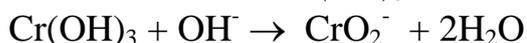
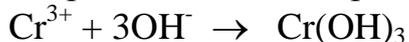


Занятие 14
Качественные реакции d- элементов
Реакции иона хрома Cr³⁺

Гидроксиды щелочных металлов осаждают Cr(OH)₃ зеленого цвета, растворимый в избытке реактива, вследствие своих амфотерных свойств:



Проведение реакции:

К 2-3 каплям раствора соли хрома (III) прибавьте 1-2 капли 2М раствора NaOH. К полученному осадку прилейте избыток реактива. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Действие окислителей.

В результате реакции образуются соли хрома и дихромовой кислот.

Действием H₂O₂ Cr³⁺ окисляется в щелочной среде до CrO₄²⁻ желтого цвета (хромат-ионы).



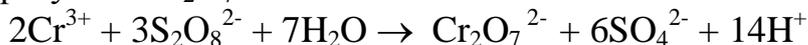
Проведение реакции:

К 2-3 каплям раствора соли хрома (III) добавьте 2-3 капли 3% раствора перекиси водорода и 4-5 капель 2М раствора NaOH. Смесь нагрейте до перехода зеленой окраски в желтую. Это значит, что Cr³⁺ окислился до CrO₄²⁻. Для доказательства в пробирку прилейте 1-2 капли полученного раствора и добавьте 1-2 капли раствора соли бария или раствора серебра. Что наблюдается?

Напишите уравнения реакций.

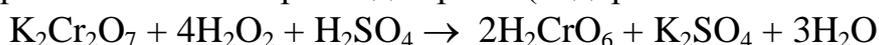
Действие персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈

При окислении Cr³⁺ персульфатом аммония (NH₄)₂S₂O₈ в кислой среде образуется Cr₂O₇²⁻:



Реакция идет в присутствии катализатора AgNO₃ в кислой среде (HNO₃) при нагревании. Образуется оранжевый раствор, обусловленный появлением дихромат-ионов Cr₂O₇²⁻.

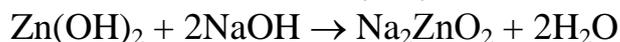
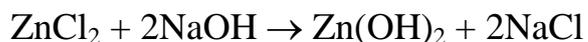
Если этот раствор охладить, добавить к нему 2-3 капли H₂O₂, смеси изоамилового спирта и эфира и быстро взболтать, то верхний органический слой окрашивается в синий цвет вследствие перехода в него образовавшегося пероксида хрома (надхромовой кислоты):



Реакция очень чувствительна (2,5 мг) и специфична. Позволяет открывать катион Cr³⁺ и анионы CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ в присутствии катионов всех групп.

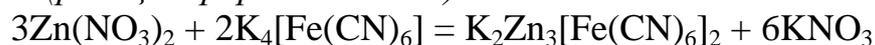
Реакции ионов цинка (Zn²⁺).

Гидроксиды щелочных металлов осаждают из водных растворов осадок $Zn(OH)_2$ белого цвета, растворимый в избытке реактива с образованием цинкатов:



Раствор NH_4OH . К 2-3 каплям раствора цинка (Zn^{2+}) прибавьте по каплям 2М раствор аммиака сначала до появления осадка, а затем до растворения. Напишите уравнение реакции и наблюдения.

Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с ионами Zn^{2+} белый осадок калий-цинк гексацианоферрата (II), нерастворимый в разбавленной HCl . (*реакция фармакопейная*).



Условия реакции:

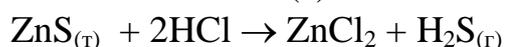
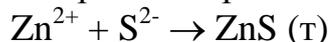
1) $pH = 4-5$

2) В избытке реактива осадок может раствориться.

3) Ионы Al^{3+} не мешают определению.

Действие H_2S или Na_2S (реакция фармакопейная)

Сероводородная вода или сульфид натрия осаждают из водных растворов солей цинка белый осадок ZnS , нерастворимый в уксусной кислоте, нерастворимый в разбавленной HCl .

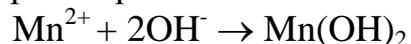


Реакцию с сульфидами используют как дробную, предварительно удалив мешающий Pb^{2+} осаждением в виде сульфата, Sn^{2+} - окислением H_2O_2 , остальные мешающие катионы - осаждением избытком $NaOH$.

Реакции иона Mn^{2+}

Действие щелочей.

С ионами Mn^{2+} едкие щелочи образуют гидроокись - осадок белого цвета, не растворимый в избытке щелочи.

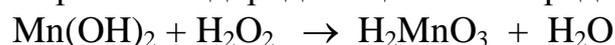


Проведение опыта:

В пробирку возьмите 2 капли раствора соли Mn^{2+} и добавьте 2 капли KOH или $NaOH$.

Действие H_2O_2 в щелочной среде.

Перекись водорода в щелочной среде окисляет Mn^{2+} до H_2MnO_3



Проведение опыта:

Возьмите в пробирку 2-3 капли $Mn(NO_3)_2$, 2-3 капли 6%-ного раствора H_2O_2 и столько же 6N $NaOH$. Содержимое пробирки нагрейте. Выделяется коричневый осадок H_2MnO_3 .

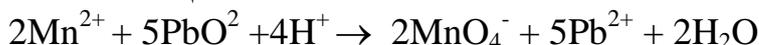
Условия реакции:

V- Среда щелочная.

2. Реакция проводится при нагревании.

Действие двуокиси свинца (PbO₂).

Двуокись свинца окисляет ионы Mn²⁺ в кислой среде до MnO₄⁻ - малиново-фиолетового цвета.



Проведение опыта:

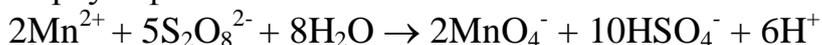
Возьмите стеклянной лопаточкой немного порошка PbO₂ и поместите в пробирку, прибавив туда же 4-5 капель 6N раствора HNO₃. Содержимое пробирки нагрейте. Затем прибавьте 1-2 капли Mn(NO₃)₂, перемешайте и вновь нагрейте. При этом ион Mn²⁺ окисляется в марганцевую кислоту HmnO₄, имеющую характерную малиново-фиолетовую окраску.

Условия реакции:

1. Реакцию следует проводить при pH = 3-4.
2. Необходимо отсутствие хлорид-ионов.

Действие персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈.

Персульфат аммония окисляет Mn²⁺ в слабокислой среде до MnO₄⁻:



Проведение опыта:

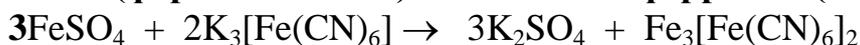
Возьмите в пробирку 1 каплю Mn(NO₃)₂, прибавьте 1 каплю HNO₃, 2 капли AgNO₃ и несколько кристалликов (NH₄)₂S₂O₈. Содержимое пробирки нагрейте до кипения. В результате этого образуется малинового цвета раствор HmnO₄.

Условия реакции:

- V- Реакцию следует проводить в слабокислой среде, в присутствии катализатора AgNO₃.
2. Реакцию проводят при нагревании.
 3. Следует брать следы марганца, иначе Mn²⁺ не в состоянии окислится до MnO₄⁻ и окисляется лишь до MnO₂ (осадок коричневого цвета).

Реакции иона Fe²⁺.

Реакция (фармакопейная) с гексацианоферратом (III) калия K₃[Fe(CN)₆]



Проведение опыта:

К 3 каплям соли Fe²⁺ прибавьте 2 капли HCl и 2-3 капли K₃[Fe(CN)₆]. Образуется синий осадок турнбулевой сини.

Действие диметилглиоксима (реактива Чугаева).

Реактив Чугаева с ионами Fe²⁺ дают растворимую в воде внутрикомплексную соль розово-красного цвета.

Проведение опыта:

В пробирку возьмите 3 капли соли Fe²⁺ и прибавьте 1 каплю винной кислоты, 2-3 капли NH₄OH и 2-3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется растворимое комплексное соединение диметилглиоксимата железа (II) красно-розового цвета. См. Реакцию с ионом никеля.

Условия реакции:

1. Реакцию проводят в аммиачной среде при $pH > 7$.
2. Реакции мешают Fe^{3+} и Ni^{2+} . Fe^{3+} связывают в комплексное соединение с винной кислотой, а Ni^{2+} при помощи KCN связывают в комплексный ион $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

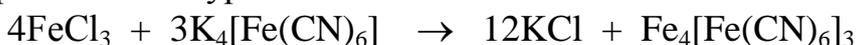
Гидроксиды щелочных металлов осаждают зеленый осадок $Fe(OH)_2$, буреющий на воздухе, вследствие окисления кислородом воздуха до $Fe(OH)_3$.
Осадок нерастворим в избытке щелочей.

Реакции иона Fe^{3+} .

Гидроксиды щелочных металлов образуют с ионами Fe^{3+} , бурый осадок $Fe(OH)_3$. Осадок нерастворим в избытке щелочей.

Действие гексацианоферрата калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

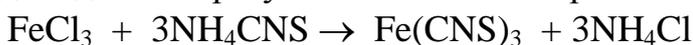
Гексацианоферрат калия образует с ионами Fe^{3+} тёмно-синий осадок берлинской лазури.



В пробирку возьмите 3 капли $FeCl_3$, 1 каплю HCl и 3 капли $K_4[Fe(CN)_6]$. При этом выпадает тёмно-синий осадок берлинской лазури.

Действие роданида аммония (NH_4CNS) или калия ($KCNS$).

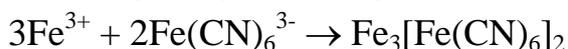
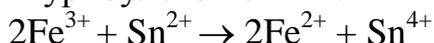
Роданид-ион образует с ионами Fe^{3+} кроваво-красный раствор $Fe(CNS)_3$:



Проведение опыта:

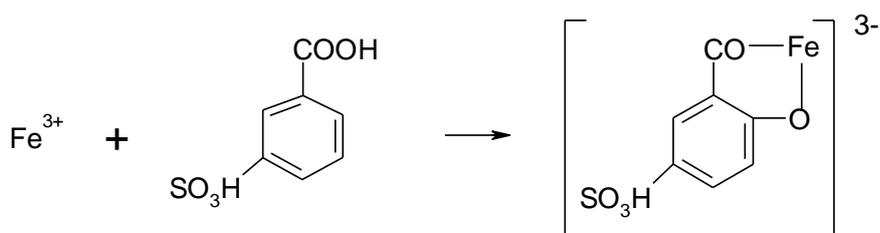
Возьмите 1 каплю $FeCl_3$ и 2-3 капли воды, затем 1 каплю NH_4CNS ; при этом образуется кроваво-красный цвет раствора. К этому же раствору прибавьте фосфорную, щавелевую, винную или лимонную кислоту, красная окраска исчезает, вследствие образования комплексного соединения.

Ионы железа (III) восстанавливаются солями олова (II) до ионов железа (II) которые при взаимодействии с $K_3[Fe(CN)_6]$ образуют тёмно-синий осадок «турнбулевой сини».



К 4 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавьте 3 капли 2М раствора HCl , 2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 2 капли раствора соли олова.

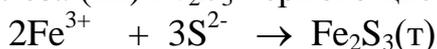
Реакция (фармакопейная) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде.



сульфосалицилат железа
красно-фиолетового цвета

Реакция с гидроксидами. В результате реакции образуется $Fe(OH)_3$ нерастворимый в щелочах.

Реакция с сульфидом натрия. Сульфид натрия осаждает из растворов солей железа (III) Fe_2S_3 черного цвета:



$\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{T})$ растворим в минеральных кислотах.

Реакции иона Bi^{3+}

Гидролиз солей висмута. Соли висмута подвергаются гидролизу, образуя соединения оксида висмута (III) и висмутила BiO^+



Сначала образуется осадок висмутгидроксидхлорида, который, отщепляя воду, переходит в осадок висмутоксидхлорида BiOCl .

Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в винной кислоте.

Проведение опыта:

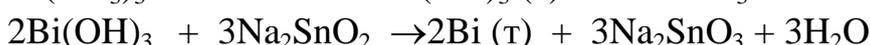
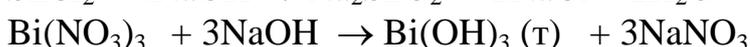
Возьмите в пробирку 3 капли раствора соли висмута BiCl_3 или $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ и разбавьте 4-кратным избытком дистиллированной воды. При этом выпадает белый осадок, растворимый в минеральных кислотах, но нерастворимый в винной кислоте.

Условия реакции:

V- Реакцию следует проводить при $\text{pH} = 3-4$. Если раствор соли висмута сильно кислый, его следует разбавить водой.

3. Соли сурьмы мешают определению.

Восстановление SnCl_2 . SnCl_2 восстанавливает Bi^{3+} до металлического висмута, выпадающего в виде черного осадка:



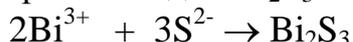
Условия реакции:

1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} = 10$

2. Раствор соли олова должен быть свежеприготовленным.

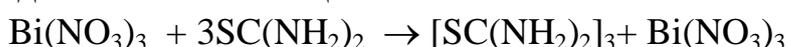
Реакция с сульфидом натрия. (Реакция фармакопейная).

Сульфид натрия Na_2S в кислой среде дает с солями висмута (III) коричнево-черный осадок Bi_2S_3 :



Действие тиомочевины.

Тиомочевина образует с ионами Bi^{3+} растворимое комплексное соединение желтого цвета:



Проведение опыта:

Возьмите в пробирку 2 капли раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и 3 капли азотнокислого раствора тиомочевины, раствор окрашивается в желтый цвет.

Действие иодида калия.

Иодид калия KI осаждает из растворов солей висмута черный осадок BiI_3 , растворимый в избытке реактива с образованием комплексной соли - тетраидовисмутата калия:

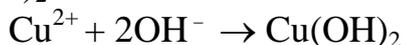


Реакции мешают ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , которые окисляют I до I_2 .

Реакции катиона Cu^{2+}

В пробирку поместить 3 капли соли меди и прибавить 1-2 капли 2М раствора NH_4OH . К полученному раствору прибавить при перемешивании несколько капель концентрированного раствора NH_4OH до растворения осадков.

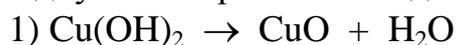
Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с катионами Cu^{2+} голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$



Выполнение реакции.

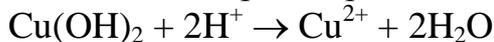
К 4-5 каплям раствора CuSO_4 прибавить 3-4 капли 2М раствора NaOH. Осадок разделить на 3 части.

Одну часть прокипятить до появления осадка CuO черного цвета: $\text{Cu}(\text{OH})_2$

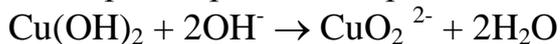


2) Ко второй части добавить 2-3 капли 2М раствора HCl.

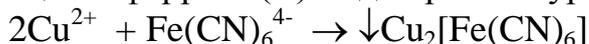
Осадок легко растворяется :



V- К третьей части добавить 2-3 капли 6М раствора NaOH. Осадок растворяется с образованием купритов:



Гексацианоферрат калия (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаждает ион Cu^{2+} в виде гесацианоферрата (II) меди красно-бурого цвета:

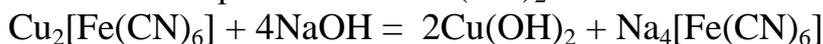


Выполнение реакции:

К 2-3 каплям раствора CuSO_4 прибавить 1-2 капли реактива. Осадок разделить на две части.

1) К одной части прибавить 2-3 капли 2М раствора HCl. Осадок не растворяется.

2) К другой части прибавить 2-3 капли 2М раствора NaOH. Осадок разлагается с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осаждает катионы меди в виде осадка CuS черного цвета:



Выполнение реакции:

В пробирку поместить 2-3 капли раствора соли меди, прибавить 4-5 капель воды, 2-3 капли 1М раствора H_2SO_4 и 2-3 кристаллика $Na_2S_2O_3$. Перемешать и нагреть.

При избытке реактива подкисленный раствор соли меди обесцвечивается, вследствие образования тиосульфатного комплекса одновалентной меди. При нагревании комплекс разлагается с образованием темно-бурого осадка смеси Cu_2S с серой:



Иодид калия KI восстанавливает катионы Cu^{2+} до Cu^+ :



Выполнение реакции:

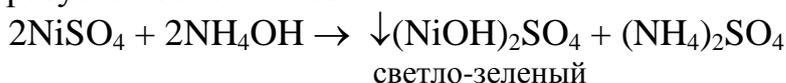
К 1-2 каплям раствора $CuSO_4$ прибавить 2-3 капли раствора KI и 1-2 капли крахмала (синеющего в присутствии I_2).

Реакция окрашивания пламени. Соли меди окрашивают бесцветное пламя горелки в синий или зеленый цвет.

Реакции катиона Ni^{2+}

Действие группового реагента.

К 3 каплям раствора соли Ni^{2+} прибавить 1-2 капли 2М раствора NH_4OH . Образуется основная соль



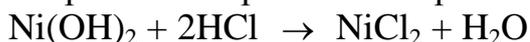
К полученному осадку при перемешивании добавить 3-4 капли при перемешивании концентрированного раствора NH_4OH . Происходит растворение осадка и образование комплексного соединения:



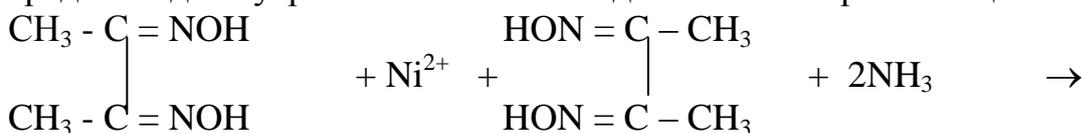
Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают ионы никеля в виде $Ni(OH)_2$ светло-зеленого цвета:

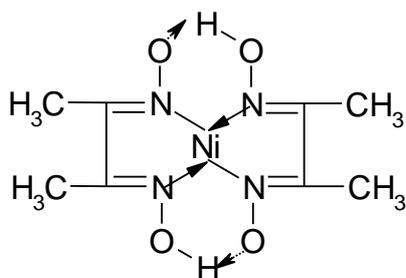


Выполнение реакции: К 1-2 каплям раствора соли никеля прибавить 1-2 капли 2М раствора NaOH. Полученный осадок разделить на 2 части. К одной части прибавить 3-4 капли 2М раствора NaOH. Осадок не растворяется. К другой части раствора прибавить 3-4 капли 2М раствора HCl. Осадок растворяется с образованием растворимой соли никеля:



Диметилглиоксим (Реактив Чугаева) осаждают катионы Ni^{2+} в аммиачной среде в виде внутрикомплексного соединения ало-красного цвета:





Выполнение реакции:

К 2-3 каплям раствора соли никеля добавить по 2-3 капли NH_4OH и 2-3 капли реактива Чугаева. Полученный осадок разделить на 2 части и проверить на растворимость в HCl и концентрированном растворе NH_4OH .

Условия реакции:

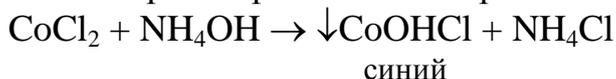
1. Аммиачная среда, $\text{pH} = 8$.
2. Реакции мешают ионы Fe^{2+} , Cu^{2+} . Для удаления мешающего влияния данных катионов, их удаляют, связывая в нерастворимые фосфаты. Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора Na_2HPO_4 , каплю соли никеля, а затем еще каплю Na_2HPO_4 . На влажное пятно нанести каплю реактива Чугаева и поддержать бумагу над открытым сосудом с концентрированным раствором NH_4OH .

Реакции иона Co^{2+} .

Раствор NH_4OH , добавленный в эквивалентном количестве осаждает катион Co^{2+} в виде основной соли CoOHCl синего цвета.

Выполнение реакции:

К 3 каплям раствора соли Co^{2+} прибавить 1-2 капли 2М раствора NH_4OH .



Полученный осадок разделить на 2 части:

К первой части прибавить 3-4 капли 3%-ного раствора H_2O_2 , а затем в обе части осадка добавить 3-4 капли насыщенного раствора NH_4OH и 3-4 капли насыщенного раствора NH_4Cl .

В первой пробирке происходит реакция образования комплексного соединения гесаамминкобальта (III) вишнево-красного цвета:



Во второй пробирке происходит образование комплексного соединения гесаамминкобальта (II) желто-бурого цвета:

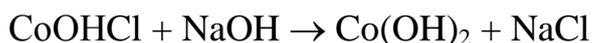


Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают катионы Co^{2+} в виде основной соли синего цвета:



Выполнение реакции:

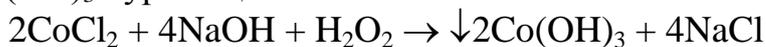
К 2-3 каплям раствора соли Co^{2+} прибавить 1-2 капли 2М раствора NaOH . Осадок разделите на 2 части. К одной части прибавить 1-2 капли 2М раствора NaOH и нагреть на водяной бане.



Образуется гидроксид кобальта Co(OH)_2 розового цвета.

Осадок разделите на 2 части и убедитесь, что он растворяется в кислотах и щелочах при нагревании.

В пробирку поместите 2-3 капли раствора соли Co^{2+} , добавьте 1-2 капли 2М раствора NaOH и 1-2 капли 3% раствора H_2O_2 . Образуется осадок Co(OH)_3 бурого цвета



Убедитесь, что в отличие от Co(OH)_2 осадок Co(OH)_3 не растворяется в кислотах.

Тиоцианат аммония NH_4NCS в присутствии амилового спирта образует с ионом Co^{2+} комплексную соль состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Co(NCS)}_4]$ синего цвета:



Выполнение реакции:

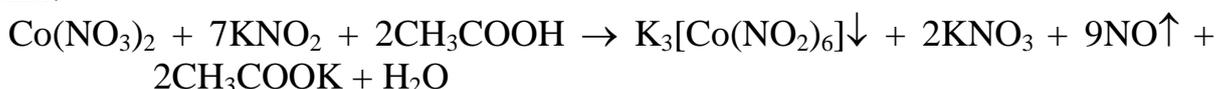
К 2-3 каплям раствора соли Co^{2+} добавьте 8 капель насыщенного раствора NH_4NCS и 5-6 капель амилового спирта, перемешайте. При этом верхний органический слой окрасится в синий цвет в результате экстракции амиловым спиртом комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co(NCS)}_4]$

Условия реакции:

1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} = 4-5$.
2. Так как комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Co(NCS)}_4]$ очень непрочное, то для сдвига равновесия вправо, берется избыток NH_4NCS .
3. Необходимо брать амиловый спирт, так как в органическом растворителе повышается устойчивость комплексного соединения.
4. Реакции мешают катионы Fe^{3+} , поэтому их маскируют добавлением винной кислоты или NaF , которые образуют с Fe^{3+} бесцветные комплексные соединения.

Действие нитрита калия KNO_2 .

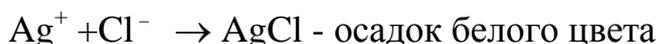
Реакция основана на окислении Co^{2+} ионов в ионы Co^{3+} азотистой кислотой, образующейся при взаимодействии NO_2^- - ионов с CH_3COOH . Образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (Ш) калия:



Выполнение реакции.

К 2-3 каплям раствора соли Co^{2+} прибавьте несколько капель 2М раствора CH_3COOH , несколько кристалликов KNO_2 . Потрите стеклянной палочкой о внутренние стенки пробирки; при этом выпадает желтый кристаллический осадок соли $\text{K}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$.

Реакции иона Ag^+



Полученный осадок разделите на 2 части. К одной части добавьте 1-2 капли 2М раствора HNO₃ - осадок не растворяется, ко второй части добавляют по каплям при перемешивании 2М раствор аммиака до растворения AgCl.



Эту реакцию используют для отделения Hg₂²⁺ от Ag⁺.

При подкислении образовавшийся комплекс разрушается и выпадает осадок AgCl.



Этот комплекс разрушается и KI, при этом выпадает светло-желтый осадок AgI.



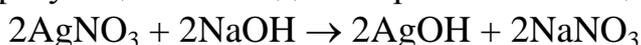
Разрушение аммиаката серебра происходит вследствие того, что произведение растворимости AgI значительно меньше константы нестойкости комплекса.

Условия реакции:

1. Реакцию следует проводить при pH < 7. В щелочном растворе образуется окись серебра, а в аммиачном растворе осадка не образуется.
2. Осаждение следует проводить из разбавленных растворов.
3. Нагревание способствует коагуляции.

Едкие щелочи NaOH и KOH

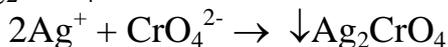
Осаждают из растворов солей серебра бурый осадок Ag₂O, образующийся вследствие разложения гидроксида серебра:



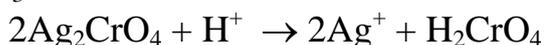
Осадок Ag₂O образуется и при действии NH₄OH на растворимые соли серебра, но быстро растворяется в избытке аммиака.



Хромат калия K₂CrO₄ образует с ионами Ag⁺ кирпично-красный осадок Ag₂CrO₄



Осадок растворим в HNO₃ и в NH₄OH, и весьма незначительно – в CH₃COOH.



Выполнение реакции:

К 3-4 каплям AgNO₃ прибавить 2-3 капли раствора K₂CrO₄. PH = 6,5 – 7,5.

Растворы бромидов и иодидов

Дают с ионом Ag⁺ белый или желтоватый творожистый осадок AgBr и светло-желтый творожистый осадок AgI:



Осадки не растворяются в HNO_3 . AgBr незначительно растворяется в NH_4OH . AgI в NH_4OH не растворяется.

Реакция серебряного зеркала.

Формальдегид восстанавливает ионы серебра до металлического серебра:



Выполнение реакции:

В чистую пробирку поместите несколько капель раствора соли AgNO_3 и в 2 раза больше раствора NH_4OH , затем несколько капель разбавленного раствора формальдегида и 2-3 капли NaOH (как катализатора). Пробирку с раствором погрузите в горячую водяную баню и дайте постоять раствору в бане, пока на стенках не появится блестящий налет серебра.

Условия реакции:

1. *Среда должна быть аммиачная.*
2. *Должно быть умеренное нагревание.*
3. *Аскорбиновая кислота также восстанавливает ионы серебра:*



4. *Реакции мешают катионы ртути.*

Восстановление ионов Ag^+ ионами Mn^{2+} .

Mn^{2+} восстанавливает ионы Ag^+ до Ag



Выполнение реакции:

На листок фильтровальной бумаги поместите каплю HCl и каплю исследуемого раствора. В присутствии ионов Ag^+ образуется осадок AgCl . Этот осадок на той же фильтровальной бумаге отмойте при помощи капилляра дистиллированной водой от избытка HCl . Прилейте к осадку каплю раствора соли Mn^{2+} в качестве восстановителя, а затем каплю раствора аммиака, при этом ионы Ag^+ восстанавливаются до металлического серебра и на бумаге появляется черное пятно.

Условия реакции:

Среда должна быть аммиачная. Сильные окислители должны отсутствовать.

