмаль, синій колір
	AgNO ₃		Ag ⁺ + Cl ⁻ → AgCl↓ + NH ₄ OH → [Ag(NH ₃) ₂]Cl + HNO ₃ → AgCl↓ білий
Br ⁻	MnO ₂ чи Cl ₂ (хлорна вода)		Br ₂ + CHCl ₃ ; жовтогарячий екстракт; Br ₂ + флюоресцеїн → еозин(червоний розчин)
I ⁻	Pb(NO ₃) ₂		PbI ₂ жовтий осад
	Cu(NO ₃) ₂		CuI ₂ тілесного кольору осад
	Hg(NO ₃) ₂		HgI ₂ червоний осад
	Cl ₂ (хлорна вода)		I ₂ темно-бурий осад + CHCl ₃ → фіолетовий екстракт
	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ (розв.)	Знебарвлення KMnO ₄

РЕАКЦІЇ НА АНІОНИ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

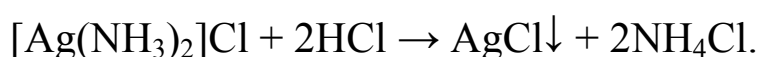
1. Дія нітрату срібла. Аніони II аналітичної групи утворюють з нітратом срібла осад:



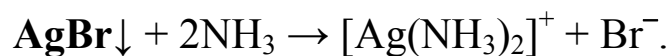
Осади нерозчинні в нітратній кислоті, лише Ag_2S розчиняється в ній при нагріванні. На світлі осад AgCl стає сіро-фіолетовим, а потім чорніє (розклад). Як малорозчинна сіль сильної кислоти, AgCl нерозчинний в кислотах, наприклад Ag^+ в комплекс, наприклад, NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN . У випадку NH_4OH реакція йде за рівнянням:



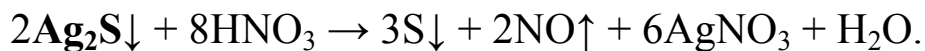
При підкисленні розчину комплекс руйнується і хлорид срібла знову випадає в осад:



На відміну від AgCl ($\text{ДР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$), AgI має набагато менший добуток розчинності ($8,3 \cdot 10^{-17}$) і практично не розчинний в аміаку. AgBr ($\text{ДР} = 5,3 \cdot 10^{-13}$) і AgSCN ($\text{ДР} = 1,1 \cdot 10^{-12}$), розчиняються в незначному ступені. Осад AgBr розчиняється в розчині аміаку погано, йодид срібла – нерозчинний:



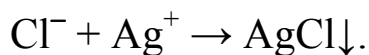
Осад Ag_2S нерозчинний в гідроксиді амонію, на холоді не розчиняється в азотній кислоті. При нагріванні з азотною кислотою відбувається розчинення осаду з виділенням сірки:



ОКРЕМІ РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ АНІОНІВ II ГРУПИ

Реакції хлорид-аніонів

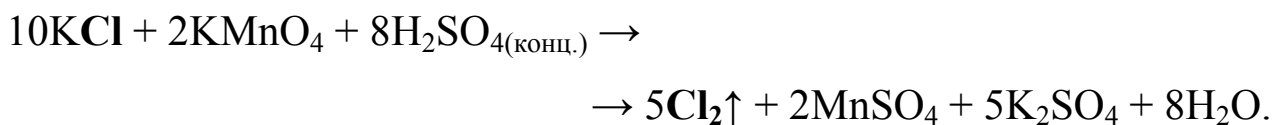
1. Дія розчинів нітрату срібла. Хлорид-аніони з іонами срібла утворюють білий осад AgCl :



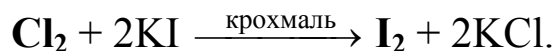
Осад розчиняється в розчині аміаку:



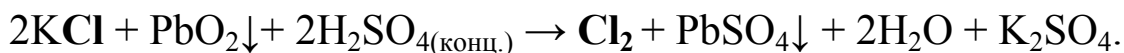
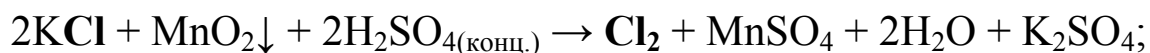
2. Дія окисників. У кислому середовищі хлориди при дії такого сильного окиснювача, як KMnO_4 , здатні окислюватись до вільного хлору Cl_2 :



Виділення вільного хлору легко виявити за посинінням йодид-крохмального папірця, до складу якого входять KI і крохмаль:

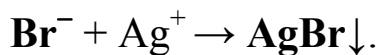


Подібно перебігають реакції хлорид-іонів із MnO_2 та PbO_2 у кислому середовищі:



Реакції бромід-аніонів

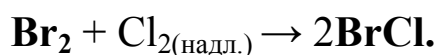
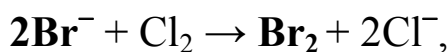
1. Дія розчину нітрату срібла. Бромід-аніони з іонами срібла утворюють жовтий осад AgBr:



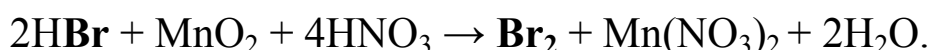
Осад погано розчиняється в розчині аміаку, добре розчиняється в розчині тіосульфату натрію, утворюючи комплексну сіль:



2. Дія окисників. При дії окисників (хлорамін, або хлорна вода, або перманганат калію) у кислому середовищі бромід-аніони окислюються до вільного броду. Вільний бром забарвлює шар органічного розчинника (наприклад хлороформу) у бурий колір, що зникає у надлишку реагенту:

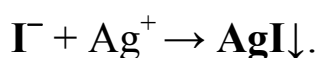


Подібно до хлорид-аніонів броміди взаємодіють із оксидом марганцю (IV):



Реакції йодид-аніонів

1. Дія розчину нітрату срібла. Йодид-аніони з іонами срібла утворюють жовтий осад AgI:

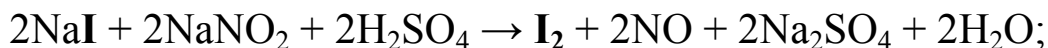


Осад не розчиняється у розчині аміаку(відмінність від хлориду та броміду срібла). Йодид срібла розчиняється в розчині тіосульфату

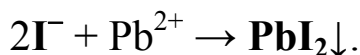
натрію або ціанідах, утворюючи розчинні у воді комплексні сполуки:



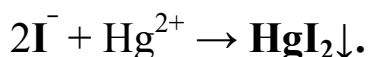
2. Дія окисників. До розчину, який містить йодид-аніони додають розбавлену сірчану кислоту (для створення кислого середовища), розчин NaNO_2 або FeCl_3 і хлороформ або інший органічний розчинник, який не змішується з водою. При збовтуванні такої суміші шар органічного розчинника забарвлюється у фіолетовий колір йодом, що утворився в результаті реакції:



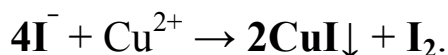
3. Дія солей свинцю. Йодид-аніони з іонами свинцю утворюють жовтий осад PbI_2 . Він розчинний при нагріванні у підкисленій оцтовою кислотою воді, а при охолодженні знову випадає у вигляді золотистих лусочок (реакція “золотого дощу”):



6. Дія солей ртуті(II). Йодид-аніони з солями Hg^{2+} утворюють яскраво-червоний осад йодиду ртуті(II):

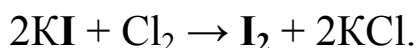


5. Дія солей міді(II). Іони міді(II) окислюють йодид-аніони до вільного йоду (див. реакції іонів Cu^{2+}):



6. Дія окисників.

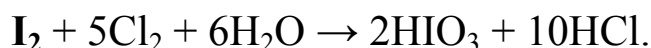
Хлорна вода легко витісняє вільний йод з йодиду:



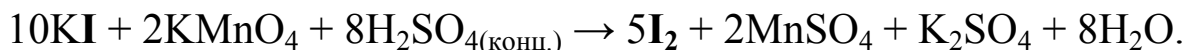
Якщо реакцію проводити у присутності хлороформу або бензолу, то I_2 , який виділився, забарвить органічний шар у фіолетовий колір. Реакцію проводять у кислому середовищі, тому що в лужному забарвлення йоду знебарвлюється:



Хлорну воду додають по краплях, тому що її надлишок окислює йод, що утворився, до йодноватої кислоти:

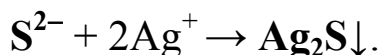


Подібно до хлоридів йодид-аніони взаємодіють із перманганат-аніонами:

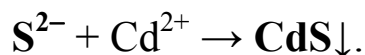


Реакції сульфід-аніонів

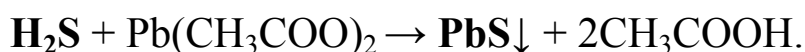
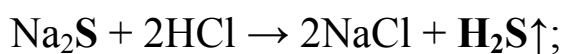
1. Дія розчину нітрату срібла. Сульфід-аніони з іонами срібла утворюють осад чорного кольору Ag_2S :



2. Дія солей кадмію. Сульфід-аніони з іонами кадмію утворюють осад жовтого кольору CdS :



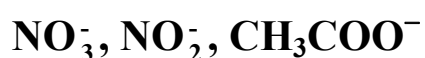
3. Дія кислот. При дії кислот утворюється сірководень, який можна виявити по характерному запаху або почорнінню паперу, змоченого ацетатом свинцю:



4. Дія розчину нітропрусиду натрію. Нітропрусид натрію $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ взаємодіє із сульфід-аніонами, утворюючи комплексну сполуку $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, що має червоно-фіолетове забарвлення:



9. ІІІ ГРУПА АНІОНІВ



До ІІІ групи відносять аніони азотної HNO_3 , азотистої HNO_2 та оцтової CH_3COOH кислот. Аніони цієї групи з більшістю катіонів утворюють солі, які добре розчиняються у воді, тому не мають групового реагенту.

Окремі реакції виявлення аніонів ІІІ аналітичної групи наведені у табл. 18.

Таблиця 18

Реакції виявлення аніонів ІІІ аналітичної групи

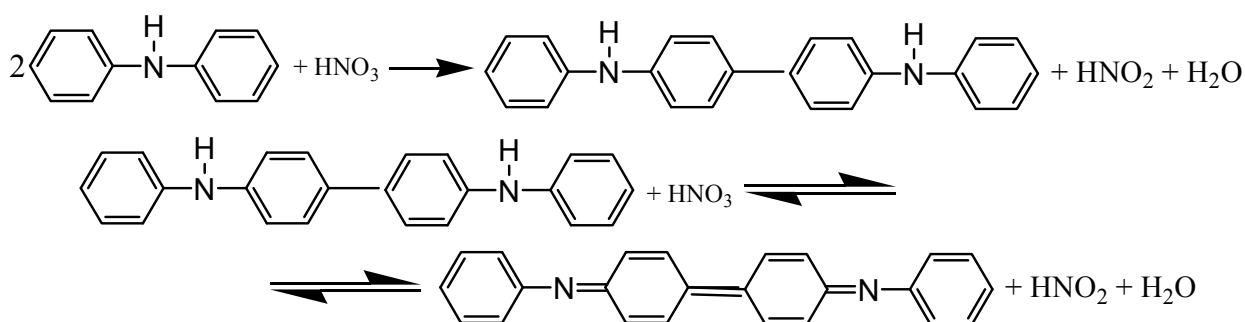
Аніон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
NO_3^-	Дифеніламін + H_2SO_4 (конц.)	Краплинна на склі	Продукт окислювання дифеніламіну – синій розчин	NO_2^-
	$\text{Al}_{\text{мет.}}$	NaOH , $t^\circ\text{C}$	$\text{NH}_3\uparrow$ + фенолфталеїн → почервоніння або запах	
	$\text{FeSO}_4\downarrow$	H_2SO_4 (конц.)	$\text{NO} + \text{FeSO}_4 \rightarrow [\text{FeNO}]\text{SO}_4$, буре кільце	
NO_2^-	HCl		NO , NO_2 – бурі пари	
	KI		NO , I_2 – посиніння	

Аніон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
			крохмалю	
	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ (розв.), t°C	MnSO ₄ знебарвлення	
	Сульфанілова кислота + α-нафтиламін (реактив Грісса)	CH ₃ COOH, краплинна або в пробірці	Азосполука, яскраво-червоний розчин	
	Дифеніламін + H ₂ SO ₄ (конц.)	краплинна на склі	Продукт окислення дифеніламіну – синій розчин	NO ₃ ⁻
CH ₃ COO ⁻	HCl		CH ₃ COOH, запах оцту	
	FeCl ₃		[Fe ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (OH)], червоно-бурий осад	CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SCN ⁻
	C ₂ H ₅ OH	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOC ₂ H ₅ , запах етилацетату	

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакції нітрат-аніонів

1. Дія розчину дифеніламіну. Нітрат-аніони з дифеніламіном дають синє забарвлення розчину. Цей ефект пояснюється так: при дії окисників на дифеніламін спочатку утворюється безбарвна сполука дифенілбензидин.

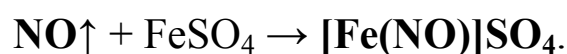


Потім дифенілбензидин окислюється, утворюючи забарвлену в синій колір сполуку, яка має таку тривіальну назву: “дифенілбензидин фіолетовий”:

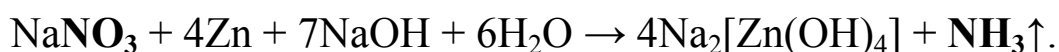
2. Дія солей заліза(II). Нітрат-аніони у кислому середовищі відновлюються солями заліза(II) до оксиду азоту(II):



Потім оксид азоту(II) утворює з іонами Fe^{2+} нестійку комплексну сполуку, яка має темно-коричнєве забарвлення:

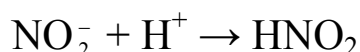


3. Дія відновників. Нітрат-аніони при дії алюмінію чи цинку в лужному середовищі відновлюються до аміаку, який легко виявити по запаху або відомими хімічними реакціями:

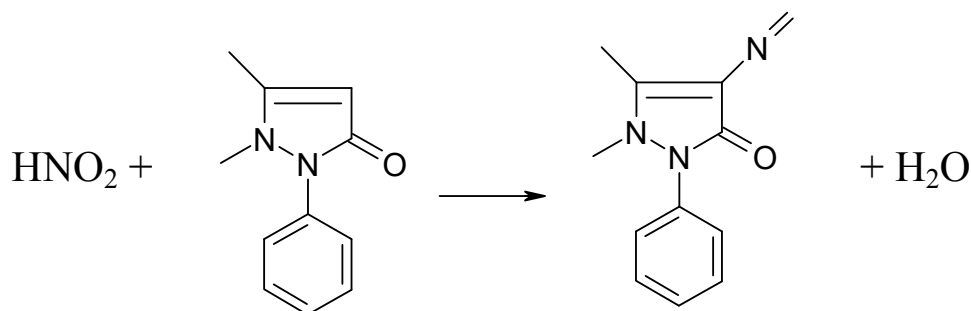


Реакція нітрит-аніонів

1. Дія кислот. Нітрит-аніони при дії кислот утворюють азотисту кислоту, яка розкладається на оксиди азоту і воду:



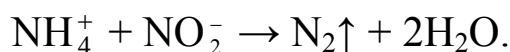
2. Дія розчину антипірину. Нітрит-аніони з антипірином утворюють у кислому середовищі нітратно антипирин зеленого кольору:



3. Дія розчину перманганату калію. Нітрит-аніони в кислому середовищі (на відміну від нітрат-аніонів) знебарвлюють розчин перманганату калію:



4. Дія хлориду амонію. Нітрит-аніони взаємодіють з хлоридом амонію при нагріванні з утворенням вільного азоту і води:



Ця реакція використовується для видалення нітрит-аніонів із суміші, яка містить нітрат-аніони.

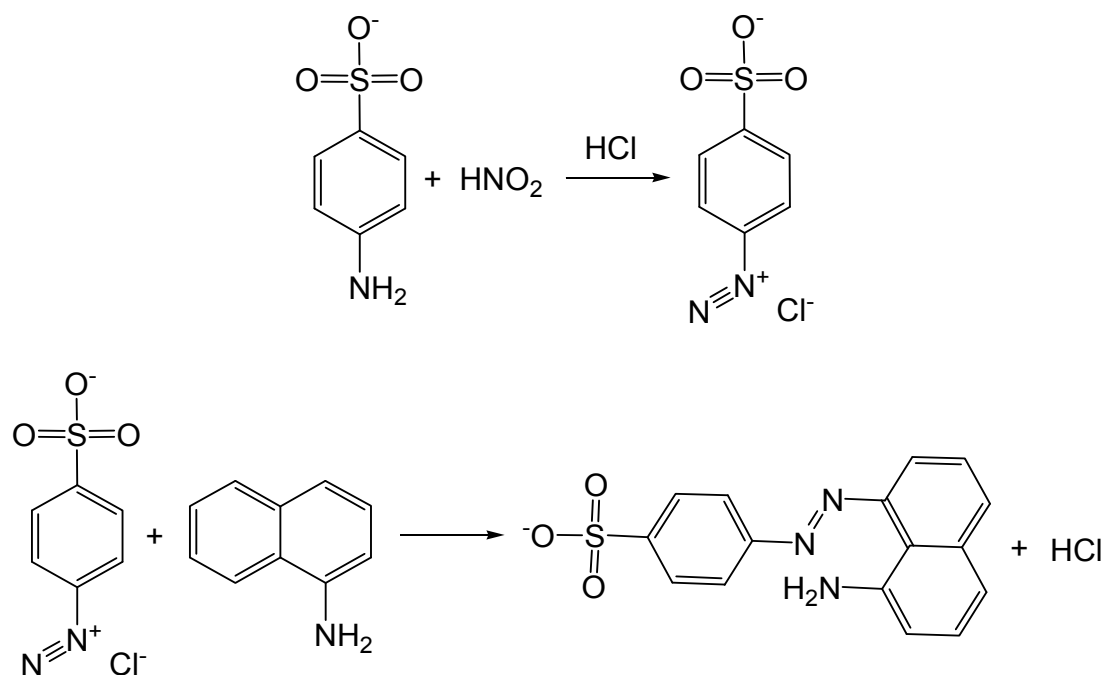
5. Дія алюмінію в лужному середовищі. У лужному середовищі алюміній відновлює нітрит-аніони до аміаку (аналогічно взаємодіють і нітрати):



6. Дія розчину йодиду калію. При додаванні до розчину, що містить нітрит-аніони, KI і розбавленої сірчаної кислоти (для створення кислого середовища) і хлороформу; збовтуваний шар органічного розчинника забарвлюється у фіолетовий колір йодом, що утворився в результаті реакції:

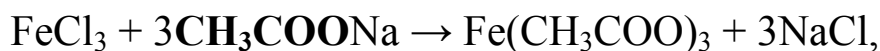


6. Дія реактиву Грісса. Реактив Грісса є сумішшю сульфанілової кислоти та α -нафтиламіну. При взаємодії даного реактиву з нітрит-йонами утворюється азосполука яскраво-червоного кольору:

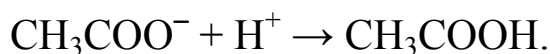


Реакція ацетат-аніонів

1. Дія розчину хлориду заліза (III). Ацетат-аніони у нейтральних розчинах з іонами заліза (III) утворюють комплексну сполуку бурого кольору $[(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Fe}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}$:



2. Дія кислот. Ацетат-аніони при дії мінеральних кислот утворюють оцтову кислоту, яку легко виявити за запахом:



10. ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В ЯКІСНОМУ АНАЛІЗІ

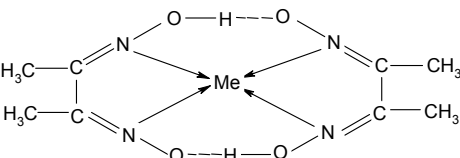
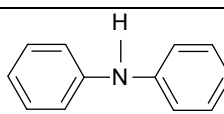
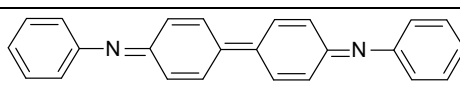
Органічні реагенти – це органічні сполуки (мономерні або полімерні) різних класів, що застосовуються для якісного або кількісного визначення неорганічних і органічних речовин, а також для розділення, концентрування, маскування та інших допоміжних або попередніх операцій, які супроводжують визначення речовин будь-якими методами.

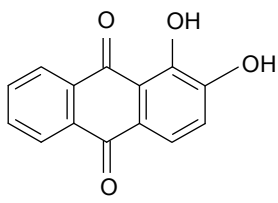
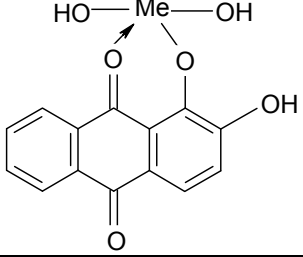
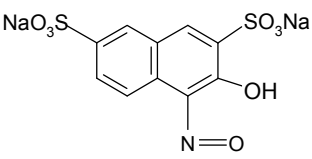
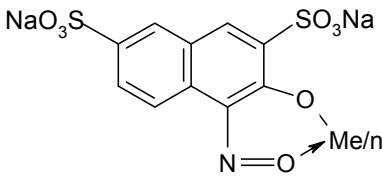
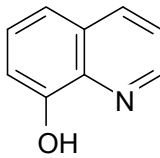
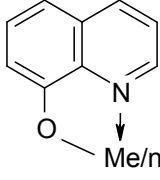
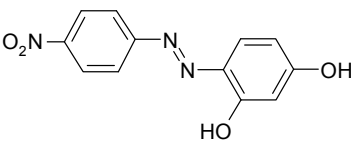
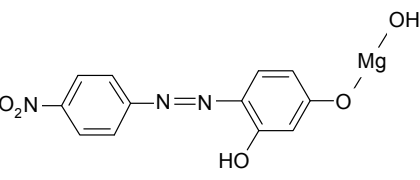
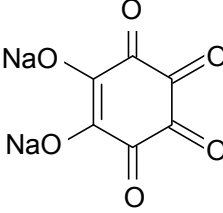
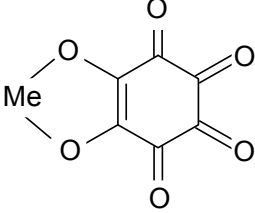
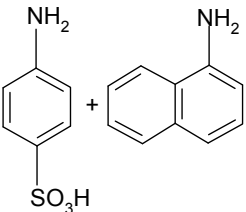
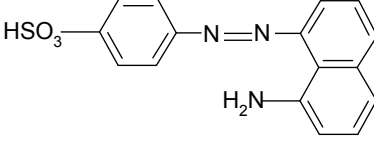
Для того щоб органічна сполука могла виступати в ролі органічного реагенту, в складі його молекули повинна бути присутня сукупність функціональних груп, так званих *функціонально-аналітичних угруповань* (ФАУ).

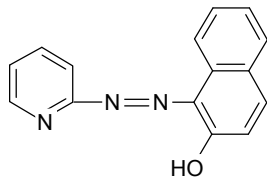
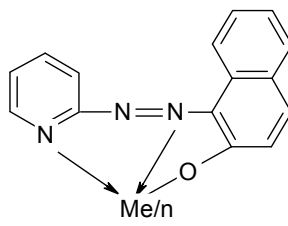
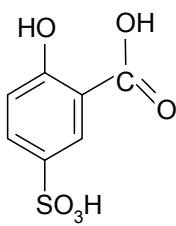
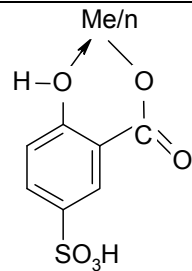
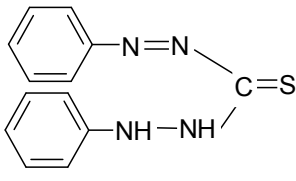
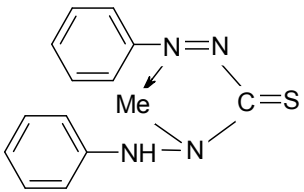
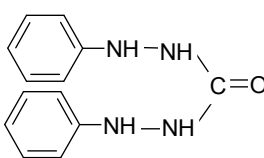
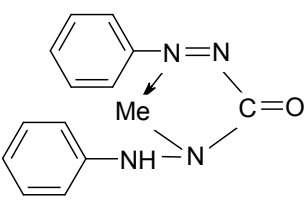
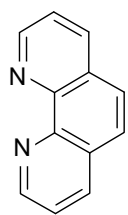
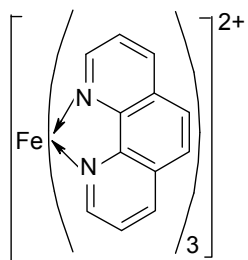
Одна з найбільш широких областей застосування органічних реагентів в аналітичній хімії – одержання комплексних сполук з іонами металів (табл. 19).

Таблиця 19

Органічні реагенти в якісному аналізі

Найменування та властивості реагенту	Формула реагенту	Формула комплексу	Застосування, посилання на джерело літератури*
Диметилглюксим (реагент Чугаєва). Білий порошок, розчинний в етанолі, нерозчинний у воді	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$		Виявлення: Ni^{2+} , Fe^{2+} [1]- с.227; [2]- с.35; [3]- с.227, 416 [4]- с.101-104
Дифеніламін			NO_2^- , NO_3^-

Найменування та властивості реагенту	Формула реагенту	Формула комплексу	Застосування, посилання на джерело літератури*
Алізарин. Оранжево-червоний порошок, розчинний в етанолі, етиловому етері			Виявлення: Al^{3+} [1]- с. 240 [2]-с. 35 [3]- с.376 [4]- с.74-78
Нітрозо-R-сіль. Жовтий порошок, розчинний у воді, слабозчинний в етанолі			Виявлення: Co^{2+} , Fe^{3+} [1]- с. 226 [3]- с.414 [4]- с.91
8-оксихінолін. Жовтий порошок, розчинний в етанолі, хлороформі, слабо розчинний у воді			Виявлення: Mg^{2+} , Al^{3+} [1]- с. 210 [3]- с.385 [4]- с.83-88
Магnezон-I. Розчинний в етанолі			Виявлення: Mg^{2+} [1]- с. 210 [3]- с.385
Натрію родизонат			Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} [1]- с. 211-214 [3]- с.365-371 [4]- с.62
Реактив Грісса			NO_2^-

Найменування та властивості реагенту	Формула реагенту	Формула комплексу	Застосування, посилання на джерело літератури*
Піридилазо-2-нафтол (ПАН)			Mn ²⁺ [4]- с.111
Сульфосаліцилова кислота. Безбарвні кристали, добре розчиняються в воді			[1]- с. 225 [3]- с.399 [4]- с.68
Дитизон (розчинний в CCl ₄). Коричневий порошок, малорозчинний у етанолі, нерозчинний у воді.			Виявлення: Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Zn ²⁺ [1]- с. 231, 248 [2]- с. 35 [3]- с.227,373 [4]- с.143-148
Дифенілкарбази д ↔ Дифенілкарбазон. Дрібні безбарвні або рожеві кристали, розчинні в спирті при нагріванні			Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺ [1]- с. 234 [3]- с.409 [4]- с.100,101
1,10-фенантролін			Fe ²⁺

*Література до таблиці:

- [1] Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Теоретические основы. Часть 1. Качественный анализ. – М. : Высшая школа, 1982. – 288 с.
- [2] Крешков А. П. и др. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа. – М. : Высшая школа, 1979. – 137 с.
- [3] Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн.1.Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учеб. для вузов. – М. : Высшая школа, 2003. – 615 с.
- [4] Пилипенко А. Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. – Київ : Вища школа, 1972. – 216 с.

РОЗДІЛ II. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1

Визначити рН у 0,002 М розчині HNO_3 та порівняти концентрацію іонів H^+ у розчині з їх активністю.

Розв'язання

HNO_3 – сильна кислота, тому:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ти}} = -\lg 0,002 = 2,7. [\text{H}^+] = C_{\text{к-ти}} = 0,002.$$

Знайдемо активну концентрацію іонів водню a_{H^+} . Для цього розрахуємо іонну силу розчину:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,002 \cdot 1^2 + 0,002 \cdot (-1)^2) = 0,002 \text{ моль/л}; f_{\text{H}^+} = 0,95;$$

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] = 0,95 \cdot 0,002 = 0,0019 \text{ (моль/л)}$$

$$\text{Відносна помилка становить } (0,002 - 0,0019) \cdot 100 / 0,002 = 5 \%$$

Приклад 2

Чому дорівнює концентрація іонів гідроксонія і гідроксиду у одному розчині з рН 5,20?

Розв'язання

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \lg [\text{H}^+] = -\text{pH}; \lg [\text{H}^+] = -5,20$$

$$[\text{H}^+] = 6,30 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 6,30 \cdot 10^{-6} = 1,58 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Приклад 3

Розрахуйте рН та рОН розчину з молярною концентрацією ацетату натрію 0,2 моль/л.

Розв'язання

CH_3COONa – соль, що складається з слабкої кислоти CH_3COOH та сильної основи NaOH .

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_{\text{к-ти}} + 1/2 \lg C_{\text{солі}}$$

$$\text{Із довідника: } \text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 4,76 + 1/2 \cdot \lg 0,2 = 9,03$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 9,03 = 4,97.$$

Приклад 4

До 9 мл 0,5 М розчину оцтової кислоти додано 1 мл 2 М розчину ацетату натрію. Визначить pH отриманого розчину.

Розв'язання

Концентрація оцтової кислоти у розчині стала дорівнювати:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,5 \cdot 9 / (9 + 1) = 0,45 \text{ моль/л } (C_1V_1 = C_2V_2)$$

Концентрація ацетату натрію:

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 2 \cdot 1 / (9 + 1) = 0,2 \text{ моль/л}$$

При додаванні до розчину слабкої кислоти розчину її солі отримуємо буферну систему.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ти}} - \lg \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}} = 4,76 - \lg 0,45 / 0,2 = 4,25.$$

Приклад 5

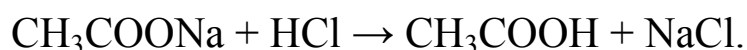
Обчисліть pH буферної суміші CH_3COOH і CH_3COONa , яка містить по 0,1 моль кожної речовини. Покажіть, як зміниться pH при додаванні до 1 л суміші: а) 0,01 моль HCl ; б) 0,01 моль NaOH ; в) при розведенні суміші водою в 100 разів.

Розв'язання

Оскільки для оцтової кислоти $pK = 4,76$, маємо для буферної системи:

$$pH = 4,76 - \lg 0,1 / 0,1 = 4,76.$$

Якщо до 1 л ацетатного буферного розчину додати 0,01 моль сильної кислоти HCl , то 0,01 моль CH_3COONa перетворюється у рівне число молей CH_3COOH :

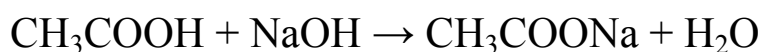


Отже $\nu(CH_3COONa) = 0,1 - 0,01 = 0,09$ моль;

$\nu(CH_3COOH) = 0,1 + 0,01 = 0,11$ моль;

$$pH = 4,76 - \lg 0,11 / 0,09 = 4,67.$$

Подібним чином при додаванні до 1 л суміші 0,01 моль $NaOH$ рівну кількість молей CH_3COOH буде перетворено в CH_3COONa



Отже $\nu(CH_3COONa) = 0,1 + 0,01 = 0,11$;

$\nu(CH_3COOH) = 0,1 - 0,01 = 0,09$;

$$pH = 4,76 - \lg 0,09 / 0,11 = 4,84.$$

При розведенні в 100 разів:

$$pH = 4,76 - \lg 0,001 / 0,001 = 4,76.$$

Таким чином, буферні суміші здатні підтримувати практично постійний pH при додаванні до них невеликих кількостей кислот, лугів, а також при розведенні буферного розчину.

Приклад 6

Якою буде розчинність осаду CaCO_3 : 1) у воді; 2) в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,1 моль/л; 3) при рН 5; 4) у присутності 0,01 М розчину CaCl_2 ?

Розв'язання

1) Дисоціація карбонату кальцію:



$$\text{ДР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S; [\text{CO}_3^{2-}] = S; \text{ДР} = S^2.$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\text{ДР}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 7 \cdot 10^{-5}$$

2) Значення добутку розчинності в цьому рівнянні залежить від іонної сили розчину. При розчиненні осаду в розчині KNO_3 на коефіцієнти активності іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} впливає іонна сила, яка дорівнює:

$$\mu = 1/2(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1 \text{ моль/л},$$

обчислити коефіцієнти активності іонів осаду можна за формулою— $\lg f_i = 0,512 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$, або за таблицею для двохзарядних іонів:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,33.$$

$$K_s^T = a_M^m \cdot a_A^n = f(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-}) \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

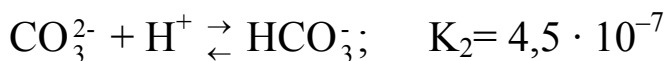
$$K_s^T = f(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-}) \cdot S^2$$

Звідси у розчині KNO_3 розчинність осаду:

$$S = \sqrt{\text{ДР} / f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9} / (0,33)^2} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Розчинність CaCO_3 в присутності електроліту збільшилася в 3 рази.

3) Припустимо, що $\mu = 0$ моль/л. Тоді $f=1$. Разом з головною реакцією, проходить побічна реакція зв'язування CO_3^{2-} іонами водню, які присутні в розчині при pH 5.



$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\alpha = [\text{CO}_3^{2-}] / C_{\text{заг}} = K_1 \cdot K_2 / ([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2) = 2,25 \cdot 10^{-9}$$

$$S = \sqrt{DP} / \alpha(\text{Ca}^{2+}) \cdot \alpha(\text{CO}_3^{2-}) = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} / 2,25 \cdot 10^{-9} = 1,5 \text{ моль/л.}$$

4) Припустимо, що $\mu = 0$ моль/л. Тоді $f=1$.

Позначимо розчинність через S. Тоді в розчині буде по S молей Ca^{2+} та CO_3^{2-} . Однак іони Ca^{2+} утворюються також в результаті дисоціації CaCl_2 . Тоді $[\text{Ca}^{2+}] = S + 0,01$ моль/л

$$DP = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot (S + 0,01) = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

Оскільки розчинність CaCO_3 дуже мала, величиною S в порівнянні з 0,01 можна знехтувати, отже $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01$ моль/л.

$$DP = S \cdot 0,01$$

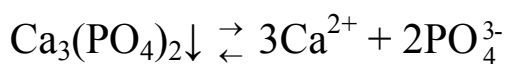
$$S = DP / [\text{Ca}^{2+}] = 4,8 \cdot 10^{-9} / 0,01 = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

У присутності однойменних іонів розчинність осаду зменшилась.

Приклад 7

Добуток розчинності $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дорівнює $2 \cdot 10^{-29}$. Обчислити розчинність солі в г/л і концентрацію кожного з іонів в насиченому розчині.

Розв'язання



Якщо молярна концентрація розчину $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дорівнює x , то концентрація іонів: $[\text{Ca}^{2+}] = 3x$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 2x$.

$$\text{ДР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$108x^5 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$x = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Щоб обчислити концентрацію в насиченому розчині в г/л, необхідно розчинність в моль/л помножити на молярну масу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

$$S = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot 310,18 = 5,49 \cdot 10^{-5} \text{ г/л;}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 40 = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ г/л;}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 95 = 3,36 \cdot 10^{-5} \text{ г/л.}$$

Приклад 8

Чи випаде осад при змішуванні 5 мл 0,02 н розчину BaCl_2 з 5 мл 0,1 н розчину Na_2CO_3 ($\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$).

Розв'язання

Оскільки концентрація вихідних розчинів виражена через нормальність, потрібно обчислити молярні концентрації розчинів.

0,02 н розчин BaCl_2 відповідає 0,01 М розчину, а 0,1 н розчин Na_2CO_3 відповідає 0,05 М.

Після змішування розчинів, концентрації іонів будуть

розраховуватися по формулі $[C] = \frac{C_1 V_1}{V_{\text{заг.}}}$.

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,01 \cdot 5}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,05 \cdot 5}{10} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-4}.$$

Так як $ДР_{BaCO_3} = 5,1 \cdot 10^{-9} \Rightarrow 1,35 \cdot 10^{-4} > 5,1 \cdot 10^{-9}$, тобто осад випаде.

Приклад 9

До розчину з молярними концентраціями $Ag^+ 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л і $Pb^{2+} 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л додають розчин з молярною концентрацією HCl 3 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

Розв'язання

Рівняння ЗДМ для осадів $AgCl$ та $PbCl_2$ мають вигляд:

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-9,74},$$
$$[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 10^{-4,87}.$$

Для виключення спільного множника – рівноважної концентрації Cl^- – перше рівняння треба піднести до квадрату і кожний його член

розділити на друге рівняння: $\frac{[Ag^+]^2}{[Pb^{2+}]} = \frac{(10^{-9,74})^2}{10^{-4,87}} = 10^{-14,61}$

Обчислимо відношення початкових концентрацій, аналогічне відношенню рівноважних концентрацій:

$$\frac{(C(Ag^+))^2}{C(Pb^{2+})} = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Оскільки $\frac{(C(Ag^+))^2}{C(Pb^{2+})} > 10^{-14,61}$, першим випаде осад $AgCl$.

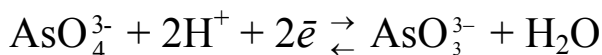
Рівноважна концентрація Ag^+ на початок утворення осаду $PbCl_2$ дорівнюватиме:

$$[Ag^+]^2 = C(Pb^{2+}) \cdot 10^{-14,61} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14,61} = 6,1 \cdot 10^{-18},$$
$$[Ag^+] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Приклад 10

Розрахувати формальний потенціал системи $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ при $\text{pH} = 3$ ($E^\circ(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,57 \text{ В}$).

Розв'язання



За рівнянням Нернста:

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3; [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,57 - 0,18 = 0,39 \text{ В}$$

Приклад 11

Визначте напрямок протікання ОВР між двома редокс-парами $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,47 \text{ В}$ та $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$.

Розв'язання

Якщо $\text{ЕРС} = E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0 > 0$, то реакція іде в прямому напрямку. Якщо порівняти E° для двох пар, то побачимо, що окиснювачем повинен бути Cu^{2+} , а відновником Fe .

$$\text{ЕРС} = E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0 = 0,34 - (-0,47) = 0,81 \text{ В} > 0.$$

Тобто іде реакція $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$.

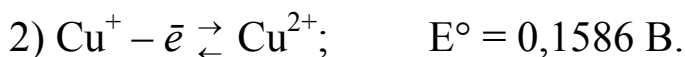
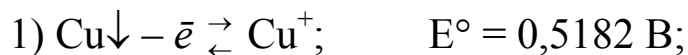
Приклад 12

Для розчинення металів і сплавів застосовують розчини HCl , HNO_3 , H_2SO_4 або NaOH . Які розчинники можна застосувати для

розчинення сплавів на основі міді? Можливість розчинення підтвердити обчисленнями.

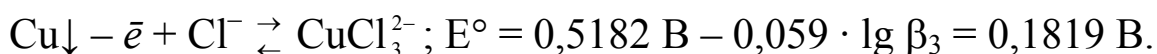
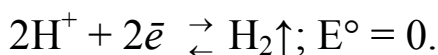
Розв'язання

Мідь розчиняється внаслідок окислення:



Розглянемо напівреакції, що зумовлюють розчинення в різних розчинниках.

У розчині HCl:



Окислення міді не відбудеться, оскільки

$$E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{CuCl}_3^{2-}/\text{Cu}^0} = 0 - 0,1819 < 0$$

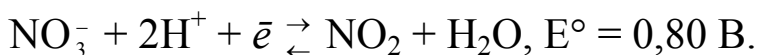
У концентрованій сірчаній кислоті:



Окислення міді теж не відбудеться, оскільки $E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2} < E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu} \downarrow}$.

$\text{EPC} < 0$.

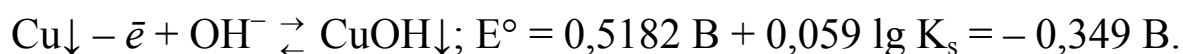
У концентрованій азотній кислоті:



Окислення міді відбудеться, оскільки $E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2} > E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu} \downarrow}$.

$$\text{EPC} = 0,80 - 0,152 > 0.$$

У розчині NaOH: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$; $E^\circ = -0,828 \text{ В}$.



Окислення міді не відбудеться, оскільки:

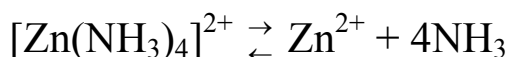
$$EPC = -0,828 - (-0,349) < 0.$$

Таким чином, сплави на основі міді слід розчиняти в HNO_3 .

Приклад 13

Визначити процент розпаду комплексу в 1 М розчині солі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, якщо $K_{\text{нест}} = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання



$$\text{Тому } K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

Якщо позначити $[\text{Zn}^{2+}] = x$, то

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = C_{\text{заг}} - [\text{Zn}^{2+}] = 1 - x, [\text{NH}_3] = 4x.$$

$$\text{Тоді } K_{\text{нест.}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x}.$$

x значно менше 1, тому величиною x у знаменнику можна знехтувати, тоді $256 \cdot x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Тобто, $4 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,4\%$ комплексного іону $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ розпадеться в 1 М розчині.



КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Дайте визначення поняттю “Аналітична хімія”.
2. Дайте визначення поняттю “Якісний аналіз”.
3. Дайте визначення поняттю “Кількісний аналіз”.
4. Сформулюйте, що розуміють під поняттям “аналітичний ефект реакції”.
5. Які аналітичні ефекти можна використовувати при проведенні аналізу речовини?
6. Які існують методи аналізу залежно від маси та об’єму речовини, що аналізують?
7. Що розуміють під поняттям “чутливість реакції”?
8. Що розуміють під поняттям “специфічна реакція”?
9. У чому полягає принцип дробового та систематичного ходу аналізу речовини?
10. Які реактиви називають “груповими реагентами”?
11. Які іони входять до I та II аналітичної групи катіонів, згідно з кислотно-основною класифікацією?
12. Які іони входять до III та IV аналітичної групи катіонів, згідно з кислотно-основною класифікацією?
13. Які іони входять до V та VI аналітичної групи катіонів, згідно з кислотно-основною класифікацією?
14. Які іони входять до I, II та III групи аніонів?
15. Наведіть основні органічні реагенти, які використовують при визначенні катіонів та аніонів у якісному аналізі.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Золотова. В 2-х т. Т. 2. – М. : Высшая школа, 2002. – 496 с.
2. Гождзінський С. М., Зайцев В. М., Калібабчук В. О., Рудковська Л. М. Основи аналітичної хімії. – К. : Вища школа, 2002. – 141 с.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М. : Химия, 1990. – 845 с.
4. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Ч. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. – М. : Высшая школа, 1982. – 301 с.
5. Алексеев В. И. Курс качественного химического полумикроанализа. – М. : Химия, 1973. – 584 с.
6. Аналитическая химия (химические методы анализа). Под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия, 1993. – 400 с.
7. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т. 2 Методы химического анализа. – М. : Высшая школа. 1999. – 494 с.
8. Болотов В. В., Євтіфєєва О. А., Жукова Т. В., Клименко Л. Ю., Микитенко О. Є., Мороз В. П., Петухова І. Ю. Аналітична хімія : навч.-довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. Харків : НФаУ ; Оригінал, 2012. – 320 с.
9. Луцевич Д. Д., Мороз А. С., Грибальська О. В., Огурцов В. В. Аналітична хімія. – Київ : Медицина, 2009. – 416 с.
10. Сирова Г. О., Петюніна В. М., Лук'янова Л. В., Тішакова Т. С., Савельєва О. В. Аналітична хімія (якісний аналіз) : навч. посібник – Харків, 2019. – 131 с.

11. Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О. Практичний курс з аналітичної хімії. – Луцьк : Вежа, 2004. – 256 с.
12. Жаровський Ф. Г., Пилипенко А. Т., П'ятницький І. В. Аналітична хімія. – К. : Вища школа, 1982. – 544 с.
13. Мурашова В. И., Тананаева А. Н., Ховякова Р. Ф. Качественный химический дробный анализ. – М. : Химия. 1976. – 280 с.
14. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л. : Химия. – 1984. – 168 с.
15. Лабораторные работы по фармацевтической химии. Под ред. В. Г. Беликова. – М. : Высшая школа. – 1989. – 376 с.

Навчальне видання

Чеботарьов Олександр Миколайович

Гузенко Олена Михайлівна

Топоров Сергій Васильович

Хома Руслан Євгенійович

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Практикум

для студентів ф-ту хімії та фармації
першого (бакалаврського) рівня освіти

В авторській редакції

Підп. до друку 07.10.2020. Формат 60x84/16

Ум. друк. арк.6,86. Тираж 25 пр.

Зам. № 2251.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет

імені І. І. Мечникова

Україна, 65982, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048)723 28 39, E-mail: druk@onu.edu.ua