

№ ФАРМ-18

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Северо-Осетинская государственная медицинская академия»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России)

Кафедра химии и физики

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**
(качественный анализ)

для студентов 2 курса фармацевтического факультета

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности 33.05.01 Фармация.

Составители: Калагова Р.В., Закаева Р.Ш.

Владикавказ

Занятие №1

Вводное

Тема занятия: «Введение в аналитическую химию»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: ознакомиться с основами аналитической химии. Уметь работать в аналитической лаборатории, соблюдая правила техники безопасности.

План занятия:

1. Введение в курс аналитической химии, объяснение преподавателем основ лабораторного практикума.
2. Знакомство с календарным планом и требованиями преподавателя по данной дисциплине.
3. Контрольный тест на определение остаточных знаний по курсу общей химии.
4. Инструктаж по правилам техники безопасности (в виде беседы).
5. Лабораторная посуда и правила работы с ней.
6. Выполнение лаб. работы №1 «Техника выполнения аналитических реакций»
7. Объяснение преподавателем темы следующего занятия.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Ознакомить студентов с задачами аналитической химии.
2. Ознакомить студентов с требованиями преподавателя по данной дисциплине.
3. Провести инструктаж по технике безопасности.
4. Ознакомить студентов с химической посудой, используемой в аналитической химии.
5. Объяснить студентам тему следующего занятия.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Что изучает химия?
2. Каковы задачи общей химии.
3. Химическую посуду и правила работы в химической лаборатории.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Владеть пробирочным методом проведения анализа.
2. Расшифровать полученные результаты и сделать выводы по ним.
4. Оформлять лабораторные работы и делать выводы по результатам экспериментов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Что изучает аналитическая химия, и какова ее роль в фармации?
2. Дайте определение качественного и количественного анализа, перечислите методы, которые они включают в себя.
3. Метод и его характеристики.
4. Классификации методов аналитической химии.
5. Методы определения веществ.
6. Какие реакции называются аналитическими, и каковы методики их проведения?
7. Реакции обнаружения в химическом анализе?
8. Дайте определение реагента, специфического (характерного) реагента, селективного (избирательного) реагента и группового реагента.
9. В чем особенности микрокристаллоскопических реакций?
10. Как и где проводится капельный метод анализа?
11. Какие реакции называются пирохимическими? Приведите примеры.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.

2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 3-19 с.
3. Практикум по аналитической химии. Под ред. Пономарёва В.Д., Ивановой Л.И. М.: Высшая школа, 1983. 11-17 с.
4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Издание второе. Под ред. Золотова Ю.А. М.: Высшая школа, 1999. 3-16 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. М.: Высшая школа, 1989.
6. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 172-173 с.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Большинство применяемых в лаборатории аналитической химии веществ являются в той или иной степени токсичными, поэтому работать с ними следует осторожно, с соблюдением общих правил работы в химической лаборатории.

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ПРОБОВАТЬ АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА И РЕАГЕНТЫ НА ВКУС!

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ПРИНИМАТЬ ПИЩУ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ!

Перед началом работы студенты должны ознакомиться с общими и специальными правилами работы в химической лаборатории, расписаться об этом в журнале по ТБ и при выполнении работ строго их соблюдать.

Приступать к выполнению какого-либо опыта следует после тщательного ознакомления с его описанием и подготовки необходимой посуды, оборудования и материалов; на рабочем столе, кроме этого, может находиться только лабораторный журнал для записи результатов работы. Учебные пособия лучше помещать в ящик стола.

Работу с летучими, огне- и взрывоопасными веществами, а также выпаривание растворов и прокаливание летучих соединений следует выполнять только в вытяжном шкафу, окна которого должны быть подняты на высоту, удобную для работы, не более чем на одну треть. Недопустимо работать с воспламеняющимися веществами (эфир, спирт, бензол и др.) и хранить их возле зажженной горелки.

НАГРЕВАТЬ ВОСПЛАМЕНЯЮЩИЕСЯ ВЕЩЕСТВА МОЖНО ТОЛЬКО НА ВОДЯНОЙ БАНЕ!

Если горючая жидкость разлилась по столу или по полу и загорелась, ее тушат сухим песком или одеялом. Никогда не следует задувать пламя.

Пробирки с растворами нельзя нагревать в открытом пламени газовой горелки. Их нагревание проводится на водяной бане, горелкой пользуются только в случае необходимости.

Концентрированными кислотами и концентрированными растворами щелочей пользоваться только под тягой. Остатки их выливать в специальную посуду в вытяжном шкафу (емкости для слива).

Отходы после работы с солями ртути, мышьяка (ЯДЫ!) и серебра собирать в специальную посуду.

ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ ТЩАТЕЛЬНО ВЫМЫТЬ РУКИ С МЫЛОМ.

Студенты допускаются к работе в лаборатории только после прохождения инструктажа по технике безопасности, что подтверждают росписью в специальном журнале, как самих студентов, так и лица, проводившего инструктаж.

Все студенты, прошедшие инструктаж, должны придерживаться правил техники безопасности. За несоблюдением правил установлена ответственность в административном или судебном порядке (с.47-83, 49 КЗОТ РФ; ст.137,140 УК РФ).

Работать в лаборатории нужно только в халатах. Без спецодежды работать студентам не разрешается. Работа студентов в лаборатории разрешается в часы, отведенные по расписанию, а также в дополнительное время, согласованное с преподавателем или лаборантом, под их наблюдением.

Беря вещество для опыта, следует внимательно прочитать этикетку и проверить содержимое по качественному признаку (цвет, запах, консистенция и т.д.).

Засасывать едкие жидкости в пипетку необходимо только с помощью груши или пневмонасоса, а не ртом.

Нельзя оставлять без присмотра нагревательные и электрические приборы. Следует строго соблюдать правила работы с электроприборами.

Перед уходом из лаборатории обязательно проверить газовые и водопроводные краны, выключить электроприборы, электрический свет.

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ РАБОТНИКОВ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном состоянии электрооборудования и заземляющих устройств.

2. К работе в химической лаборатории допускаются лица, имеющие навыки в обращении с химикатами. Лица, имеющие опыт в химической лаборатории, без предварительного ознакомления с методами обращения с оборудованием, реактивами к самостоятельной работе не допускаются.

3. Запрещается выбрасывать реактивы в мусорные ящики, ссыпать или сливать один реактив с другими без разрешения преподавателя или старшего лаборанта.

4. На всех банках должна сохраняться этикетка или должна быть сделана соответствующая надпись. Для кислот обязательно указывается концентрация.

5. При размещении веществ по шкафам и отделениям необходимо учитывать «правило совместимости».

6. Запрещается выносить из лаборатории сотрудниками, а также передавать посторонним лицам кислоты, щелочи, соли и др. реактивы.

7. Запрещается оставлять без присмотра подключенные к источнику энергии приборы.

8. При обнаружении неисправности действующих электроприборов, установок немедленно докладывается заведующему лабораторией, преподавателю или электрику.

9. Весь персонал лаборатории должен уметь оказывать первую помощь пострадавшему от едких химических веществ, термических ожогов и других повреждений.

10. О каждом несчастном случае сам пострадавший или свидетель должен немедленно известить заведующего лабораторией и преподавателя.

11. В каждой химической лаборатории должны иметься аптечка, средство пожаротушения, инструкция по технике безопасности и производственной санитарии, индивидуальные средства защиты, применяемые при работе с химикатами.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОЖОГАХ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

А) при ожогах кислотами (серной, азотной, соляной, фосфорной) пораженное место необходимо промыть быстротекущей струей воды в течение 10-15 мин. после этого пораженное место промывают 3% раствором пищевой соды.

Б) При попадании кислоты или ее паров в глаза или полость рта необходимо произвести промывание или полоскание пострадавших мест 3% раствором пищевой соды (натрия гидрокарбоната), если попала кислота или насыщенным раствором борной кислоты, если попала щелочь.

В) В случае ожога едкими щелочами пораженное место следует промыть струей воды, а затем 2% раствором уксусной кислоты или 2% раствором борной кислоты.

Г) При попадании едкой щелочи в глаза и в полость рта, промывание пораженных мест следует проводить 2% раствором борной кислоты.

Д) Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то нужно промывать место подходящими растворителями (спиртом, бензолом, смотря по полярности попавшего на кожу вещества).

Е) При порезах стеклом с одновременным воздействием кислоты или щелочи, прежде всего, промыть рану большим количеством воды, убедиться в том, что в ране осколков нет, затем быстро смазать края раны раствором йода и перевязать порез, пользуясь стерильной ватой и бинтом.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОЖОГАХ

В случаях термического ожога (от огня, пара, горящих предметов, эл. дуги) первой степени следует сделать примочки из 2% свежеприготовленного раствора пищевой соды, 2-3% раствора марганцового калия, или 96% этилового спирта.

При легких термических ожогах обожженное место можно смазать глицерином. На более сильные ожоги сразу же накладывают вату или марлю, обильно смоченную 3% раствором танина. При более серьезных ожогах (III-IV степени) необходимо немедленно отправить пострадавшего к врачу.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОТРАВЛЕНИИ

При всех отравлениях необходимо немедленно вызвать врачебную помощь и сразу же:

а) вывести пострадавшего на свежий воздух, организовать подачу кислорода для дыхания из кислородной подушки.

б) при заметном ослаблении дыхания необходимо провести искусственное дыхание с одновременным вдыханием кислорода.

в) дать пострадавшему большое количество молока (в некоторых случаях кофе).

ВЕЩЕСТВА, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ОТРАВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРОТИВОЯДИЯ

№	Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
1.	Жидкие и твердые металлы, аммиак	Кислород, свежий воздух, вдыхание спирта, эфирных паров, крепкий кофе или чай.
2.	Барий, растворимые соли	Вызвать рвоту, дать слабительное (серноокислый магний или серноокислый натрий).
3.	Йод	Вызвать рвоту, дать 1% раствор серноватокислого натрия, молоко.
4.	Минеральные кислоты	При отравлении через пищевод, полоскать рот водой и 5% раствором двууглекислого натрия. Дать молоко и жидкое мучное тесто.
5.	Перманганаты	Дать воды. Вызвать рвоту. Дать молоко, яичный белок или крахмальный клейстер.
6.	Свинца соединения	Дать большое количество 10% раствора серноокислого магния.
7.	Серебра соединения	Дать большое количество 10% раствора хлористого натрия.
8.	Щавелевая кислота	Вызвать рвоту. Дать известковую воду, касторовое масло.
9.	Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо.
10.	Пары кислот (соляной и серной)	Свежий воздух, покой.
11.	Пары азотной кислоты	Покой, вдыхание кислорода
12.	Сернистый газ	Промывание носа и полоскание полости рта 2% раствором двууглекислого натрия.
13.	Хлороформ, четыреххлористый углерод	Свежий воздух, кофе, кофеин, крепкий чай.

РАБОТА С КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ

1. Для устранения возможных ожогов и поражения необходимо соблюдать следующие

правила: а) перенос баллонов с кислотами, аммиаком производится только в специальных носилках или корзинах и вдвоем;

б) баллоны должны быть закрыты пробками и храниться, в корзинах;

в) разлив кислот и аммиака производится из баллонов установленных в специальные уклоняющиеся стенки;

г) запрещается переливать кислоты и аммиак в местах, необорудованных вытяжной вентиляцией;

д) разлив кислот из баллонов должен производиться двумя лицами и только в чистую посуду. Для защиты глаз одежды необходимо применять защитные очки (щиток), прорезиненный фартук.

ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

1. а) Наполнять тонкостенную посуду концентрированными кислотами, щелочами. б) Засасывать кислоты, щелочи и другие едкие жидкости и пипетки непосредственно ртом.

2. При разведении кислот не лить воду на кислоту. Добавлять кислоту в воду необходимо небольшими порциями при постоянном помешивании. При нарушении этого правила происходит сильный разогрев и выброс жидкости из сосуда, что может привести к несчастному случаю.

3. Категорически запрещается сливать кислоту и щелочь в одну посуду.

4. Все сухие реактивы, особенно едкие щелочи, нужно брать фарфоровыми ложечками, шпателем или пинцетами. Брать едкие щелочи руками категорически запрещается.

5. Слянки с бромом, перекисью водорода, с кислотами вскрывать таким образом, чтобы горлышко склянки было повернуто от себя.

6. Растворение щелочи производится путем прибавления к воде небольших кусочков вещества при непрерывном помешивании.

7. Все процессы и операции, связанные с выделением ядовитых газов и паров, должны производиться в вытяжном шкафу.

8. При работе с крепкими кислотами необходимо надевать защитные очки.

9. Отработанные кислоты и щелочи собирать в посуду, отдельную для кислот и для щелочей, и после нейтрализации слить в канализацию с последующим обильным смывом раковины водой.

10. Уборку кислоты, пролитой на пол или на стул, производить только после ее нейтрализации содой. Щелочи нейтрализуются разбавленной кислотой (серной).

РАБОТА С ОГНЕОПАСНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

1. Для хранения легковоспламеняющихся жидкостей в лабораториях устанавливаются специальные металлические шкафы (ящики), выложенные внутри асбестом.

2. Все бутылки и склянки с легковоспламеняющимися жидкостями, помимо надписи с названиями, должны иметь этикетки с красной надписью «ОГНЕОПАСНО».

3. Запрещается хранить в лаборатории, легко воспламеняющиеся и горючие жидкости в количествах, превышающих 0,5 кг. каждого наименования.

4. Работа с огнеопасными жидкостями в лаборатории, где имеется открытый огонь, запрещается.

5. При перегонке огнеопасных жидкостей следует пользоваться круглодонными колбами, заполненными маслом, водой или песком.

6. Выливать огнеопасные жидкости в канализацию запрещается. Отработанные огнеопасные жидкости собирают в специальную закрывающуюся тару и выносят из лаборатории для последующей регенерации или уничтожения.

7. Если горящие вещества не растворимы в воде (бензин, эфир, и др.) тушить их водой нельзя. Необходимо применять песок, асбест. Если горящее вещество растворимо в воде (спирт, ацетон), его нужно тушить водой.

Студенты, работающие в лаборатории, должны знать места расположения противопожарных средств и аптечки. При любом несчастном случае студенты должны немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Тема: «Техника выполнения аналитических реакций»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: получить навыки работы с реактивами и оборудованием аналитической лаборатории. Освоить методы выполнения аналитических реакций.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Получить новое вещество при растирание сухих солей (метод растирания порошков).
2. Определить и запомнить цвета пламени горелки ряда катионов.
3. Провести осадочные реакции: получение сульфата стронция и растворение карбоната кальция.
4. Провести реакции с выделением газа: газообразного аммиака.
5. Провести микрокристаллоскопические реакции.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Что изучает аналитическая химия?
2. Методы определения и обнаружения в аналитической химии.
3. В чем суть реакций проводимых «сухим» и «мокрым» путем?
4. В чем особенность капельного метода анализа?
5. Особенности микрокристаллоскопических реакций.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Владеть пробирочным методом проведения анализа.
2. Выполнять реакции обнаружения и определения.
3. Расшифровать полученные результаты и сделать выводы по ним.
4. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. Твердые соли: кобальта сульфата (CoSO_4), железа хлорида (FeCl_3) и калия тиоционата (KSCN).
2. Твердые соли меди, бария, кальция, калия, лития, натрия, стронция, свинца.
3. Раствор соляной кислоты (2 н. HCl).
4. Водные растворы стронция хлорида (0,5 н. SrCl_2), сульфата меди (0,5 н. CuSO_4), хлорида кальция (0,5н. CaCl_2), карбоната натрия (0,5н. Na_2CO_3).
5. 0,5н. растворы CuSO_4 , NH_4Cl , NaCl , $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, NaNO_3 .
6. 2 н. растворы NH_4OH и NaOH .
7. Раствор дифениламина (C_6H_5) $_2\text{NH}$.
8. Фарфоровые чашки или пластинки.
9. Стекланные палочки и шпателя.
10. Штативы с пробирками.
11. Нихромовые проволоочки.
12. Предметные стекла.
13. Центрифуга.
14. Чашки Петри или часовые стекла.
15. Газовая горелка или спиртовка.
16. Микроскоп.
17. Фильтровальная бумага.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какими способами выражают чувствительность реакции?
2. Какие факторы влияют на чувствительность реакций?

3. Что такое и как рассчитывается предел обнаружения (открываемый минимум)?
4. Что такое и как рассчитывается минимальный объем предельно разбавленного раствора $V_{\min}$, предельное разбавление $V_{\lim}$, предельная концентрация $C_{\lim}$?
5. Что такое показатель чувствительности $pC_{\lim}$?
6. Каков предел обнаружения веществ цветными и осадительными реакциями?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 20-22; 27-31 с.
3. Практикум по аналитической химии. Под ред. Пономарёва В.Д., Ивановой Л.И. М.: Высшая школа, 1983. 19-22 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 174-176 с.

При проведении качественного и количественного анализа используют *аналитические признаки веществ и аналитические реакции*.

Аналитические признаки - такие свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов. *Характерные аналитические признаки* - запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением (например, наличие характеристических полос в ИК-спектрах поглощения или максимумов в спектрах поглощения в видимой и УФ – области спектра) и др.

Аналитическая реакция - химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. В качестве аналитических реакций чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, газов, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки, образование соединений, люминесцирующих в растворах. На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, pH среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы).

Аналитические реакции различаются по технике и методике выполнения и способу наблюдения. Они могут быть проведены с веществами, находящимися в твердом или растворенном состоянии («сухим» и «мокрым» путем).

Реакции, выполняемые «сухим» путем, иногда используют для анализа твердых веществ, но чаще - для проведения предварительных испытаний. «Сухие» реакции по способу выполнения делятся на механохимические (растирание) и пирохимические (окрашивание пламени и образование перлов).

Чаще всего применяют анализ «мокрым» путем; при этом исследуемое вещество необходимо предварительно растворить в воде, кислоте или щелочи. Если вещество нерастворимо, следует предварительно сплавить его, например, со щелочью, а затем уже полученный плав растворить в воде или кислоте.

Реакции, выполняемые «мокрым» путем, делятся на:

а) осадочные, цветные, микрокристаллоскопические, люминесцентные, с выделением газа (по наблюдаемому эффекту);

б) пробирочные, капельные, экстракционные (по технике выполнения). Такие реакции проводят преимущественно в пробирках, и результат наблюдают визуально. Особенно часто используются реакции, сопровождающиеся образованием окрашенных соединений.

Для обнаружения ионов можно использовать реакции в результате которых образуются соединения с характерной формой кристаллов (*микрокристаллоскопические реакции*). При анализе микрокристаллоскопическим методом реакции проводят на предметном стекле. Форму и цвет образующихся кристаллов рассматривают под микроскопом.

Для обнаружения веществ используют также *капельный метод анализа*. Капельный анализ -

анализ, основанный на изучении продуктов реакции, образующихся при смешивании одной капли реагента с одной каплей исследуемого раствора. Капельный анализ проводят на поверхности стеклянной, фарфоровой или пластмассовой пластинки, на бумаге (иногда пропитанной подходящим реагентом, который дает окрашенные продукты с компонентами капли анализируемого раствора, наносимой на эту бумагу), в микрогазовой камере.

Опыт 1. Растирание сухих солей.

Реактивы и оборудование: твердые соли CoSO_4 , FeCl_3 и KSCN , фарфоровая чашка или пластинка, стеклянная палочка и шпатель.

Методика проведения опыта:

На фарфоровую пластинку помещают по несколько кристаллов сульфата кобальта (CoSO_4) и тиоцианата калия (KSCN) и растирают стеклянной или фарфоровой палочкой с плоским концом. Наблюдают появление окраски образовавшегося соединения. Повторяют опыт с хлоридом железа (FeCl_3) и роданидом калия (KSCN). Записывают уравнение реакций и цвет их продуктов.

Опыт 2. Проба на окрашивание пламени.

Реактивы и оборудование: твердые соли меди, бария, кальция, калия, лития, натрия, стронция, индия, свинца, нихромовая проволока, раствор 2н. HCl , шпатель, пробирка и предметные стекла.

Методика проведения опыта:

Петлю из нихромовой проволоки погружают в концентрированную соляную кислоту и прокалывают в бесцветном (аналитическом) пламени горелки до исчезновения желтой окраски пламени, вызванной солями натрия. Затем раскаленную петлю погружают в соль стронция и вносят в пламя. Фиксируют окраску пламени. Повторяют опыт, внося в пламя поочередно соли меди, бария, кальция, калия, лития, натрия и т.д.

Результаты записывают в виде таблицы из трех глав:

- а) определяемый металл;
- б) соль, в состав которой входит этот металл;
- в) наблюдаемая окраска пламени.

Опыт 3. Реакции с выделением или растворением осадков.

Реактивы и оборудование: растворы SrCl_2 , CuSO_4 , CaCl_2 , Na_2CO_3 , 2н. HCl , пробирки, центрифуга.

Осадочные реакции обычно выполняют в пробирках, внося в них растворы веществ капельными пипетками, не касаясь стенок пробирок. При необходимости смесь перемешивают вращательными движениями или стеклянной палочкой.

Методика проведения опыта:

А) В пробирку помещают 5-7 капель раствора хлорида стронция (SrCl_2) и добавляют столько же капель раствора сульфата меди (CuSO_4). Наблюдают, образование вначале мути, а затем осадка. Пробирку вставляют в гнездо центрифуги, уравнивая ее другой пробиркой с таким же объемом воды. Центрифугу включают на 2-3 минуты. Пробирку вынимают после полной остановки центрифуги и сливают из нее жидкость над осадком; промывают осадок, прибавляя к нему небольшой объем воды и повторяя центрифугирование. Промывание проводят до обесцвечивания центрифугата и фиксируют цвет осадка сульфата стронция. Записывают уравнение реакции.

Б) Аналогичная реакция наблюдается при осаждении ионов кальция (CaCl_2) растворимыми карбонатами (Na_2CO_3). Белый осадок карбоната кальция растворяют кислотами, например, соляной. При этом выделяется газ. Записывают уравнение реакции.

Опыт 4. Цветная капельная реакция.

Реактивы и оборудование: растворы CuSO_4 , 2н. NH_4OH , NaNO_3 , 2н. HCl , фарфоровая чашка или стеклянная пластинка, дифениламин, фильтровальная бумага.

Методика проведения опыта:

А) На бумаге.

В капилляр набирают раствор сульфата меди (CuSO_4) и наносят его на полоску фильтровальной бумаги, прикасаясь к ней кончиком капилляра. Затем таким же образом наносят реагент - раствор аммиака (NH_4OH). Наблюдают окраску образовавшегося соединения и записывают уравнение реакции.

Б) На пластинке.

В углубление фарфоровой или стеклянной пластинки помещают несколько капель раствора нитрата натрия (NaNO_3) и каплю раствора дифениламина. Наблюдают возникающий эффект.

Опыт 5. Реакция с выделением газа.

Реактивы и оборудование: растворы NH_4Cl , 2 н. NaOH , чашки Петри или часовые стекла, пробирки, газовая горелка или спиртовка.

Методика проведения опыта:

А) В пробирке.

Вносят в пробирку 6-8 капель раствора хлорида аммония (NH_4Cl) и столько же гидроксида натрия (NaOH). Определяют запах выделяющегося при нагревании этой пробирки газа, направляя его ток движением ладони от пробирки к себе.

Б) В газовой камере.

Газовую камеру составляют из двух часовых стекол или чашек Петри. На внутреннюю часть верхней крышки камеры наносят влажную полоску индикаторной бумаги, а на нижнюю часть камеры - по одной капле растворов хлорида аммония (NH_4Cl) и гидроксида натрия (NaOH). Наблюдают изменение окраски индикаторной бумаги. Записывают уравнение реакции и делают выводы.

Опыт 6. Микрокристаллоскопическая реакция.

Реактивы и оборудование: растворы NaCl , $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, предметные стекла, стеклянная палочка с заостренным концом, микроскоп.

Методика проведения опыта:

А) На чистое сухое предметное стекло наносят по капле раствора хлорида натрия (NaCl) и уранилацетата ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$) с помощью капельных пипеток или стеклянных палочек. Затем капли соединяют (не перемешивают!) стеклянной нитью или палочкой с заостренным концом и через 3-5 минут наблюдают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов. Зарисовывают кристаллы и записывают уравнение реакции.

Б) Кристаллы образуются также при взаимодействии ионов натрия и гексагидроксостибат(V)-ионов. На предметное стекло наносят по капле раствора хлорида натрия (NaCl) и гексагидроксостибата(V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ с помощью капельных пипеток, через пару минут наблюдают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов. Зарисовывают кристаллы и записывают уравнение реакции.

ЗАНЯТИЕ 2

Тема: «**Чувствительность аналитических реакций**».

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: Ознакомиться с основными характеристиками чувствительности аналитических реакций. Научить студентов решать расчетные задачи на чувствительность реакций.

План занятия:

1. Контрольный тест №1 (по технике безопасности и методам выполнения аналитических реакций).
2. Опрос студентов и прием теоретического допуска к лабораторной работе по теме занятия.
3. Объяснение преподавателя темы и организации проведения эксперимента.
4. Выполнение эксперимента - лабораторной работы №2: «Чувствительность аналитических реакций».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Разбор результатов лабораторных работ.
7. Знакомство и объяснение темы следующего занятия.
8. Решение задач на чувствительность аналитических реакций.

Количество часов: 5 ч.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Тема: «**Чувствительность реакций. Определение чувствительности аналитических реакций на K^+** »

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться определять чувствительность капельных реакций катионов, в частности, катионов K^+ с реагентами $NaHC_4H_4O_6$, $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Получить навыки работы капельного метода анализа, приготовления разбавленных растворов.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Определить объем капли капельных пипеток и приготовить разбавленные растворы КС1.
2. Определить чувствительность раствора $NaHC_4H_4O_6$ на K^+ -ионы.
3. Определить чувствительность раствора $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ на K^+ -ионы.
4. Определить чувствительность раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$ на K^+ -ионы.
5. Заполнить таблицы и сделать выводы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Что такое чувствительность аналитических реакций?
2. Каковы основные характеристики чувствительности.
3. Знать основные формулы характеристик чувствительности и уметь производить расчеты.
4. Основные правила работы, техники безопасности и оказание первой помощи при работе в химической лаборатории.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Владеть капельным методом анализа.
2. Разбавлять растворы из более концентрированных растворов.
3. Уметь производить математические расчеты.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. 0,5М растворы KCl, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.
2. Дистиллированная вода.
3. Химические стаканы.
4. Капельные пипетки, предметные и часовые стекла.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Дайте определения понятиям: аналитическая реакция, дробный, систематический анализ, макро-, полумикроанализ.
2. Назовите групповые реагенты, применяемые в кислотно-основном методе качественного анализа. Какие катионы входят в состав первой аналитической группы?
3. Какие реагенты и реакции называются специфическими, селективными, групповыми?
4. Чем отличается первая группа катионов от других групп кислотно-основной классификации?
5. Почему обнаружение катиона калия гидротартратом натрия необходимо проводить в нейтральной среде?
6. Можно катион калия осадить практически полностью винной кислотой?
7. Можно ли обнаружить катионы калия и натрия в присутствии катиона аммония?
8. Какая реакция обнаружения катиона аммония является специфической?
9. Какие реактивы используют для обнаружения катиона калия?
10. Как выполнить реакцию обнаружения катиона натрия действием уранилацетата?
11. Почему анализ смеси катионов первой группы начинают с обнаружения катиона аммония?
12. Как можно удалить катион аммония из анализируемого раствора?
13. Как проверить полноту удаления иона аммония?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 344-353с.
3. Практикум по аналитической химии. Под ред. Пономарёва В.Д., Ивановой Л.И. М.: Высшая школа, 1983. 23-27 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 192-211 с.

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Она характеризуется *предельным разбавлением* V_{lim} , *предельной концентрацией* C_{lim} (или C_{min}), *минимальным объемом предельно разбавленного раствора* V_{min} , *пределом обнаружения (открываемым минимумом) m* , *показателем чувствительности* pC_{lim} .

Предельное разбавление V_{lim} - максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно (больше чем в 50 опытах из 100 опытов) обнаружен один грамм данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Предельная концентрация C_{lim} (C_{min}) - наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Предельная концентрация выражается в г/мл.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением

$$C_{\text{lim}} = 1/V_{\text{lim}}$$

Иногда (особенно в старой литературе) предельную концентрацию называют *чувствительностью реакции* и выражают в мкг/мл.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора V_{min} - наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией. Выражается в мл.

Предел обнаружения (открываемый минимум) m (в мкг) - наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной аналитической реакцией в минимальном объеме

предельно разбавленного раствора. *Предел обнаружения* наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной вероятностью. Таким образом, *понятие предела обнаружения* относится к области качественного анализа, определяет минимальное количество $m_{\min}$ компонента, которое может быть обнаружено с достаточно высокой заданной вероятностью.

Выражается в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$), иногда обозначаемых греческой буквой γ (гамма): $1 \text{ мкг} = 1 \gamma$. Отсюда,

$$m = C_{\lim} V_{\min} \cdot 10^6 = V_{\min} \cdot 10^6 / V_{\lim}$$

Показатель чувствительности аналитической реакции определяется как

$$pC_{\lim} = -\lg C_{\lim} = -\lg(1/V_{\lim}) = \lg V_{\lim}$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

Чувствительность аналитической реакции зависит от природы открываемого вещества и аналитического реагента, температуры, pH среды, присутствия других (особенно - мешающих) веществ.

Заметим, что в отечественной Государственной Фармакопее чувствительность фармакопейных аналитических реакций обычно характеризуют, указывая *предельную чувствительность реакции* (в мг или мкг) в 1 мл раствора, т. е. приводя, в сущности, значение $C_{\lim}$ в мг/мл или в мкг/мл.

Определение ионов K^+ состоит из нескольких этапов: подготовка к выполнению реакций, выполнение реакций, наблюдение эффектов, расчет чувствительности.

Опыт 1. Определение объема капли капельных пипеток.

Подготовительный опыт.

Реактивы и оборудование: капельные пластинки или часовые стекла; дистиллированная вода; капельные пипетки.

Методика проведения опыта:

В углубление капельной пластинки или на часовое стекло отмеривают 0,5 мл дистиллированной воды пипеткой с делениями на 1,0 мл. Отмеренную воду набирают в капельную пипетку и выпускают ее медленно по каплям, считая их. Операцию повторяют еще дважды и вычисляют $V_{\text{капли}}$, разделив общий объем (0,5 мл) на среднее число капель (из трех измерений). Измерение проводят для нескольких пипеток и отбирают 5 с одинаковыми объемами капель, которые будут использованы для раствора KCl, реагентов и дистиллированной воды.

Опыт 2. Приготовление разбавленных растворов KCl.

Подготовительный опыт.

Реактивы и оборудование: раствор 0,5М KCl, химические стаканы; дистиллированная вода; капельные пипетки.

Методика проведения опыта:

Раствор I-0,25М. К 10 каплям исходного 0,5 М KCl прибавляют столько же капель дистиллированной воды и перемешивают.

Раствор II - 0,1 М. К 4 каплям исходного 0,5 М KCl прибавляют 16 капель дистиллированной воды и перемешивают.

Раствор III - 0,05 М. К 2 каплям исходного 0,5 М KCl прибавляют 18 капель дистиллированной воды и перемешивают.

Раствор IV - 0,01 М. К 1 капле исходного 0,5 М KCl прибавляют 49 капель дистиллированной воды и перемешивают.

Раствор V - 0,005 М. К 10 каплям раствора IV прибавляют столько же капель дистиллированной воды и перемешивают.

При необходимости из каждого раствора можно приготовить более разбавленный. Рассчитывают содержание K^+ (в мкг) в 1 капле каждого раствора. Например, в 1 л 0,5 М KCl

содержится 37,28 г KCl или 19,55 г K^+ , следовательно, в 1 л раствора содержится $19,55 \cdot 10^6$ мкг, а в объеме 1 капли - $(19550 \cdot V_{\text{капли}})$ мкг K^+ . В тетрадь записывают номер раствора, его концентрацию и содержание K^+ в 1 капле раствора по форме:

№	C_{KCl} , моль/л	Содержание K^+ в 1 капле раствора, мкг	Осадки с		
			$NaHC_4H_4O_6$	$Na_2Pb(Cu(NO_2)_6]$	$Na_3[Co(NO_2)_6]$]

Опыт 3. Определение чувствительности аналитических реакций на K^+ -ионы.

Реактивы и оборудование: раствор 0,5М KCl, 0,5М растворы $NaHC_4H_4O_6$, $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$; химические стаканы; дистиллированная вода; капельные пипетки.

Методика проведения опыта:

На капельную пластинку наносят последовательно 3 капли раствора I. К каждой капле прибавляют по 1 капле раствора реагента. К первой - 1 каплю раствора $NaHC_4H_4O_6$, ко второй - $Na_2Pb(Cu(NO_2)_6]$, к третьей - $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Заключение о появлении осадка или его отсутствии делают через 2-3 мин и отмечают в таблице. Затем проводят реакции с растворами II, III и т. д. Если окажется, что, например, раствор V проявляет, а раствор VI не проявляет положительного эффекта, то из раствора V следует приготовить более разбавленный раствор - в 2-3 или 4 раза и провести с ним реакции.

Таким образом, следует установить раствор с минимальным содержанием калия, который, дает уверенно обнаруживаемый эффект. Это минимальное содержание калия и есть открываемый минимум m . Установив его, рассчитывают предельную концентрацию C_{lim} , предельное разбавление V_{lim} , показатель pC_{lim} и записывают в таблицу по форме:

Реакция с	m	C_{lim}	V_{lim}	pC_{lim}	V_{min}
$NaHC_4H_4O_6$					
$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$					
$Na_3[Co(NO_2)_6]$					

Занятие №3

Тема занятия: «Кислотно-основная классификация катионов и анионов. Качественный анализ катионов I группы»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: дать основы качественного анализа, остановиться на различных классификациях катионов и анионов, рассмотреть кислотно-основную классификацию катионов и анионов и разобрать I группу катионов.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции и допуск к лабораторной работе.
2. Самостоятельная работа №1.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №3: «Аналитические реакции катионов I группы по кислотно-основной классификации» и самостоятельной работы по анализу смеси катионов I группы.
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и домашнего задания.

Количество часов: 5ч.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3.

Тема: «Аналитические реакции катионов I группы по кислотно-основной классификации»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить качественные реакции катионов первой группы катионов по кислотно-основной классификации. Научиться проводить качественные реакции полумикрометодом. Разобрать анализ смеси катионов первой аналитической группы в растворе.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Выполнить качественные реакции на катион аммония.
2. Провести качественные реакции на катионы натрия, калия и лития.
3. Определить цвет пламени горелки катионов первой группы.
4. Провести микрокристаллоскопические реакции катионов первой группы.
5. Разобрать анализ смеси катионов первой группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Основные понятия качественного химического анализа.
2. Классификацию катионов по кислотно-основной классификации.
3. Общую характеристику катионов первой аналитической группы (состав, общие свойства катионов и их соединений).
4. Специфические реакции катионов первой группы.
5. Оборудование химической лаборатории для работы полумикрометодом.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
4. Пользоваться микроскопом.
5. Выполнить реакции и делать выводы по ним.

6. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. 0,5М растворы солей калия, натрия, лития и аммония.
2. 0,5М растворы $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , реактива Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$, 2н. раствор KOH или NaOH .
3. Газовая горелка или спиртовка.
4. Химические стаканы и пробирки.
5. Капельные пипетки, предметные и часовые стекла.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.
2. Частные реакции катионов первой аналитической группы.
3. Алгоритм хода анализа смеси катионов I группы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какой реактив является групповым на вторую аналитическую группу катионов? Приведите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
2. Можно ли практически осадить катион свинца действием соляной кислоты?
3. Как выполняется реакция обнаружения катиона свинца действием иодида калия?
4. На чем основано удаление PbCl_2 из осадка хлоридов катионов второй группы?
5. На чем основано растворение осадка хлорида серебра в растворе аммиака?
6. Что произойдет при действии раствора аммиака на осадок Hg_2Cl_2 ? Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.
7. Какой вывод можно сделать, если осадок хлоридов, отмытый от хлорида свинца, полностью растворится в растворе аммиака?
8. Чем можно разрушить аммиачный комплекс серебра? Что при этом наблюдается?
9. Какая реакция является характерной на катион серебра?
10. В какой последовательности необходимо анализировать смесь катионов первой группы?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 353-362с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 29-35 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 212-220 с.
6. А.Г.Воскресенский, И.С.Солодкин. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 23-27с.

В качественном химическом анализе преимущественно имеют дело с водными растворами электролитов, поэтому аналитическими реакциями открывают образующиеся при диссоциации катионы и анионы. В форме катионов существуют элементы различных групп периодической системы, поэтому и аналитические свойства катионов различны. Однако с помощью групповых реактивов из общей смеси катионов можно выделить отдельные группы катионов со сходными аналитическими свойствами – *аналитические группы*. Групповые реактивы могут быть осадителями, избирательно осаждающими катионы определенной группы в виде различных соединений (карбонатов, сульфидов, хлоридов, сульфатов, фосфатов, гидроксидов и др.), или реагентами, селективно выделяющими из смеси труднорастворимых веществ группу растворимых соединений (растворимых комплексов и амфотерных гидроксидов и т.д.). Применение

разнообразных групповых реактивов позволило разработать различные аналитические классификации катионов (и анионов).

Кислотно-основная классификация

Группа	Катионы	Групповой реактив	Растворимость соединений
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	-	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах
IV	$\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn(IV)}$	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи (амфотерны)
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb(V)}$	NaOH (NH_4OH)	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиаке
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	NH_4OH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака

Кислотно-основная классификация основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов, сульфатов. Групповыми реактивами этого метода являются растворы кислот и оснований. По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп.

Выполнение анализа по кислотно-основной схеме имеет определенные преимущества:

- используются кислотно-основные свойства элементов, способность к комплексообразованию, амфотерность гидроксидов, что обусловлено их положением в периодической системе элементов Д.И.Менделеева;

- исключает токсичное действие сероводорода;

- сокращает затраты времени на анализ.

Недостатками этой классификации являются:

- нечеткость в разделении катионов на аналитические группы;

- трудоемкость некоторых операций;

Так, ионы Pb^{2+} , относящиеся ко II группе, осаждаются групповым реактивом в виде PbCl_2 не полностью вследствие значительной растворимости. Поэтому эти ионы частично переходят в III группу и осаждаются в виде PbSO_4 . некоторые операции этого метода достаточно трудоемки, например перевод сульфатов BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 в соответствующие карбонаты. Кислотно-основной метод (как и сероводородный) значительно осложняется присутствием PO_4^{3-} - иона, поэтому при наличии этого иона приобретает определенные преимущества аммиачно-фосфатный метод.

Общая характеристика катионов I аналитической группы

К первой аналитической группе катионов относят катионы Li^+ , Na^+ , K^+ и NH_4^+ .

Группа не имеет группового реактива. Соответствующие первым двум катионам элементы Na, Li и K находятся в главной подгруппе первой группы периодической системы Д.И.Менделеева и являются s-элементами. Общая электронная формула их внешнего энергетического уровня s^1 , таким образом, ионы Li^+ , Na^+ и K^+ имеют устойчивую 8-электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня.

Катион NH_4^+ - сложный ион, свойства его сходны со свойствами катиона K^+ , что объясняется одинаковым зарядом ионов и близким значением их ионных радиусов ($r_{\text{K}^+} = 0,133$ нм, $r_{\text{NH}_4^+} = 0,142$ нм). Сходные свойства приводят к одинаковому действию некоторых реактивов на эти ионы.

Соединения катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , как правило, характеризуется хорошей растворимостью в воде и других полярных растворителях. Именно поэтому группа не имеет группового реактива. Только с крупными анионами катионы I группы дают труднорастворимые

соединения, например $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, NaH_2SbO_4 . Поэтому реактивы, содержащие подобные анионы, служат для обнаружения катионов I группы.

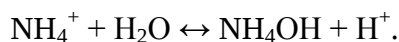
Катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ бесцветны. Окраска их соединений определяется только окраской их аниона. Например, ион CrO_4^{2-} желтого цвета и хромат натрия Na_2CrO_4 желтого цвета; ион MnO_4^- фиолетового цвета и перманганат калия KMnO_4 фиолетового цвета.

ПЕРВАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Реакции катионов I аналитической группы

Реактив	K^+	Na^+	NH_4^+	Li^+
$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$\downarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ белый	-	$\downarrow \text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ белый	-
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$\downarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ желтый	-	$\downarrow (\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ желтый	$\downarrow \text{Li}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ желтый
$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	$\downarrow \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ черный (кубические кристаллы)	-	$\downarrow (\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ черный (кубические кристаллы)	-
$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	-	$\downarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ белый	$\downarrow \text{HSbO}_3$ белый аморфный	$\downarrow \text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ белый
Уранилацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	-	$\downarrow \text{CH}_3\text{COONa} \cdot$ $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ желто-зеленые тетраэдры	-	желто- зеленый кристалл. осадок
NaOH , KOH	-	-	$\text{NH}_3 \uparrow$	-
Na_2CO_3 , K_2CO_3	-	-	$\text{NH}_3 \uparrow$ (при кипячении)	$\downarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$ белый
Na_2HPO_4	-	-	$\text{NH}_3 \uparrow$ (при кипячении)	$\downarrow \text{Li}_3\text{PO}_4$ белый
Реактив Нesslerа $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$	-	-	$\downarrow \left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \right] \text{I}$ красно-бурый аморфный	-
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$	$\downarrow \text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ желтый кристаллический	-	$\downarrow (\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ желтый кристаллический	-
NH_4F , NaF	-	-	-	$\downarrow \text{LiF}$ белый, аморфный
Цвет пламени горелки	Фиолетовый	Желтый	-	Карминово - красный

Ионы Li^+ , Na^+ и K^+ гидролизу не подвергаются, поэтому соли этих катионов и сильных кислот имеют нейтральную реакцию раствора, а соли слабых кислот – щелочную. Катион NH_4^+ гидролизуеться:



Следовательно, его соли, образованные сильными кислотами, имеют кислую реакцию раствора, а соли слабых кислот – нейтральную, слабокислую или слабощелочную в зависимости от константы диссоциации слабой кислоты.

Катионы I группы не проявляют способности к комплексообразованию, но могут входить во внешнюю сферу комплексных соединений.

Ионы Na^+ и K^+ имеют постоянную, устойчивую степень окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Катион NH_4^+ может быть окислен только очень сильными окислителями (хлорная вода, царская водка и др.) до свободного азота. Характерными реакциями этих ионов являются реакции обмена.

Соединения катионов I группы склонны к образованию пересыщенных растворов, поэтому при выполнении аналитических реакций, сопровождающихся образованием осадков, требуется тщательное перемешивание реакционной смеси. Как правило, осадки медленно кристаллизуются и имеют характерную форму кристаллов, что позволяет открывать эти ионы микрокристаллоскопическими реакциями. Для обнаружения катионов Na^+ и K^+ широко используют метод окрашивания пламени.

Реакции иона калия

Катионы аммония NH_4^+ , мешают открытию катионов калия, поэтому перед открытием катионов калия их нужно удалить, если они присутствуют.

Опыт 1. Реакция с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (фармакопейная).

Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ дает с растворами солей калия белый кристаллический осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Гидротартрат натрия – это кислая соль винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Методика выполнения реакции.

В пробирку поместить 2-3 капли раствора соли калия и прибавить столько же капель раствора гидротартрата натрия. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой (для ускорения образования осадка) – выпадает белый кристаллический осадок. Убедитесь, что осадок кристаллический.

Осадок гидротартрата калия склонен образовывать пересыщенные растворы. Осадок растворяется в горячей воде, щелочах и кислотах, более, чем винная ($\text{p}K_a < \text{p}K_{a1}$ винной кислоты).

Условия проведения реакции.

Предел обнаружения калия – 1,2 мг. Мешает ион аммония, образующий аналогичный осадок. Ионы тяжелых металлов образуют при избытке тартрат – ионов растворимые комплексные соединения. Реакция проводится в слабокислой или нейтральной среде ($\text{pH} = 4-7$), на холоду, при достаточно большой концентрации ионов K^+ в растворе, иначе результат будет отрицательным.

Опыт 2. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (фармакопейная).

Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с катионом K^+ желтый кристаллический осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Методика выполнения реакции.

К капле раствора соли калия прибавьте 1-2 капли раствора гексанитрокобальтата натрия. Образуется осадок ярко-желтого цвета нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах с образованием азотистой кислоты, которая легко разлагается и одновременно восстанавливает Co(III) до Co(II) .

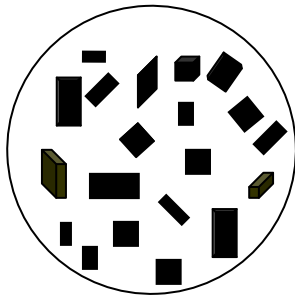
Присутствие щелочей мешает реакции, т.к. щелочи, разлагая реактив, образуют темно-бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Условия проведения реакции.

Предел обнаружения калия – 20 мкг. Предел обнаружения можно понизить до 4 мкг при выполнении реакции капельным методом. Мешают ионы аммония и лития, т.к. они образуют аналогичные желтые осадки, иодиды из-за их окисления нитритом до I_2 , окислители, т.к. они разрушают реагент. Щелочноземельные элементы, Fe(II,III) , Al(III) , Zn(II) не дают осадков. Реакция проводится в нейтральной или слабокислой среде ($\text{pH} = 4-7$), реактив должен быть свежеприготовленным, т.к. при стоянии он разлагается с образованием иона Co^{2+} , при этом окраска раствора становится розовой.

Опыт 3. Реакция с гексанитрокупратом (II) натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Гексанитрокупрат (II) натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ образует с катионами K^+ черные или коричневые кристаллы кубической формы.



Методика выполнения реакции. В пробирку налить 2-3 капли раствора соли калия, прибавить равный объем реактива, дать постоять и рассмотреть образовавшийся осадок под микроскопом.

Условия проведения реакции. Реакция проводится в слабокислой или нейтральной среде ($\text{pH} = 6\div 7$).

Реакция достаточно чувствительная, предел обнаружения 7,5 мкг.

Этой реакции мешают ионы NH_4^+ , т.к. они образуют с реактивом черные кристаллы, как и ионы K^+ .

Опыт 4. **Реакция окрашивания пламени газовой горелки** (фармакопейная). Ионы калия окрашивают пламя в бледно-фиолетовый цвет.

Реакции иона лития

Опыт 1. **Реакция с двузамещенным гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 .** Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в нейтральной или в слабо щелочной среде образует с катионами лития белый осадок фосфата лития

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 10 капель соли раствора лития, прибавляют столько же капель концентрированного раствора аммиака, несколько капель этанола и 15 капель раствора гидрофосфата натрия. Через 5 мин. выпадает белый осадок, растворимый в уксусной кислоте. Прибавление большого количества этанола следует избегать во избежание выделения осадка Na_2HPO_4 .

Условия проведения реакции.

Предел обнаружения катионов лития данной реакции составляет 5 мкг. Мешают все катионы, образующие нерастворимые в воде фосфаты.

Опыт 2. **Реакция с растворимыми карбонатами.** Карбонат – ионы CO_3^{2-} осаждают из водных нейтральных, щелочных растворов солей лития белый осадок карбоната лития Li_2CO_3 .

Методика выполнения реакции.

В пробирку вносят несколько капель конц. раствора соли лития, Прибавляют примерно столько же конц. раствора соды Na_2CO_3 и нагревают смесь. Выпадает белый осадок карбоната лития Li_2CO_3 .

Условия проведения реакции.

Предел обнаружения 500 мкг. Мешают все катионы, образующие малорастворимые в воде карбонаты

Опыт 3. **Реакция с растворимыми фторидами.** F-ионы осаждают из водных растворов солей лития белый осадок малорастворимого в воде фторида лития LiF .

Методика выполнения реакции.

В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли лития, 1-2 капли конц. раствора аммиака и 4-5 капель раствора фторида аммония NH_4F . Смесь нагревают. Медленно выпадает аморфный осадок фторида лития. Осадок растворяется в уксусной кислоте.

Условия проведения реакции.

Предел обнаружения 50 мкг. Мешают катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Опыт 4. **Реакция окрашивания пламени газовой горелки** (фармакопейная). Соли лития окрашивают пламя горелки в красный цвет.

Методика выполнения реакции.

На платиновой проволоке вносят в пламя несколько кристалликов хлорида лития LiCl . Пламя окрашивается в карминово – красный цвет. Если пламя окрашивается в желтый цвет из – за присутствия следов катионов натрия, то его рассматривают через синее стекло или индиговую

призму – склянку специальной призматической формы, заполненную раствором красителя – индиго.

Реакции иона натрия

Опыт 1. Реакция с гексагидроксостибиатом(V) калия $K[Sb(OH)_6]$.

Гексагидроксостибиат (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ образует с катионом натрия белый кристаллический осадок $Na[Sb(OH)_6]$.

Методика выполнения реакции.

В пробирку налить 2-3 капли раствора соли $NaCl$, прибавить равный объем реактива, перемешать стеклянной палочкой и, если осадок не выпадает, потереть ею о стенки пробирки и охладить. Убедитесь, что осадок кристаллический.

Образовавшийся осадок растворяется в растворе щелочи.

В растворах сильных кислот осадок растворяется с образованием аморфного осадка метасурьмяной кислоты.

Условия проведения реакции. Реакция проводится в строго нейтральной среде ($pH = 7$), при достаточно большой концентрации катиона натрия в растворе, на холоду, в отсутствие катионов аммония. Предел обнаружения – 0,8 мкг.

Опыт 2. Микрокристаллоскопическая реакция с цинкуранилацетатом (фармакопейная).

Катионы натрия дают с цинкуранилацетатом $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ в уксуснокислом растворе желтый кристаллический осадок натрийцинкуранилацетата $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, нерастворимый в уксусной кислоте.

Натрийцинкуранилацетат образует кристаллы октаэдрической и тетраэдрической формы, хорошо различимые под микроскопом в капле раствора.

Методика выполнения реакции. На предметное стекло наносят каплю раствора $NaCl$, слегка упаривают, до образования белой каёмки по краям капли и прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата. Через 2-3 минуты наблюдают под микроскопом образование жёлтых кристаллов.

Условия проведения реакции. Предел обнаружения – около 0,8 мкг; реакция высокочувствительна. Мешают катионы Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} при их содержании более 5 мг. В 1 мл раствора.

Опыт 3. Реакция окрашивания пламени газовой горелки (фармакопейная). Ионы натрия окрашивают пламя в желтый цвет.

Реакции иона аммония

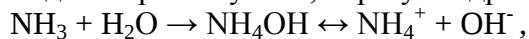
Опыт 1. Реакция разложения солей аммония щелочами (фармакопейная).

Едкие щелочи $NaOH$, KOH при нагревании разлагают соли и гидроксид аммония с выделением газообразного аммиака. Выделившийся аммиак можно обнаружить по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной раствором солей ртути $Hg(I)$.

Методика выполнения реакции.

Реакцию можно проводить в пробирке и в газовой камере.

А). В пробирку поместить 2-3 капли раствора соли аммония, прибавить 1-2 капли раствора щелочи, нагреть. Выделение аммиака обнаружить по характерному запаху или по изменению окраски влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки. Выделившийся аммиак взаимодействует с водой индикаторной бумаги, образуя гидроксид аммония NH_4OH :



поэтому красная лакмусовая бумага синеет, а бесцветная фенолфталеиновая бумага окрашивается в малиновый цвет.

Б). На часовое стекло нанести несколько капель раствора и равный объем раствора щелочи. Накрывать его другим таким же по диаметру часовым стеклом, на внутренней поверхности которого

прикреплена смоченная дистиллированной водой индикаторная бумага. Нагреть газовую камеру на водяной бане. Выделение аммиака наблюдать по изменению окраски индикаторной бумаги.

Условия проведения реакции.

Реакция имеет низкий предел обнаружения (0,01 мкг), является специфической, так как ион NH_4^+ с ее помощью может быть выделен из смеси ионов в виде газообразного аммиака. Реакция проводится в щелочной среде. При осуществлении реакции в пробирке нельзя касаться индикаторной бумагой внутренней поверхности стенок пробирки во избежание окрашивания индикаторной бумаги щелочью, которая в избытке находится в пробирке.

Опыт 2. Реакция с реактивом Несслера – смесью раствора тетраидомеркурата (II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ с KOH (фармакопейная).

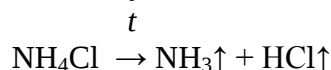
Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ образует с катионом NH_4^+ бурый аморфный осадок иодида оксодигидраргират (II) аммония $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{I}$.

Методика выполнения реакции.

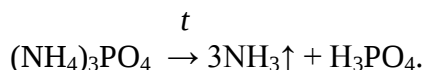
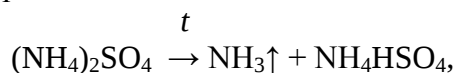
В пробирку поместить 1 каплю раствора NH_4Cl , прибавить 3-4 капли дистиллированной воды и 2-3 капли реактива – наблюдать образование осадка или окрашивание раствора (реакцию проводят с избытком реактива Несслера).

Условия проведения реакции обусловлены ее чувствительностью (предел обнаружения 0,25 мкг). Реакция очень чувствительная и специфическая в отсутствие катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , дающих окрашенные осадки со щелочью.

Опыт 3. Термическое разложение солей аммония. При прокаливании соли аммония разлагаются и улетучиваются. При этом соли летучих кислот полностью разлагаются:



Соли нелетучих кислот могут разлагаться частично или до конца:



Аммонийные соли нелетучих кислот разлагаются только при достаточно высоких температурах. Поэтому их обрабатывают раствором концентрированной хлороводородной кислоты, превращая в летучую соль NH_4Cl .

Анализ смеси катионов I группы

Анализ в отсутствие катионов лития Li^+ . Если катионы лития отсутствуют в анализируемом растворе, то анализ проводят следующим образом:

Пусть имеется подлежащий анализу водный раствор, в котором возможно присутствие всех трех катионов первой аналитической группы. Требуется открыть каждый из катионов.

Открытию катионов натрия и калия мешают катионы аммония, поэтому вначале открывают катионы аммония, а затем после их удаления открывают катионы натрия и калия.

Последовательность операций проведения анализа смеси катионов I группа обусловлена следующими факторами:

- присутствие катиона NH_4^+ мешает открытию катиона K^+ всеми реактивами катиона Na^+ реактивом $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$;
- реакции обнаружения катиона NH_4^+ действием щелочей при нагревании и реактивом Несслера специфичны;
- реакция обнаружения катиона Na^+ действием диоксоуранацетата специфична.

Ход анализа смеси катионов I группы (смесь нитратов, хлоридов, сульфатов):

1. Растворение смеси в воде.

2. Определение среды раствора с помощью индикаторной бумаги.

Каплю раствора нанести стеклянной палочкой на полоску универсальной индикаторной бумаги, сравнить полученную окраску с окраской шкалы и определить значение pH. Если среда раствора слабокислая ($\text{pH} \approx 4 \div 6$), можно предположить наличие в смеси катиона NH_4^+ .

3. Открытие катиона аммония.

А. Проба на присутствие катиона NH_4^+ действием щелочи при нагревании.

Б. Проба на присутствие катиона NH_4^+ действием реактива Несслера.

Сделать вывод о наличии или отсутствии катиона NH_4^+ .

4. Удаление катиона NH_4^+ .

А. Если катион аммония обнаружен, удалить его. Для этого в фарфоровый тигель №1 поместить 5-6 капель раствора смеси, выпарить раствор и прокалить сухой остаток до прекращения выделения «белого дыма».

Б. Сделать пробу на полноту удаления катиона NH_4^+ . Для этого, охладив тигель, несколько кристаллов сухого остатка перенести стеклянной палочкой в пробирку, добавить 1-2 капли дистиллированной воды и 2-3 капли реактива Несслера. Если образуется красно-бурый осадок, ион NH_4^+ удален не полностью. Продолжить прокаливание сухого остатка и снова сделать пробу на полноту удаления катиона NH_4^+ . Добиться полного удаления катиона NH_4^+ , без этого анализ продолжать нельзя.

5. Открытие катиона K^+ .

К сухому остатку в охлажденный тигель прибавить 3-4 капли дистиллированной воды, растворить осадок. Раствор должен быть прозрачным.

А. Одну каплю полученного раствора перенести в пробирку и сделать пробу на присутствие катиона K^+ с гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Б. Сделать пробу на присутствие катиона K^+ с гексанитрокупратом (II) натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, выполнив реакцию микрокристаллоскопическим методом.

Сделать вывод о наличии или отсутствии катиона K^+ .

6. Открытие катиона Na^+ .

Провести пробу на катион Na^+ , выполнив микрокристаллоскопическую реакцию с диоксоуранацетатом $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. Сделать вывод о наличии или отсутствии катиона Na^+ .

Анализ в присутствии катионов лития Li^+ . Катионы лития мешают открытию катионов натрия и калия, поэтому в их присутствии вначале в *отдельных пробах* анализируемого раствора открывают катионы лития и аммония, после чего эти катионы удаляют, а в остатке открывают катионы натрия и калия.

7. *Открытие катиона Li^+ .* Катионы лития открывают реакцией с раствором двузамещенного ортофосфата натрия Na_2HPO_4 в нейтральной или слабо щелочной среде образуется белый осадок ортофосфата лития Li_3PO_4 .

При обнаружении катиона лития необходимо его удалить.

8. *Удаление катиона Li^+ .* Отбирают 8-10 капель анализируемого раствора, прибавляют к ней 1-2 капли 2моль/л раствора аммиака, 2-3 капли эталона, 4-5 капель 1 моль/л раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Полученную смесь нагревают до кипения, отделяют центрифугированием образовавшийся осадок Li_3PO_4 и проверяют полноту отделения катионов лития прибавлением в центрифугат раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (при полном удалении катионов лития не должен появляться осадок – раствор остается прозрачным). Далее как описано выше.

Выполнение анализа

Студент получает у преподавателя сухую соль или раствор и задание: установить присутствие в нем катионов I группы. После перевода сухой соли в раствор и выполнения анализа студент сообщает результаты преподавателю. Если результат правильный - студент оформляет отчет.

Анализ смеси катионов

(отчет)

Смесь может содержать следующие катионы:

I группы - NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+

Анализ следует провести как «сухим», там и «мокрым» способами по определенному плану и отразить в отчете всю последовательность операций.

1. Внешний вид вещества (описание физических свойств)

- 1.1. Цвет: _____
1.2. Форма кристаллов, их однородность (рассмотреть под микроскопом): _____
1.3. Запах: _____
Предполагаемый состав по внешнему виду: _____

2. Предварительные испытания

- 2.1. Цвет пламени горелки при внесении в него образца соли: _____
2.2. Определение pH раствора: _____

3. Растворимость в воде, если вещество в сухом виде
(при комнатной температуре или нагревании)

В склянку поместить $\approx 0,15$ г вещества (специальной мерной ложкой) и медленно вращательными движениями произвести растворение, прибавляя 3 раза воду по 2 мл.

- 3.1. Полная, частичная или практически не растворяется _____
3.2. Цвет водного раствора, прозрачный или мутноватый: _____
3.3. Цвет нерастворимой части: _____

4. Дробные обнаружения катионов
(с кратким описанием операции)

- 4.1. Катион NH_4^+ _____
4.2. Катион Li^+ _____
4.1.1. Удаление катиона Li^+ и NH_4^+ _____
4.3. Катион K^+ _____
4.4. Катион Na^+ _____

Обнаружение или подтверждение присутствия катионов в растворе

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Вывод	Уравнение реакции
I	NH_4^+	NaOH	в газовой камере			
		Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$	в пробирке			
		$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	м/кр.			
		$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$				
		$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$				
		$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$				
		Na_2HPO_4				
		$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$				
	Li^+	Na_2HPO_4				
		$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$				
		$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$				
		$\text{NH}_4\text{F}, \text{NaF}$				
	K^+	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$				
		$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$				
		$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$				
	Na^+	Уранилацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_2$				
		$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$				

Итоговый вывод работы:

Катионы: _____

Занятие №4

Тема занятия: «Кислотно-основная классификация катионов и анионов. Качественный анализ катионов II группы»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: рассмотреть качественные реакции катионов второй группы по кислотно-основной классификации. Разобрать действие групповых реактивов, специфических реакций и анализ смеси катионов второй группы.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №2.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №4: «Аналитические реакции катионов II группы по кислотно-основной классификации» и самостоятельной работы по анализу смеси катионов II группы.
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решению задач.

Количество часов: 5ч.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА N4.

Тема: «Аналитические реакции катионов II группы по кислотно-основной классификации»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить качественные реакции катионов второй группы катионов по кислотно-основной классификации. Научиться проводить качественные реакции полумикрометодом. Разобрать анализ смеси катионов второй аналитической группы в растворе.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Выполнить качественные реакции на катионы серебра, свинца и ртути(I).
2. Определить цвет пламени горелки катиона свинца.
3. Разобрать анализ смеси катионов второй группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Основные понятия качественного химического анализа.
2. Классификацию катионов по кислотно-основной классификации.
3. Общую характеристику катионов второй аналитической группы (состав, общие свойства катионов и их соединений).
4. Специфические реакции катионов второй группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
 2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
 3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
 4. Выполнить реакции и делать выводы по ним.
 5. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.
- Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. 0,5М растворы солей свинца, серебра и ртути.
2. 2М растворы HCl и H₂SO₄.
3. 0,5М растворы K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇, KI, Na₂CO₃, Na₂HPO₄, K₄[Fe(CN)₆], K₃[Fe(CN)₆], H₂S или Na₂S.
4. Раствор хлорида олова (II).
5. Растворы бромидов и иодидов.
6. 2н. растворы KOH или NaOH и NH₄OH.
7. Раствор формальдегида HCHO.
8. Растворы дифенилкарбазида и дитизона.
9. Газовая горелка или спиртовка.
10. Химические стаканы и пробирки.
11. Капельные пипетки, предметные и часовые стекла.
12. Медная фольга или пластина.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.
2. Частные реакции катионов второй аналитической группы.
3. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов II группы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какой реактив является групповым на третью аналитическую группу катионов? Приведите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
2. Какова сравнительная растворимость сульфатов катионов третьей группы?
3. Как понизить растворимость сульфатов кальция?
4. Как переводят в раствор сульфаты третьей группы? Напишите уравнения реакций.
5. В чем растворяют карбонаты катионов третьей группы?
6. С помощью какого реактива открывают катион бария в присутствии катионов стронция и кальция? Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.
7. Каковы условия практически полного осаждения хромата бария при действии дихромата калия?
8. Почему необходимо удалить катион бария перед обнаружением катионов стронция и кальция?
9. Почему при действии «гипсовой воды» на катион стронция образуется не осадок, а лишь «муть» сульфата стронция?
10. Какой катион второй группы оказывается вместе с катионами третьей группы при анализе смеси катионов первой-третьей групп?
11. Как проверить полноту осаждения?
12. Почему необходимо удалить катион свинца из осадка сульфатов? Как удалить катион свинца из осадка сульфатов катионов третьей группы?
13. Для чего при осаждении сульфатов добавляют этанол?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 362-371с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 25-29 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 220-228 с.
6. А.Г.Воскресенский, И.С.Солодкин. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 28-34с.

ВТОРАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Общая характеристика катионов II аналитической группы

Вторую аналитическую группу составляют катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Элементы, соответствующие этим катионам, находятся в разных группах периодической системы Д.И.Менделеева. Ag^+ , Hg_2^{2+} - катионы d -элементов имеют электронную формулу внешнего энергетического уровня соответственно $4s^2 4p^2 4d^{10}$ (Ag^+) и $5s^2 5p^6 5d^{10}$, т.е. устойчивый 18-электронный внешний энергетический уровень. Pb^{2+} - катион p -элемента, электронная формула внешнего энергетического уровня $6s^2$, предыдущий пятый уровень имеет 18 электронов.

Эти катионы образуют нерастворимые в воде хлориды, поэтому групповым реактивом на II группу является хлороводородная кислота HCl . Растворимость хлоридов различна. При стандартной температуре 298 К $P_{\text{AgCl}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $P_{\text{PbCl}_2} = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $P_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 6,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Растворимость PbCl_2 наибольшая. Она значительно увеличивается при повышении температуры и при температуре 373 К достигает $1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Это свойство хлорида свинца дает возможность отделять PbCl_2 от AgCl и Hg_2Cl_2 .

Реакции катионов II аналитической группы

Реактив	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}
HCl (разбавл.) хлориды	$\downarrow \text{AgCl}$ белый, творожистый	$\downarrow \text{PbCl}_2$ белый	$\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ белый
NaOH , KOH без избытка	$\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ бурый	$\downarrow \text{Pb(OH)}_2$ белый	$\downarrow \text{Hg}_2\text{O}$ черный
NH_4OH	$\text{Ag(NH}_3)_2^+$ бесцветный р-р	$\downarrow \text{Pb(OH)}_2$ белый	$\downarrow [\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3 + \text{Hg}$ черный
H_2SO_4 (разб.) и сульфаты	$\downarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4^*$ белый	$\downarrow \text{PbSO}_4$ белый	$\downarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4^*$ белый
Na_2CO_3 , K_2CO_3	$\downarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3$ желтый	$\downarrow \text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ белый	$\downarrow \text{Hg}_2\text{CO}_3$ желтый, разлагается на $\text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2 \uparrow$
H_2S или Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\downarrow \text{Ag}_2\text{S}$ черно-коричневый	$\downarrow \text{PbS}$ черный	$\downarrow \text{Hg}_2\text{S}$ черный, разлагается на $\text{HgS} + \text{Hg}$
Na_2HPO_4	$\downarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$ желтый	$\downarrow \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ белый	$\downarrow (\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ белый
KI	$\downarrow \text{AgI}$ светло-желтый	$\downarrow \text{PbI}_2$ желтый	$\downarrow \text{Hg}_2\text{I}_2$ зеленоватый
K_2CrO_4	$\downarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ кирпично-красный	$\downarrow \text{PbCrO}_4$ желтый	$\downarrow \text{Hg}_2\text{CrO}_4$ красный
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COOH}$	$\downarrow \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ красно-бурый	$\downarrow \text{PbCrO}_4$ желтый	$\downarrow \text{Hg}_2\text{CrO}_4$ красный
$\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$	$\downarrow \text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ белый	$\downarrow \text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ белый	$\downarrow \text{Hg}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ бледно-желтый
$\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$	$\downarrow \text{Ag}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ кирпично-красный	-	$\downarrow \text{Hg}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ желто-зеленый
Сильные восстановители	Черный осадок Ag	Черный осадок Pb	Черный осадок Hg
Цвет пламени горелки	-	Голубой	-
* Из концентрированного раствора			

Большая растворимость PbCl_2 не позволяет практически полностью осадить катионы Pb^{2+} из раствора при действии HCl . Поэтому при анализе смеси катионов нескольких групп ион Pb^{2+} осаждается серной кислотой и частично попадает в III группу.

Большинство солей катионов II группы нерастворимы в воде. Растворимы лишь нитраты этих катионов и ацетаты серебра и свинца.

Катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} бесцветны, поэтому большинство их соединений не окрашено. Однако поляризующее действие этих ионов и их способность поляризоваться приводит в ряде случаев к образованию окрашенных продуктов реакции из бесцветных ионов (PbS , PbI_2 , Hg_2I_2 , AgBr , AgI и др.).

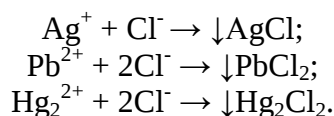
Как и все катионы d -элементов Ag^+ и Hg_2^{2+} способны к комплексообразованию. Это свойство характерно и для катионов Pb^{2+} .

Катионы Ag^+ и Hg_2^{2+} при действии щелочей дают неустойчивые гидроксиды, которые разлагаются с образованием оксидов Ag_2O и Hg_2O . Катиону Pb^{2+} соответствует гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$, проявляющий амфотерные свойства, что используют для определения и растворения различных соединений свинца.

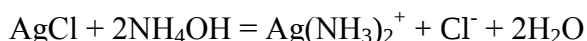
Катионы II группы подвергаются гидролизу, водные растворы этих солей имеют кислую реакцию. Эти катионы способны изменить степень окисления, вступая в окислительно-восстановительные реакции. Так, Pb^{2+} окисляется до Pb^{4+} , а Hg_2^{2+} до Hg^{2+} .

Действие группового реактива на катионы II группы

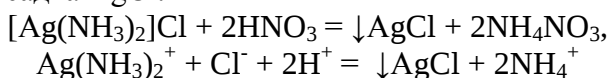
Групповой реактив – 2 М раствор HCl – дает с катионами Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} осадки хлоридов белого цвета (фармакопейная):



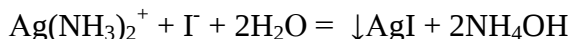
Хлорид серебра растворяется в растворе аммиака. Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg_2Cl_2 :



При подкислении образовавшегося амминокомплекса азотной кислотой последний разрушается с образованием осадка AgCl :

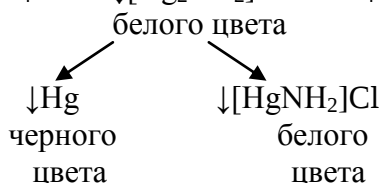
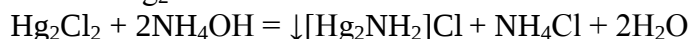


Этот комплекс разрушается и иодидом калия KI , при этом выпадает светло-желтый осадок AgI :



Эти реакции служат для обнаружения иона Ag^+ .

Хлорид ртути при взаимодействии с раствором аммиака дает хлористое амидное соединение ртути, которое разлагается с выделением металлической ртути черного цвета. Эту реакцию используют для обнаружения иона Hg_2^{2+} :



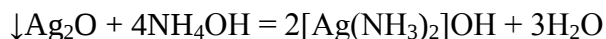
Хлорид серебра растворяется в горячей воде. Это свойство осадка используют для его отделения от AgCl и Hg_2Cl_2 .

Реакции иона серебра

Опыт 1. Реакция с щелочами NaOH и KOH .

Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают из раствора солей серебра бурый осадок Ag_2O , образующийся вследствие разложения гидроксида серебра.

Осадок Ag_2O образуется и при действии NH_4OH на растворимые соли серебра, но быстро растворяется в избытке аммиака:

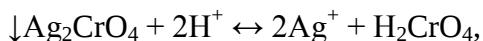


Методика выполнения реакции. К двум каплям раствора AgNO_3 прибавить 1-2 капли 2 М раствора NaOH или KOH . К полученному осадку Ag_2O прибавить по каплям и при перемешивании 2 М раствор аммиака до растворения осадка.

Опыт 2. Реакция с хроматом калия K_2CrO_4

Хромат калия K_2CrO_4 образует с ионами Ag^+ кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 .

Осадок растворим в HNO_3 и в NH_4OH , но весьма незначительно – в CH_3COOH



Методика выполнения реакции. К 3-4 каплям раствора AgNO_3 прибавить 2-3 капли раствора K_2CrO_4 . Полученный осадок Ag_2CrO_4 взмутить и разделить на три части. К первой прибавить при перемешивании 2-3 капли 2 М раствора HNO_3 , ко второй – 2-3 капли 2 М раствора NH_4OH , к третьей – 2-3 капли 2 М раствора CH_3COOH .

Условия проведения реакции – в нейтральной среде, при $\text{pH} = 6,5 \div 7,5$. Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и др.).

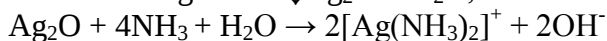
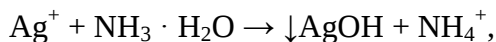
Опыт 3. Реакция с растворами бромидов и иодидов.

Растворы бромидов и иодидов (ионы Br^- и I^-) дают с ионом Ag^+ белый или желтоватый осадок AgBr и светло-желтый творожистый осадок AgI .

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

Методика выполнения реакции. В две пробирки поместить по две капли раствора AgNO_3 и прибавить в одну пробирку 1-2 капли раствора KBr , в другую – 1-2 капли раствора KI . Каждый осадок разделить на две части и исследовать растворимость осадков в HNO_3 и NH_4OH , добавляя по 2-3 капли реактива при перемешивании.

Опыт 4. Реакция с формальдегидом HCHO – реакция «серебряного зеркала» (фармакопейная). В присутствии в растворах восстановителей катионы Ag^+ восстанавливаются до металлического серебра, которое, осаждаясь на стенках чистой пробирки, образует тонкую блестящую пленку – «серебряное зеркало». В качестве восстановителя часто применяют разбавленный раствор формальдегида в аммиачной среде при слабом нагревании (при сильном нагревании металлическое серебро выделяется в виде черно-бурого осадка). Вначале при реакции катионов Ag^+ с аммиаком образуется гидроксид серебра AgOH , переходящий в черно-бурый оксид серебра Ag_2O , который растворяется в избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Этот комплекс при взаимодействии с формальдегидом дает металлическое серебро. Реакцию можно описать схемой:



Мешают катионы ртути Hg_2^{2+} , Hg^{2+} .

Методика выполнения реакции. В чистую, тщательно промытую (раствором хромовой смеси, а затем дистиллированной водой) пробирку вносят 3-4 капли раствора AgNO_3 , прибавляют несколько капель раствора аммиака до растворения выпавшего осадка оксида серебра Ag_2O . Затем сюда же добавляют несколько капель разбавленного раствора формальдегида и слегка нагревают пробирку (избегать сильного нагревания!). Стенки пробирки покрываются тонкой блестящей зеркальной пленкой металлического серебра.

Реакции иона свинца (II)

Опыт 1. Реакция с щелочами NaOH и KOH .

Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с ионами Pb^{2+} белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, растворимый как в кислотах, так и в избытке щелочи.

В растворе аммиака осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ нерастворим.

Методика выполнения реакции. К 2-3 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавить 1-2 капли раствора щелочи. Полученный осадок взмутить и разделить на три части. К первой прибавить 2-3 капли 2 М раствора HNO_3 , ко второй – 2-3 капли 2 М раствора щелочи, к третьей – 2-3 капли 2 М раствора NH_4OH .

Условия проведения реакции – в среде, близкой к нейтральной.

Опыт 2. Реакция с серной кислотой H_2SO_4 и растворимыми сульфатами.

Серная кислота H_2SO_4 и растворимые сульфаты осаждают ионы Pb^{2+} в виде белого осадка PbSO_4 .

Осадок PbSO_4 растворим при нагревании в растворах щелочей.

Методика выполнения реакции. К 2 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавить 1-2 капли 1 М раствора H_2SO_4 . К осадку PbSO_4 при нагревании и перемешивании прибавить по каплям 2 М раствора NaOH или KOH до растворения осадка.

Условия проведения реакции. Открытию катионов свинца в виде сульфата мешают катионы, образующие малорастворимые сульфаты (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Hg_2^{2+} , и др.).

Опыт 3. Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 и дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с ионами Pb^{2+} образуют желтый осадок PbCrO_4 .

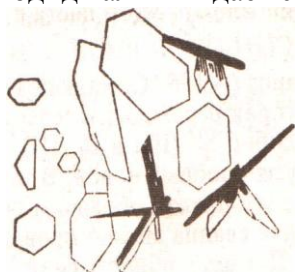
Осадок PbCrO_4 мало растворим в HNO_3 , не растворяется в CH_3COOH , но легко растворяется в растворах щелочи.

Методика выполнения реакции. В две пробирки поместить по 2-3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и прибавить в одну пробирку 1-2 капли раствора K_2CrO_4 в другую 1-2 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Исследовать растворимость полученного осадка в 2 М растворах HNO_3 , CH_3COOH , NaOH , прибавляя к осадку по 3-4 капли реактива.

Условия проведения реакции – среда должна быть нейтральной или слабокислой. Мешают катионы, образующие нерастворимые хроматы (Ba^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} и др.)

Опыт 4. Реакция с йодидом калия KI (фармакопейная).

Йодид калия KI дает с ионами Pb^{2+} желтый осадок PbI_2 .



Методика выполнения реакции. К 1-2 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавить 1-2 капли раствора KI . К полученному осадку прибавить несколько капель воды, 2 М раствор CH_3COOH и нагреть на водяной бане в течение 1-2 мин. До растворения осадка. При резком охлаждении раствора под струей холодной воды наблюдать образование блестящих золотистых кристаллов.

Условия проведения реакции – слабокислая среда, $\text{pH} = 3 \div 5$; реактив нельзя брать в избытке во избежание растворения осадка вследствие образования комплексного иона PbI_4^{2-} . Реакция является специфической на ион Pb^{2+} . Мешают катионы Cu^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} .

Опыт 5. Реакция окрашивания пламени газовой горелки (фармакопейная). Ионы свинца окрашивают пламя горелки в голубой цвет.

Реакции иона ртути (I)

Растворы солей ртути (I) содержат группировку – $\text{Hg} : \text{Hg}^-$, в которой ртуть двухвалентна. В этой группировке одна единица валентности затрачивается на связь между атомами ртути, поэтому степень окисления ртути равна +1.

Опыт 1. Реакция с щелочами NaOH и KOH .

Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с ионами Hg_2^{2+} черный осадок оксида ртути (I) Hg_2O .

Методика выполнения реакции. В пробирку поместить 1-2 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, прибавить равный объем 2 М раствора NaOH .

Опыт 2. Реакция с водным раствором аммиака.

Водный раствор аммиака образует с ионами Hg_2^{2+} черный осадок, представляющий собой смесь тонкодисперсной металлической ртути и соли, содержащей катион $[\text{HgNH}_2]^+ + \text{Hg}$. *Методика выполнения реакции.* В пробирку поместить 1-2 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, прибавить 5 капель раствора аммиака. Выпадает черный осадок.

Опыт 3. Реакция с йодидом калия KI.

Йодид калия KI из растворов солей ртути (I) осаждает осадок Hg_2I_2 зеленоватого цвета. Осадок растворим в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетрайодомеркурата(II)- иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и черного осадка тонкодисперсной металлической ртути. Либо осадок разлагается с образованием HgI_2 красно-бурого цвета и металлической ртути.

Методика выполнения реакции. В пробирку поместить 1-2 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, прибавить равный объем раствора KI. Выпадает осадок Hg_2I_2 зеленоватого цвета.

Опыт 4. Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 .

Хромат калия K_2CrO_4 образует с ионами Hg_2^{2+} красно-бурый осадок Hg_2CrO_4 .

Методика выполнения реакции. В пробирку поместить 1-2 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, прибавить равный объем раствора K_2CrO_4 .

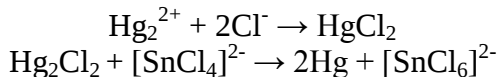
Опыт 5. Дифенилкарбазид $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ образует с ионами Hg_2^{2+}

синий осадок или окрашивает растворы солей Hg_2^{2+} в интенсивно синий цвет.

Методика выполнения реакции. На предметное или часовое стекло нанести каплю раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, прибавить каплю 0,3 M раствора HNO_3 и каплю раствора дифенилкарбазида.

Опыт 6. Восстановление Hg_2^{2+} до металлической ртути хлоридом олова (II). Катионы ртути (I) при реакциях с восстановителями дают металлическую ртуть.

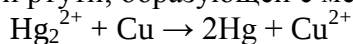
Так, при реакции Hg_2^{2+} с хлоридом олова (II) выделяющийся вначале белый осадок каломели Hg_2Cl_2 постепенно чернеет вследствие образования тонкодисперсной металлической ртути при восстановлении Hg_2^{2+} оловом (II):



Мешают катионы ртути (II) Hg^{2+} , также восстанавливающиеся до металлической ртути.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 1-2 капли раствора нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют 1-2 капли раствора хлорида олова (II). Выпадает белый осадок каломели, постепенно чернеющий за счет выделения металлической ртути.

Опыт 7. Восстановление Hg_2^{2+} металлической медью. Катионы Hg_2^{2+} восстанавливаются металлической медью до металлической ртути, образующей с медью амальгаму меди:



Мешают катионы ртути (II) Hg^{2+} , также восстанавливающиеся до металлической ртути. При нагревании ртуть улетучивается (отличие от аналогичной реакции с солями серебра).

Методика выполнения реакции. На свежеччищенную (промытую раствором аммиака и затем дистиллированной водой или протертую наждаком) медную поверхность наносят каплю раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Через некоторое время на поверхности образуется серое пятно амальгамы меди, которое после протирания поверхности мягкой тканью или сухой фильтровальной бумагой становится блестящим.

Анализ смеси катионов II группы

1. Осаждение катионов второй группы. Проверка полноты осаждения.

Анализируемую смесь (нитраты катионов II группы) растворить в дистиллированной воде. В центрифужную пробирку отобрать 20-25 капель полученного раствора и прибавить равный объем 2 M раствора HCl . Перемешать, отцентрифугировать и проверить полноту осаждения хлоридов.

Для этого по стенке пробирки к прозрачному центрифугату добавить 1 каплю 2 М раствора HCl. Добиться полноту осаждения. Отделить осадок от раствора. Центрифугат отбросить. Осадок хлоридов анализировать на присутствие катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

2. Открытие и удаление катиона Pb^{2+} .

Осадок промыть дистиллированной водой, подкисленной несколькими каплями 2 М раствора HCl, затем прибавить из промывалки 20-25 капель горячей дистиллированной воды, перемешать, отцентрифугировать. Центрифугат перенести в отдельную пробирку и исследовать его на присутствие ионов Pb^{2+} , прибавив к отдельным порциям центрифугата 2-3 капли раствора K_2CrO_4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии ацетата натрия CH_3COONa выпадает желтый кристаллический осадок хромата свинца PbCrO_4 , растворимый в щелочах и нерастворимый в уксусной кислоте) и KI. Образование желтого осадка PbCrO_4 и золотистых кристаллов PbI_2 (растворимый в избытке иодида калия) показывает присутствие ионов Pb^{2+} . Если катион Pb^{2+} обнаружен, следует удалить PbCl_2 из осадка хлоридов. Растворимость хлорида а в воде увеличивается с ростом температуры, поэтому при нагревании хлорид свинца переходит в раствор, а в осадке остаются хлориды серебра и ртути. Для этого осадок, полученный в п.1, несколько раз промыть горячей дистиллированной водой до полного растворения PbCl_2 , т.е. до отрицательной реакции на катион Pb^{2+} в центрифугате. Эту операцию при необходимости повторяют.

3. Открытие катиона Hg_2^{2+} и отделение катиона Ag^+ .

К отмытому от PbCl_2 осадку хлоридов при перемешивании прибавить 5-6 капель концентрированного раствора NH_4OH . Почернение осадка указывает на присутствие ионов Hg_2^{2+} . Осадок отцентрифугировать. В центрифугате открыть ион Ag^+ .

4. Открытие катиона Ag^+ .

Повторяют обработку осадка хлоридов серебра и ртути дистиллированной водой при нагревании для полного удаления следов оставшегося хлорида свинца, в чем убеждаются реакцией с дихроматом калия (в пробе раствора не должен образовываться хромат свинца). Затем отделяют и открывают катионы серебра. Центрифугат разделить на две части. К одной части прибавить при перемешивании 2 М раствор HNO_3 , до кислой реакции, к другой – 1-2 капли раствора KI. Если катион Ag^+ присутствует, в первой пробе образуется белый осадок AgCl , во второй – светло-желтый осадок AgI .

Выполнение анализа

Студент получает у преподавателя сухую соль или раствор и задание: установить присутствие в нем катионов II групп. После перевода сухой соли в раствор и выполнения анализа студент сообщает результаты преподавателю. Если результат правильный - студент оформляет отчет.

Анализ смеси катионов

Смесь может содержать следующие катионы:

II группы - Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+}

Анализ следует провести как «сухим», там и «мокрым» способами по определенному плану и отразить в отчете всю последовательность операций.

1. Внешний вид вещества (описание физических свойств)

1.1. Цвет: _____

1.2. Форма кристаллов, их однородность (рассмотреть под микроскопом): _____

1.3. Запах: _____

Предполагаемый состав по внешнему виду: _____

2. Предварительные испытания

2.1. Цвет пламени горелки при внесении в него образца соли: _____

2.2. Действие кислот и щелочей (указать цвет и запах выделяющихся продуктов).

Смесь следует поместить в фарфоровую чашку, а после прибавления кислоты или щелочи накрыть стеклянной воронкой. Эффект наблюдать через воронку.

2.2.1. Действие кислот:

а) 2н. HCl: _____

2.2.2. Действие аммиака (2М NH₄OH): _____

Предполагаемый состав на основании результатов предварительных испытаний:

3. Растворимость в воде, если вещество в сухом виде
(при комнатной температуре или нагревании)

В склянку поместить ≈0,15 г вещества (специальной мерной ложкой) и медленно вращательными движениями произвести растворение, прибавляя 3 раза воду по 2 мл.

3.1. Полная, частичная или практически не растворяется _____

3.2. Цвет водного раствора, прозрачный или мутноватый: _____

3.3. Цвет нерастворимой части: _____

4. Дробные обнаружения катионов
(с кратким описанием операции)

4.1. Катион Ag⁺ _____

4.2. Катион Pb²⁺ _____

4.3. Катион Hg₂²⁺ _____

Обнаружение или подтверждение присутствия катионов в растворе

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Вывод	Уравнение реакции
II	Pb ²⁺	раствор с осадком нагреть				
		KI	в пробирке			
		K ₂ CrO ₄				
		K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COOH				
	Ag ⁺	K ₂ CrO ₄				
		формальдегид HCHO				
		K ₄ [Fe(CN) ₆]				
		(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄				
		K ₃ [Fe(CN) ₆]				
	Hg ₂ ²⁺	NaOH, KOH без избытка				
		NH ₄ OH				
		K ₄ [Fe(CN) ₆]				
		K ₃ [Fe(CN) ₆]				
		K ₂ CrO ₄				

Итоговый вывод работы:

Катионы: _____

Занятие №5

Тема занятия: «Кислотно-основная классификация катионов и анионов. Качественный анализ катионов III группы»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: рассмотреть качественные реакции катионов третьей группы по кислотно-основной классификации. Разобрать действие групповых реактивов, специфических реакций и анализ смеси катионов третьей группы.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и допуск к лабораторной работе.
2. Контрольный тест №3.

3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента - лабораторной работы №5: «Аналитические реакции катионов III группы по кислотно-основной классификации» и самостоятельной работы по анализу смеси катионов III группы.
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решение задач.

Количество часов: 5ч.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА N5.

Тема: «**Аналитические реакции катионов III группы по кислотно-основной классификации**»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить качественные реакции катионов третьей группы катионов по кислотно-основной классификации. Научиться проводить качественные реакции полумикрометодом. Разобрать анализ смеси катионов третьей аналитической группы в растворе.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Выполнить качественные реакции на катионы кальция, стронция и бария.
2. Определить цвет пламени горелки катионов третьей группы.
3. Разобрать анализ смеси катионов третьей группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Какие катионы входят в состав третьей аналитической группы.
2. Характерные реакции на катионы третьей группы.
3. Общую характеристику катионов третьей аналитической группы (состав, общие свойства катионов и их соединений).
4. Специфические реакции катионов третьей группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
4. Выполнить реакции и делать выводы по ним.
5. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. 0,5М растворы солей кальция, бария и стронция.
2. 2М растворы HCl и H₂SO₄.
3. 0,5М растворы K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇, Na₂CO₃, Na₂HPO₄, K₄[Fe(CN)₆], K₃[Fe(CN)₆], NaF, (NH₄)₂C₂O₄.
4. насыщенный раствор CaSO₄.
5. 2н. растворы КОН или NaOH и NH₄OH.
6. Газовая горелка или спиртовка.
7. Химические стаканы и пробирки.
8. Капельные пипетки, предметные и часовые стекла.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.
2. Частные реакции катионов третьей аналитической группы.
3. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов III группы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие электролиты являются сильными и слабыми?
2. Что такое растворы, гидраты и сольваты?
3. Теория электролитической диссоциации, в чем ее суть?
4. Что такое константа диссоциации?
5. Классификация растворов.
6. Способы выражения концентрации растворов.
7. В чем суть теории Дебая-Хюккеля?
8. Что такое ионная сила раствора и как она рассчитывается?
9. Принцип Ле-Шателье.
10. Что такое состояние химического равновесия, и от каких факторов оно зависит?
11. Чем отличаются концентрационная и термодинамическая константы равновесия?
12. Как звучит и выражается закон действующих масс?
13. Что такое активность ионов?
14. Как рассчитывается ионная сила раствора и от чего она зависит?
15. Перечислите основные этапы хода анализа смеси катионов I- III групп?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 60-74с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 96-116 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 47-55 с.

ТРЕТЬЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Общая характеристика катионов III аналитической группы

К третьей аналитической группе относят катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Они соответствуют элементам главной подгруппы II группы периодической системы Д.И.Менделеева. Это катионы s-элементов. Они имеют устойчивую 8-электронную формулу внешнего энергетического уровня s_2p_6 . Поэтому степень окисления этих катионов постоянна, и они не вступают в окислительно-восстановительные реакции.

С анионами сильных кислот, кроме H_2SO_4 , катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} дают растворимые соли. Сульфаты, карбонаты, фосфаты, хроматы и оксалаты этих катионов труднорастворимы в воде, причем растворимость соединений уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона (от Ca^{2+} к Ba^{2+}).

Групповой реактив H_2SO_4 осаждает катионы III группы в виде сульфатов, нерастворимых в кислотах и щелочах. Поскольку растворимость $CaSO_4$ достаточно большая, осадить катион Ca^{2+} разбавленным раствором H_2SO_4 практически полностью не удастся. Для достижения полноты осаждения его проводят в присутствии этанола, понижающего растворимость $CaSO_4$.

Гидроксиды катионов III группы проявляют основные свойства, усиливающие с возрастанием ионного радиуса. В этом же направлении повышается и растворимость гидроксидов: $P_{Ca(OH)_2} < P_{Sr(OH)_2} < P_{Ba(OH)_2}$.

Катионы III группы бесцветны, окраска их соединений определяется только окраской аниона. Соли этих катионов, образованные сильными кислотами, не гидролизуются. Реакции комплексообразования с неорганическими реагентами для катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} малохарактерны. При взаимодействии с некоторыми органическими реагентами образуются

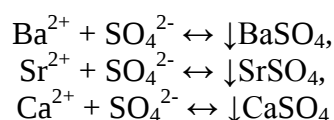
прочные растворимые внутрикомплексные соединения. Для катионов III группы характерны реакции окрашивания пламени.

Реакции катионов III аналитической группы

Реактив	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
H ₂ SO ₄ и растворимые сульфаты	↓BaSO ₄ белый	↓SrSO ₄ белый	↓CaSO ₄ * белый (игольчатые кристаллы)
CaSO ₄ (насыщ. р-р)	↓BaSO ₄ белый (выпадает сразу)	↓SrSO ₄ белый (муть); t	-
NaOH, KOH	↓Ba(OH) ₂ белый	↓Sr(OH) ₂ белый	↓Ca(OH) ₂ белый
	Осадки выпадают из концентрированных растворов.		
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ (NH ₄) ₂ CO ₃	↓BaCO ₃ белый	↓SrCO ₃ белый	↓CaCO ₃ белый
Na ₂ HPO ₄	Белые осадки гидрофосфатов (pH ≈ 5-6) и средних фосфатов (pH ≥ 7)		
pH ≈ 5-6, pH ≥ 7	BaHPO ₄ Ba ₃ (PO ₄) ₂	SrHPO ₄ Sr ₃ (PO ₄) ₂	CaHPO ₄ Ca ₃ (PO ₄) ₂
K ₂ CrO ₄	↓BaCrO ₄ желтый	↓SrCrO ₄ желтый	-
K ₂ Cr ₂ O ₇ (ацетатный буферный р-р)	↓BaCrO ₄ желтый	-	-
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	↓BaC ₂ O ₄ белый	↓SrC ₂ O ₄ белый	↓CaC ₂ O ₄ белый
K ₄ [Fe(CN) ₆]	↓K ₂ Ba[Fe(CN) ₆] белый	-	↓K ₂ Ca[Fe(CN) ₆] белый
NaF, NH ₄ F	↓BaF ₂ белый	↓SrF ₂ белый	↓CaF ₂ белый
Na ₂ C ₆ O ₆	↓BaC ₆ O ₆ красно-бурый	↓SrC ₆ O ₆ красно-бурый	↓CaC ₆ O ₆ фиолетовый
Цвет пламени горелки	Желто-зеленый (салатный)	Карминово-красный	Кирпично-красный
* Осадок CaSO ₄ выпадает из достаточно концентрированных растворов или в присутствии этанола.			

Действие группового реактива на катионы III группы

Серная кислота и растворимые сульфаты с катионами Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ образуют осадки сульфатов белого цвета:



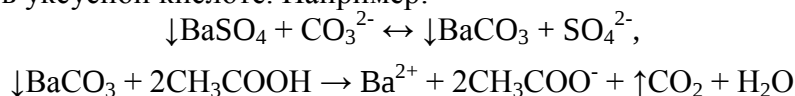
Ввиду сравнительно большой растворимости CaSO₄ ион Ca²⁺ разбавленным раствором H₂SO₄ полностью осадить нельзя. Его осаждают при действии концентрированного или спиртового раствора H₂SO₄.

Методика выполнения реакции. В три пробирки поместить по 2-3 капли растворов BaCl₂, SrCl₂, CaCl₂, прибавить в каждую пробирку 1-2 капли 1M раствора H₂SO₄, перемешать. Убедиться, что осадок CaSO₄ не выпал. Прибавить в пробирку с раствором CaCl₂ 2 капли этанола,

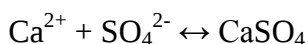
перемешать, наблюдать осаждение CaSO_4 . Получить осадок CaSO_4 , прибавив к 2-3 каплям раствора CaCl_2 1-2 капли концентрированного раствора H_2SO_4 . Осадки BaSO_4 и SrSO_4 разделить на две части, осадок CaSO_4 – на три части. Исследовать растворимость сульфатов в кислотах, щелочах и растворимость CaSO_4 в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании.

Условие проведения реакции. Осаждение сульфатов 1 М раствором H_2SO_4 проводят в присутствии этанола.

Сульфаты катионов третьей группы нерастворимы в кислотах и щелочах. Поэтому для получения в растворе свободных ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} сульфаты переводят в карбонаты, а последние растворяют в уксусной кислоте. Например:



Однако CaSO_4 , в отличие от SrSO_4 , растворим в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вследствие образования растворимого комплекса CaSO_4 :



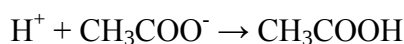
Эту реакцию используют для разделения катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Методика выполнения реакции. В пробирку поместить по 2-3 капли растворов BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , прибавить в каждую 5 капель этанола и 9-10 капель 1 М раствора H_2SO_4 , перемешать. Осадок отцентрифугировать и промыть дистиллированной водой. К промытому осадку сульфатов прибавить 2 мл 5 М раствора K_2CO_3 , взмутить осадок и перенести смесь в фарфоровую чашечку. Кипятить 4-5 мин, после охлаждения добавить 1-2 мл дистиллированной воды, перемешать, дать отстояться и слить прозрачный слой жидкости, содержащий ион SO_4^{2-} . Осадок вновь обработать раствором K_2CO_3 , повторив все операции и заменив сливание раствора сульфата центрифугированием. Осадок промыть дистиллированной водой 2-3 раза до полного удаления ионов SO_4^{2-} и растворить, добавляя по каплям и при перемешивании 2 М раствор CH_3COOH .

Реакции иона бария

Опыт 1. Реакция с хроматом и дихроматом калия K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Хромат и дихромат калия с ионами Ba^{2+} образуют желтый кристаллический осадок BaCrO_4 .

Осадок BaCrO_4 не растворяется в CH_3COOH , но растворяется в сильных кислотах HNO_3 , HCl . Осаждение ионов Ba^{2+} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не идет до конца вследствие частичного растворения BaCrO_4 в сильной кислоте, которая образуется в результате реакции. При добавлении CH_3COONa сильная кислота замещается на слабую CH_3COOH , в которой BaCrO_4 не растворяется



При этом образуется буферная смесь ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) с $\text{pH} = 4\div 5$, обеспечивающая полноту осаждения BaCrO_4 . В отличие от BaCrO_4 ($\text{PP}_{\text{BaCrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$) осадок SrCrO_4 ($\text{PP}_{\text{SrCrO}_4} = 3,6 \cdot 10^{-5}$) растворяется в CH_3COOH , поэтому не может быть осажден при данном значении pH. Осадок CaCrO_4 ($\text{PP}_{\text{CaCrO}_4} = 7,1 \cdot 10^{-4}$), являясь наиболее растворимым, также не осаждается при данных условиях. Следовательно, эта реакция может быть использована как для обнаружения иона Ba^{2+} в присутствии Ca^{2+} и Sr^{2+} , так и для отделения иона Ba^{2+} от этих ионов.

Методика выполнения реакции. К 2-3 каплям BaCl_2 прибавить 1-2 капли раствора K_2CrO_4 . Полученный осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в HCl или HNO_3 и в CH_3COOH , прибавив к осадку по 3-4 капли 2 М раствора кислоты. В другую пробирку поместить 2-3 капли раствора BaCl_2 , прибавить 4-5 капель раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 2-3 капли раствора CH_3COONa .

Условия проведения реакции – слабокислая среда при наличии ацетатного буферного раствора. Реакции мешает присутствие катионов Pb^{2+} .

Опыт 2. Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (фармакопейная).

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с ионами Ba^{2+} белый кристаллический осадок BaC_2O_4 .

Осадок растворяется в сильных кислотах HCl , HNO_3 и в слабой кислоте CH_3COOH при нагревании:



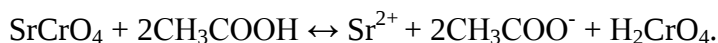
Методика выполнения реакции. К 2-3 каплям BaCl_2 прибавить 1-2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученный осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в сильной кислоте HCl и в слабой кислоте CH_3COOH при нагревании.

Опыт 3. Реакция окрашивания пламени газовой горелки (фармакопейная). Соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый (салатный) цвет.

Реакции иона стронция

Опыт 1. Реакция с хроматом калия K_2CrO_4

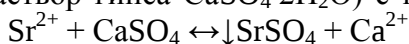
Хромат калия образует с катионом Sr^{2+} желтый кристаллический осадок SrCrO_4 , растворимый как в сильных кислотах HCl и HNO_3 , так и в уксусной кислоте:



Методика выполнения реакции. В пробирку поместить 2-3 капли раствора SrCl_2 и прибавить 1-2 капли раствора K_2CrO_4 . Осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в HCl и в CH_3COOH . В другую пробирку поместить 2-3 капли раствора SrCl_2 , прибавить 1-2 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 1-2 капли раствора CH_3COONa , перемешать.

Опыт 2. Реакция с гипсовой водой (фармакопейная).

Гипсовая вода (насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с катионами Sr^{2+} образует осадок (муть) SrSO_4 :



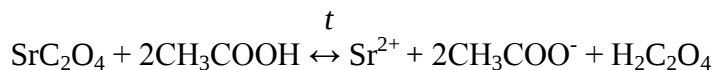
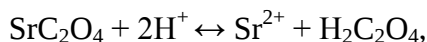
Получение мути SrSO_4 объясняется малой концентрацией ионов SO_4^{2-} в гипсовой воде за счет незначительной растворимости CaSO_4 .

Методика выполнения реакции. К 2-3 каплям SrCl_2 прибавить 3-4 капли гипсовой воды, нагреть при перемешивании до появления белой мути.

Условия проведения реакции – в отсутствие ионов Ba^{2+} . Ионы Ba^{2+} с гипсовой водой дают осадок BaSO_4 , который образуется лучше, чем SrSO_4 ($\text{ПП}_{\text{BaSO}_4} < \text{ПП}_{\text{SrSO}_4}$).

Опыт 3. Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (фармакопейная).

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает Sr^{2+} в виде белого кристаллического осадка SrC_2O_4 , растворимого в сильных кислотах HCl и HNO_3 и в концентрированной CH_3COOH при нагревании:



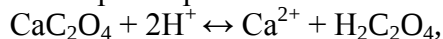
Методика выполнения реакции. К 2-3 каплям раствора SrCl_2 прибавить 1-2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в HCl и CH_3COOH при нагревании.

Опыт 4. Реакция окрашивания пламени газовой горелки (фармакопейная). Соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

Реакции иона кальция

Опыт 1. Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (фармакопейная).

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и другие растворимые соли щавелевой кислоты образуют с катионом Ca^{2+} белый кристаллический осадок CaC_2O_4 , растворимый в сильных кислотах HCl и HNO_3 и в концентрированной CH_3COOH при нагревании:



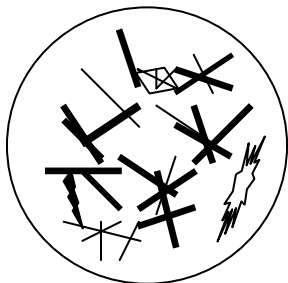
но не растворяется в CH_3COOH .

Методика выполнения реакции. К 2-3 каплям раствора CaCl_2 прибавить 1-2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в HCl и CH_3COOH .

Условия проведения реакции – в нейтральной или слабокислой среде в отсутствие катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Опыт 2. Реакция с сульфат-ионами (микрорископическая реакция).

Разбавленная H_2SO_4 и растворимые сульфаты с катионами Ca^{2+} образуют игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Методика выполнения реакции.

На предметное стекло нанести каплю раствора CaCl_2 , каплю 1 М раствора H_2SO_4 , слегка упарить до появления каемки по краям капли. Образовавшиеся кристаллы рассмотреть под микроскопом.

Опыт 3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Катионы Ca^{2+} образуют с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при нагревании раствора до кипячения в присутствии катионов аммония белый кристаллический осадок смешанного гексацианоферрата (II) аммония и кальция $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Осадок нерастворим в уксусной кислоте.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли насыщенного водного раствора CaCl_2 , 2-3 капли раствора аммиака. Нагревают раствор до кипения и прибавляют 5-6 капель свежеприготовленного насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок.

Условия проведения реакции. Открываемый минимум равен 25 мкг, предельное разбавление $2 \cdot 10^3$ мл/г. Мешают катионы бария и другие катионы, образующие осадки фероцианидов.

Опыт 4. Реакция окрашивания пламени газовой горелки (фармакопейная). Соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

Анализ смеси катионов III группы

1. Открытие и удаление катиона Ba^{2+} .

Анализируемую смесь катионов (нитраты и хлориды катионов III группы) растворить в дистиллированной воде. В пробирку отобрать 2 капли полученного раствора и прибавить равные объемы растворов CH_3COONa и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, размешать. Образование желтого кристаллического осадка указывает на присутствие катиона Ba^{2+} .

Так как ион Ba^{2+} мешает открытию катиона Ca^{2+} и Sr^{2+} , его надо удалить. Для этого в центрифужную пробирку поместить 20-25 капель анализируемого раствора, прибавить по каплям раствор CH_3COONa до $\text{pH} = 4 \div 5$ и 20-25 капель раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Перемешать, отцентрифугировать и проверить полноту осаждения катионов Ba^{2+} , добавив к центрифугату каплю раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Добившись полноты осаждения, осадок отделить от раствора центрифугированием и отбросить. В центрифугате открывать катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} .

2. Осаждение катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Центрифугат после удаления катионов Ba^{2+} содержит избыток $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов и окрашен в оранжевый цвет, что затрудняет обнаружение катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} . Катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} осадить из этого раствора, прибавляя 5 М раствор K_2CO_3 до щелочной реакции ($\text{pH} = 10$), при нагревании. Образовавшийся осадок отцентрифугировать, промыть дистиллированной водой. Промывные воды отбросить. Осадок растворить, прибавляя 2 М раствор CH_3COOH по каплям при перемешивании.

3. Открытие и удаление Sr^{2+} .

В пробирку поместить 2-3 капли уксуснокислого раствора, полученного в п.2, прибавить 3-4 капли гипсовой воды и нагреть на водяной бане в течение 8-10 мин. Появление белой мути указывает на присутствие катионов Sr^{2+} . Провести проверочную реакцию с родизонатом натрия.

Если катион Sr^{2+} обнаружен, его необходимо удалить. Для этого оставшийся уксуснокислый раствор поместить в центрифужную пробирку, прибавить избыток насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нагревать 10 мин. Выпавший осадок SrSO_4 отцентрифугировать и отбросить. В центрифугате открывать катион Ca^{2+} .

4. Открытие катиона Ca^{2+} .

В пробирку поместить 3-4 капли центрифугата, полученного в п.3, прибавить 4-5 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагреть. Образование белого кристаллического осадка указывает на присутствие катионов Ca^{2+} . Для подтверждения этого вывода проделать проверочную микрокристаллоскопическую реакцию на ион Ca^{2+} .

Выполнение анализа

Студент получает у преподавателя сухую соль или раствор и задание: установить присутствие в нем катионов III групп. После перевода сухой соли в раствор и выполнения анализа студент сообщает результаты преподавателю. Если результат правильный - студент оформляет отчет.

Анализ смеси катионов

Смесь может содержать следующие катионы:

III группы - Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

Анализ следует провести как «сухим», так и «мокрым» способами по определенному плану и отразить в отчете всю последовательность операций.

1. Внешний вид вещества (описание физических свойств)

1.1. Цвет: _____

1.2. Форма кристаллов, их однородность (рассмотреть под микроскопом): _____

1.3. Запах: _____

Предполагаемый состав по внешнему виду: _____

2. Предварительные испытания

2.1. Цвет пламени горелки при внесении в него образца соли: _____

2.2. Действие кислот (указать цвет и запах выделяющихся продуктов).

Смесь следует поместить в фарфоровую чашку, а после прибавления кислоты или щелочи накрыть стеклянной воронкой. Эффект наблюдать через воронку.

2.2.1. Действие кислот:

а) 2н. H_2SO_4 : _____

3. Дробные обнаружения катионов

(с кратким описанием операции)

3.1. Катион Ba^{2+} _____

3.2. Катион Sr^{2+} _____

3.3. Катион Ca^{2+} _____

4. Растворимость в воде, если вещество в сухом виде

(при комнатной температуре или нагревании)

В склянку поместить $\approx 0,15$ г вещества (специальной мерной ложкой) и медленно вращательными движениями произвести растворение, прибавляя 3 раза воду по 2 мл.

4.1. Полная, частичная или практически не растворяется _____

4.2. Цвет водного раствора, прозрачный или мутноватый: _____

4.3. Цвет нерастворимой части: _____

Обнаружение или подтверждение присутствия катионов в растворе

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Вывод	Уравнение реакции
III	Ba^{2+}	$K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa, t$	в пробирке			
		K_2CrO_4				
		$K_4[Fe(CN)_6]$				
	Sr^{2+}	$CaSO_4$, насыщ., t				
		K_2CrO_4				
		$(NH_4)_2C_2O_4$				
	Ca^{2+}	H_2SO_4				
		$K_4[Fe(CN)_6]$				
		$(NH_4)_2C_2O_4$				

Итоговый вывод работы:

Катионы: _____

Занятие №6

Тема занятия: «Анализ смеси катионов I - III групп»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: научиться анализировать смесь катионов при совместном присутствии дробным и систематическим методами.

План занятия:

1. Модульная контрольная №1.
2. Объяснение преподавателем темы занятия, техники выполнения экспериментальной контрольной задачи и оформления лабораторного журнала.
3. Выполнение эксперимента – контрольной задачи №1: «Анализ смеси катионов I-III групп».
4. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
5. Проверка результатов, составление и защита отчетов.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

Количество часов: 5ч.

КОНТРОЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ ЗАДАЧА №1. «АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I - III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться выполнять анализ смеси катионов I-III групп при совместном присутствии дробным и систематическим методами.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Описать внешний вид контрольной экспериментальной задачи.
2. Выполнить предварительные испытания.
3. Выполнить дробное обнаружение определенных катионов.
4. Разделить друг от друга катионы I, II и III групп с использованием групповых реагентов.
5. Выполнить разделение и обнаружение внутри каждой группы катионов.

6. Составить отчет о выполнении анализа.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Качественные реакции катионов I, II и III групп.
2. Владеть дробным и систематическим методами анализа.
3. Последовательность анализа смеси катионов I- III групп.
4. Характерные реакции катионов I- III групп.
5. Цвета пламени горелки катионов I- III групп.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Разбираться в алгоритме и схеме анализа катионов I- III групп.
2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
4. Выполнить реакции и делать выводы по ним.
5. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

Все реактивы необходимые к лабораторным работам №3-5.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.
2. Частные реакции катионов первой, второй и третьей аналитических групп.
3. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов I, II и III групп.
4. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов I-III групп.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какое свойство гидроксидов катионов IV группы позволило выделить их в отдельную аналитическую группу?
2. Для каких катионов IV группы характерны окислительно-восстановительные реакции?
3. Какие анионы образуются при окислении Cr^{3+} в щелочной и кислой средах?
4. Каким способом можно выделить $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ из раствора алюмината и станната?
5. С помощью какого реактива можно отделить катион Zn^{2+} от остальных катионов IV группы?
6. Почему перед проведением проверочных реакций на ион хрома с бензидином необходимо нагреть раствор, обработанный щелочью и пероксидом водорода, до прекращения выделения кислорода?
7. О чем свидетельствует отсутствие окраски раствора смеси катионов IV группы?
8. В какой среде открывают ион цинка действием дитизона?
9. Почему при обнаружении цинка действием $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ прибавляют очень разбавленный раствор CoCl_2 ?
10. С какой целью при обнаружении Al^{3+} ализарином капельным способом прибавляют $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 372-384с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 30-36 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 231-244 с.

6. А.Г.Воскресенский, И.С.Солодкин. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 40-55с.

Анализ смеси катионов I, II и III групп

1. Осаждение катионов II группы.

Анализируемая смесь (нитраты катионов I, II и III аналитических групп) растворить в дистиллированной воде. В центрифужную пробирку поместить 20-25 капель исследуемого раствора, прибавить 2 М раствор HCl до полного осаждения катионов II группы, отцентрифугировать. Центрифугат отделить от осадка. В осадке – хлориды катионов II группы, в центрифугате – катионы I и III групп (возможно присутствие катиона Pb^{2+}).

2. Обнаружение катионов II группы.

Осадок хлоридов катионов II группы промыть дистиллированной водой, подкисленной несколькими каплями 2 М раствора HCl, и проанализировать на присутствие катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} (см. ход анализа смеси катионов II группы).

3. Осаждение катионов III группы.

К центрифугату, полученному в п. 1, прибавить 1 мл этанола и по каплям 1 М раствор H_2SO_4 до полного осаждения сульфатов (проверить полноту осаждения). Отцентрифугировать и отделить осадок от раствора. В осадке сульфаты катионов III группы - $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ и $PbSO_4$, если катион Pb^{2+} открыт при анализе II группы. В центрифугате – катионы I группы.

4. Обнаружение катионов III группы.

Осадок сульфатов промыть холодной водой, подкисленной несколькими каплями 1 М раствора H_2SO_4 . Для удаления $PbSO_4$ осадок обработать 8-10 каплями 4 М раствора щелочи при перемешивании и нагревании в течение 10 мин на водяной бане. Отделить осадок от раствора центрифугированием, центрифугат отбросить. Осадок сульфатов катионов III группы перевести в карбонаты. Для этого полученный осадок сульфатов перенести в фарфоровую чашку, добавить 1-2 мл 5 М раствора K_2CO_3 , перемешать, нагревая 3-4 мин, слить раствор с осадка, добавить новую порцию раствора K_2CO_3 , повторить операцию. Обработку раствором K_2CO_3 провести 3-4 раза, после чего осадок с раствором перенести в центрифужную пробирку, отцентрифугировать, центрифугат отбросить. Осадок промыть дистиллированной водой и растворить в 2 М растворе CH_3COOH . Если полученный осадок карбонатов при действии 2 М раствора CH_3COOH полностью растворяется, отцентрифугировать его, отделить от уксуснокислого раствора и повторить обработку осадка раствором K_2CO_3 . Все фракции уксуснокислого раствора соединить и проанализировать на присутствие катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} (см анализ катионов III группы).

5. Обнаружение катионов I группы.

Катионы I группы NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ открывать в центрифугате, полученном в п. 3 (см ход анализа катионов I группы).

Выполнение анализа

Студент получает у преподавателя сухую соль или раствор и задание: установить присутствие в нем трех катионов I – III групп. После перевода сухой соли в раствор и выполнения анализа студент сообщает результаты преподавателю. Если результат правильный - студент оформляет отчет.

Анализ смеси катионов

Смесь может содержать следующие катионы:

I группы - NH_4^+ , K^+

II группы - Pb^{2+} , Ag^+

III группы - Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

Анализ следует провести как «сухим», там и «мокрым» способами по определенному плану и отразить в отчете всю последовательность операций.

1. Внешний вид вещества (описание физических свойств)

- 1.1. Цвет: _____
1.2. Форма кристаллов, их однородность (рассмотреть под микроскопом): _____
1.3. Запах: _____

Предполагаемый состав по внешнему виду: _____

2. Предварительные испытания

- 2.1. Цвет пламени горелки при внесении в него образца соли: _____
2.2. Действие кислот и щелочей (указать цвет и запах выделяющихся продуктов).
Смесь следует поместить в фарфоровую чашку, а после прибавления кислоты или щелочи накрыть стеклянной воронкой. Эффект наблюдать через воронку.
2.2.1. Действие кислот:
а) 2н. HCl: _____
б) 2н. H₂SO₄: _____

2.2.2. Действие щелочи (20% или 4М NaOH): _____

Предполагаемый состав на основании результатов предварительных испытаний:

3. Дробные обнаружения катионов (с кратким описанием операции)

- 3.1. Катион NH₄⁺ (в газовой камере с NaOH): _____
3.2. Катион Pb²⁺ (действием 4М NaOH) _____
Если данные катионы обнаружены, то их необходимо удалить.

4. Растворимость в воде, если вещество в сухом виде (при комнатной температуре или нагревании)

В склянку поместить ≈0,15 г вещества (специальной мерной ложкой) и медленно вращательными движениями произвести растворение, прибавляя 3 раза воду по 2 мл.

- 4.1. Полная
4.2. Частичная
4.3. Практически не растворяется
4.4. Цвет водного раствора, прозрачный или мутноватый: _____
4.5. Цвет нерастворимой части: _____

Анализ раствора на присутствие катионов

«+» - осадок; «-» - осадок растворился; «-» - нет осадка

№	Цель поиска	Реагенты	Эффект	Вывод	Что выполнить далее
1.	катионы II гр.	HCl + этанол, дать постоять	+	есть Pb ²⁺	раствор с осадком сохранить, подтвердить присутствие Pb ²⁺
			-	нет Pb ²⁺	выяснить присутствие кат. I и III гр.
2.	катионы III гр.	H ₂ SO ₄ + этанол	+	есть кат. III гр.	провести обнаружение кат. III гр.
			-	нет кат. III гр.	выяснить присутствие кат. I гр.

Обнаружение или подтверждение присутствия катионов в растворе

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Вывод	Уравнение реакции
I	NH_4^+	NaOH				
		Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$				
		$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$				
	K^+	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$				
		$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$				
		$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$				
II	Pb^{2+}	раствор с осадком нагреть				
		KI				
		K_2CrO_4				
	Ag^+	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$				
		K_2CrO_4				
		формальдегид HCHO				
III	Ba^{2+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}, t$				
		K_2CrO_4				
		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$				
	Sr^{2+}	CaSO_4 , насыщ., t				
		K_2CrO_4				
		$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$				
	Ca^{2+}	H_2SO_4				
		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$				
		$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$				

Итоговый вывод работы:

Катионы: _____

Занятие №7

Тема занятия: «Кислотно-основная классификация катионов и анионов. Качественный анализ катионов IV группы»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: рассмотреть качественные реакции катионов четвертой группы по кислотно-основной классификации. Разобрать действие группового реагента и специфических реакций. Владеть дробным и систематическим методами анализа смеси катионов четвертой группы.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №4.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №6: «Аналитические реакции катионов IV группы по кислотно-основной классификации» и самостоятельной работы по анализу смеси катионов IV группы.
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. На основании лекционного материала решение расчетных задач.

Количество часов: 5ч.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6.

Тема: «Аналитические реакции катионов IV группы по кислотно-основной классификации»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить качественные реакции катионов четвертой группы катионов по кислотно-основной классификации. Разобрать анализ смеси катионов четвертой аналитической группы в растворе.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Выполнить качественные реакции на катионы четвертой группы.
2. Определить цвет пламени горелки катионов четвертой группы.
3. Разобрать анализ смеси катионов четвертой группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Катионы входящие в состав четвертой группы.
2. Общую характеристику катионов четвертой аналитической группы (состав, общие свойства катионов и их соединений).
3. Действие группового реагента.
4. Специфические реакции катионов четвертой группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Владеть теоретическим материалом.
 2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
 3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
 4. Выполнить реакции и делать выводы по ним.
 5. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.
- Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. 0,5М растворы солей алюминия, цинка, хрома и олова (II) и (IV).
2. 2М растворы HCl и H₂SO₄.
3. 0,5М растворы Na₂CO₃, Na₂HPO₄, K₄[Fe(CN)₆], KMnO₄, HgCl₂, K₃[Fe(CN)₆], H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈, Co(NO₃)₂, H₂S или Na₂S.
4. Раствор нитрата висмута (III).
5. 2н. растворы КОН или NaOH и NH₄OH.
6. Растворы: 0,1% раствор дитизона четыреххлористом углероде или хлороформе, дифенилкарбазида, ализарина в 50% этиловом спирте и алюминона, амиловый спирт, диэтиловый эфир или их смесь.
7. Газовая горелка или спиртовка.
8. Химические стаканы и пробирки.
9. Капельные пипетки, предметные и часовые стекла.
10. Железные опилки или стружка.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.
2. Частные реакции катионов четвертой аналитической группы.
3. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов IV группы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какой реактив является групповым на пятую аналитическую группу катионов? Приведите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
2. Какими свойствами обладают гидроксиды катионов пятой группы?
3. Почему при разделении катионов четвертой и пятой групп помимо избытка щелочи рекомендуется прибавить пероксид водорода?
4. На чем основано отделение катиона магния от остальных катионов пятой группы?
5. Какое свойство солей Sb(III) и Sb(V) положено в основу их обнаружения?
6. Какие катионы пятой группы можно обнаружить с помощью окислительно-восстановительных реакций?
7. При действии щелочей на смесь катионов пятой группы выпал белый осадок. Какие катионы отсутствуют в исследуемом растворе?
8. Какую роль играет пероксид водорода при растворении осадка MnO(OH)₂ в разбавленных кислотах?
9. Какова роль нитрата серебра при окислении Mn²⁺ пероксодисульфатом аммония (NH₄)₂S₂O₈?
10. Какой ион образуется при окислении Mn²⁺ сильными окислителями в кислой среде? Какова его окраска?
11. Как можно разделить смесь Fe²⁺, Mn²⁺ и Mg²⁺?
12. Какие катионы пятой группы можно обнаружить дробным методом?
13. С помощью какого вещества можно разделить основные соли Bi(III) и Sb(III)?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 384-401с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 55-62 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 240-259 с.
6. Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 55-67с.

ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Общая характеристика катионов IV аналитической группы

К четвертой группе относят катионы Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства. Групповым реактивом являются щелочи KOH, NaOH. Гидроксиды катионов IV группы растворяются в избытке щелочи и переходят в раствор в виде комплексных ионов $Zn(OH)_4^{2-}$, $Al(OH)_4^-$, $Cr(OH)_4^-$, $Sn(OH)_4^{2-}$, $Sn(OH)_6^{2-}$ (при иной форме записи реакций эти ионы записывают соответственно ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_2^- , SnO_2^{2-} , SnO_3^{2-}). Эти анионы устойчивы только в сильнощелочной среде. В кислой среде ионы IV группы существуют в виде гидротированных катионов Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

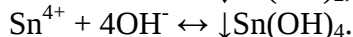
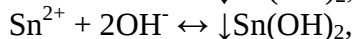
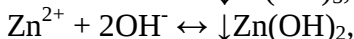
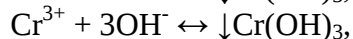
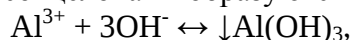
Соли катионов IV группы подвергаются гидролизу, при этом соли катионов Al^{3+} и Cr^{3+} и очень слабых летучих кислот (сульфиды, карбонаты) гидролизуются полностью и не могут существовать в водных растворах.

Катионы Zn^{2+} и Al^{3+} , будучи образованными элементами с законченными 8- и 18-электронными внешними уровнями, имеют постоянную степень окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Хром и олово проявляют в соединениях переменную степень окисления, поэтому для обнаружения их ионов используют окислительно-восстановительные реакции. При действии на катионы IV группы избытка щелочи в присутствии пероксида водорода все ионы переменной степени окисления находятся в растворе в высшей степени окисления.

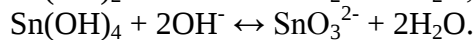
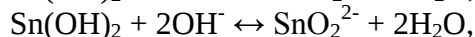
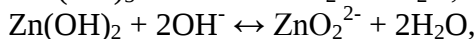
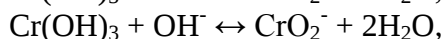
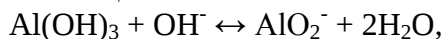
Все катионы IV группы склонны к комплексообразованию. Хлориды, нитраты, сульфаты катионов IV группы растворимы в воде. Соединения катионов Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} бесцветны, все соединения хрома окрашены в цвет соответствующего иона: CrO_4^{2-} - желтого цвета, $Cr_2O_7^{2-}$ - оранжевого, Cr^{3+} - сине-зеленого.

Действие группового реактива на катионы III группы

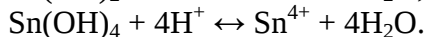
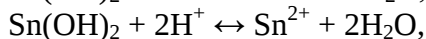
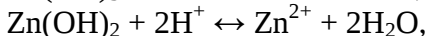
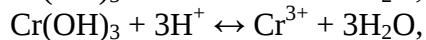
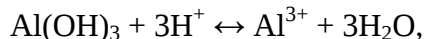
Групповым реактивом на катионы IV группы являются растворы KOH или NaOH. При взаимодействии катионов этой группы со щелочами образуются аморфные осадки гидроксидов:



Гидроксиды растворяются в избытке щелочи

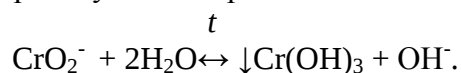


и в кислотах:

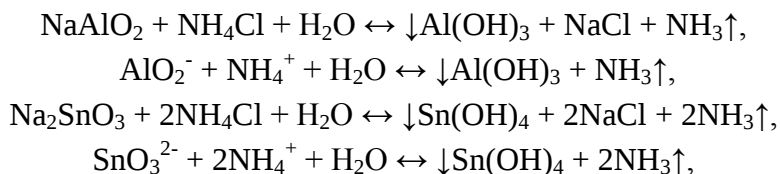


Гидроксид хрома $Cr(OH)_3$ не растворяется в избытке щелочи в присутствии ионов Zn^{2+} вследствие образования цинката хрома $Cr_2(ZnO_2)_3$. этого удастся избежать, если гидроксид хрома растворяют в избытке щелочи в присутствии H_2O_2 , при этом образуются CrO_4^{2-} - ионы.

При кипячении CrO_2^- - ион гидролизуетсся с образованием осадка $Cr(OH)_3$:



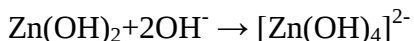
При действии на алюминат и станнат кристаллического хлорида аммония NH_4Cl раствор подкисляется за счет гидролиза последнего, и при нагревании вновь выпадают осадки $Al(OH)_3$ и $Sn(OH)_4$:



Реакции катиона цинка, Zn^{2+}

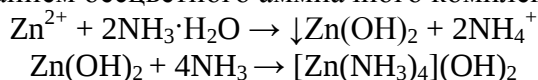
Опыт 1. Реакция с щелочами NaOH и KOH.

Катионы Zn^{2+} образует с гидроксидами щелочных металлов белый осадок гидроксида цинка Zn(OH)_2 , растворяющиеся в избытке щелочи с образованием бесцветного гидроксокомплекса $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$:



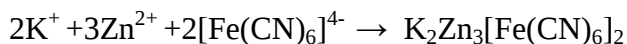
Методика выполнения реакции. На предметное стекло поместить 2-3 капли раствора хлорида цинка ZnCl_2 и 1-2 капли раствора NaOH. Выпадает белый осадок гидроксида цинка. Продолжают прибавлять по каплям раствор NaOH при перемешивании содержимое пробирки. Осадок растворяется.

Опыт 2. **Реакция с раствором аммиака NH_4OH .** Как и щелочи, аммиак вначале образует с катионами Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка, который при дальнейшем прибавлении раствора аммиака растворяется с образованием бесцветного аммиачного комплекса цинка $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$:



Методика выполнения реакции. На предметное стекло поместить 2-3 капли раствора хлорида цинка ZnCl_2 и 1-2 капли раствора NH_4OH . Выпадает белый осадок гидроксида цинка.

Опыт 3. **Реакция с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$** (фармакопейная). Катионы Zn^{2+} образуют с $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ белый осадок смешанного гексацианоферрата(II) калия и цинка $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ нерастворимый в разбавленной соляной кислоте:



Осадок не растворим в разбавленной HCl, растворяется в щелочах, поэтому реакцию нельзя проводить в щелочной среде.

Методика выполнения реакции. В пробирке к 5-10 каплям раствора ZnCl_2 прибавляют 5-6 капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$. Смесь нагревают до кипения. Выпадает белый осадок гексацианоферрата (II) калия и цинка.

Условия проведения реакции. Мешают все катионы, образующие малорастворимые ферроцианиды. Катионы Al^{3+} и Cr^{3+} не мешают. Предельная концентрация при обнаружении катионов цинка составляет $\sim 1 \text{ мкг/мл} = 10^{-6} \text{ г/мл}$.

Опыт 4. **Реакция с дитизоном (дифенилтиокарбазоном).** При смешивании хлороформного раствора дитизона (экстракционный реагент) с водным щелочным раствором, содержащим катионы Zn^{2+} , образуется дитизонатный комплекс цинка красного цвета, экстрагирующийся из водной фазы в органическую. Хлороформный слой принимает более интенсивную красную окраску, чем водный.

Протекание реакции предположительно можно описать следующей схемой. В растворах дитизона устанавливается таутомерное равновесие между тионной и тиольной формами:

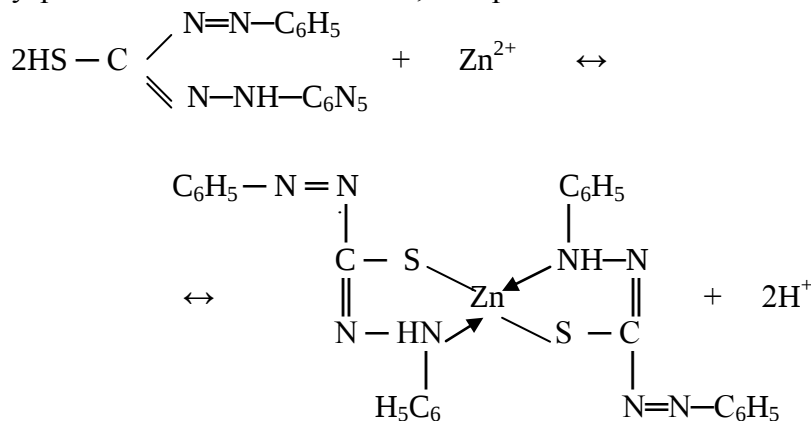


Тиольная форма представляет собой слабую двухосновную кислоту, способную отщеплять ионы водорода, в первую очередь - от группы SH, и образовывать комплексы с ионами металлов-комплексобразователей.

Реакции катионов IV аналитической группы

Реактивы	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	Sn(IV)
NaOH , KOH NH_4OH без избытка	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ белый (студенистый)	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ серо-зеленый или серо-фиолетовый	$\downarrow \text{Zn(OH)}_2$ белый	$\downarrow \text{Sn(OH)}_2$ белый	$\downarrow \text{Sn(OH)}_4$ белый
Растворяется в избытке растворов щелочи					
NaOH , KOH в избытке	AlO_2^- бесцветный р-р	CrO_2^- зеленый р-р	ZnO_2^{2-} бесцветный р-р	$\downarrow \text{SnO}_2^{2-}$ бесцветный р-р	SnO_3^{2-} бесцветный р-р
NH_4OH в избытке	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ белый	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ серо-зеленый	$\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$ бесцветный р-р	$\downarrow \text{Sn(OH)}_2$ белый	$\downarrow \text{Sn(OH)}_4$ белый
H_2O_2 в щелочной среде	AlO_2^- бесцветный р-р	CrO_4^{2-} желтый р-р	ZnO_2^{2-} бесцветный р-р	SnO_3^{2-} бесцветный р-р	$\downarrow \text{SnO}_3^{2-}$ бесцветный р-р
H_2O_2 в кислой среде	-	H_2CrO_6 синий р-р	-	$\downarrow \text{SnCl}_6^{2-}$ бесцветный р-р	-
Na_2CO_3 , K_2CO_3	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ белый	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ серо-зеленый	$\downarrow (\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ белый	$\downarrow \text{Sn(OH)}_2$ белый	$\downarrow \text{Sn(OH)}_4$ белый
Na_2HPO_4	$\downarrow \text{AlPO}_4$ белый. Растворяется в щелочах. Не растворяется в уксусной кислоте	$\downarrow \text{CrPO}_4$ зеленый. Растворяется в щелочах. Не растворяется в уксусной кислоте	$\downarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ белый осадок, растворяется в щелочах, аммиаке и уксусной кислоте	$\downarrow \text{SnHPO}_4$ $\downarrow \text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ белый	-
Ализарин	«Алюминиевый лак» красного цвета	«Ализариновый лак»	«Ализариновый лак»	«Ализариновый лак»	«Ализариновый лак»
Дитизон с CHCl_3 в сильнощелочной среде	-	-	Малиновая окраска водного и хлоро- формного слоев	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ белый	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ серо-зеленый или серо-фиолетовый	$\downarrow \text{ZnS}$ белый	$\downarrow \text{SnS}$ буро-черный	$\downarrow \text{SnS}_2$ желтый
$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	-	-	$\downarrow \text{ZnS}$ белый	$\downarrow \text{SnS}$ буро-черный	$\downarrow \text{SnS}_2$ желтый
$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$	-	-	$\downarrow \text{Zn}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ белый осадок, в присутствии Co^{2+} - голубой	-	-
Цвет пламени гарелки	-	-	-	Синий	Синий

Если отщепляется только один протон, то в результате реакции с катионами цинка возникает внутриклеточное соединение, содержащее два дитизонатных аниона:

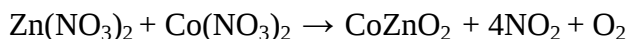


Наличие щелочи способствует смещению равновесия вправо вследствие связывания выделяющихся ионов водорода в молекулы воды.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 5-10 капель раствора ZnCl_2 , прибавляют постепенно несколько капель раствора NaOH до растворения выпавшего белого осадка гидроксида цинка и несколько капель хлороформного раствора дитизона. Пробирку встряхивают несколько раз. После расслоения смеси хлороформный слой окрашивается в красный цвет.

Условия проведения реакции. Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,025 мкг. Позволяет открывать катионы цинка при очень низких концентрациях. Мешают катионы, также образующие дитизонатные комплексы (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn(II) и др.)

Опыт 5. Реакция образования «зелени Ринмана». При нагревании смеси нитрата цинка $\text{Zn(NO}_3)_2$ и нитрата кобальта $\text{Co(NO}_3)_2$ протекает реакция образования смешанного оксида кобальта и цинка CoZnO_2 зеленого цвета - так называемой «зелени Ринмана»:

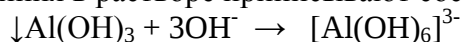


Методика выполнения реакции. В пробирке или в фарфоровом тигле смешивают 5 капель раствора $\text{Co(NO}_3)_2$ и 5 капель раствора $\text{Zn(NO}_3)_2$. Смесь нагревают до кипения и кипятят около минуты. Горячим раствором смачивают полоску фильтрованной бумаги, высушивают ее и озолотят в фарфоровом тигле на газовой горелке. Образуется зола зеленого цвета.

Реакции катиона алюминия Al^{3+}

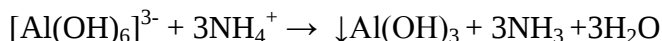
Опыт 1. Реакция с щелочами NaOH и KOH .

Катионы Al^{3+} при взаимодействии с щелочами дают белый осадок гидроксида алюминия Al(OH)_3 , который растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксиокомплекса $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ (иногда гидроксиокомплексам алюминия в растворе приписывают состав $[\text{Al(OH)}_4]^-$):



Наиболее полное осаждение гидроксида алюминия происходит при $\text{pH} \sim 5-6$. Осадок Al(OH)_3 растворяется в кислотах, но не растворяется в аммиаке.

При добавлении солей аммония к щелочному раствору (особенно при нагревании), полученному после растворения гидроксида алюминия разрушается и снова выпадает осадок гидроксида алюминия:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-5 капель раствора хлорида алюминия AlCl_3 и прибавляют по каплям NaOH . Осадок гидроксида алюминия Al(OH)_3 растворяется в избытке щелочи. К раствору прибавляют несколько кристаллов хлорида аммония и нагревают смесь. Снова выпадает осадок гидроксида алюминия.

Опыт 2. Реакция с раствором аммиака NH_4OH . Катионы Al^{3+} образуют с аммиаком, как и с щелочами, белый аморфный осадок гидроксида алюминия.

В избытке раствора аммиака осадок не растворяется, в отличие от действия щелочей.

Методика выполнения реакции. На предметное стекло поместить 2-3 капли раствора соли алюминия и прибавить 1-2 капли 2М раствора аммиака, перемешать.

Опыт 3. Реакция с нитратом кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - образование «тенаровую сини» (фармакопейная).

При прокалывании соли алюминия, смоченной разбавленным раствором нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ образуется смешанный оксид алюминия и кобальта (алюминат кобальта) $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ синего цвета - так называемая «тенаровая синь»:



Методика выполнения реакции. Полоску фильтровальной бумаги смачивают вначале 1-2 каплями раствора сульфата алюминия, а затем 1-2 каплями разбавленного раствора нитрата кобальта. Бумагу высушивают, помещают в фарфоровый тигель и озоляют на газовой горелке. Получают золу синего цвета - «тенаровую синь».

Опыт 4. Реакция с ализарином $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$. Ализарин (1,2-диоксиантрахинон), а также некоторые его производные при реакциях с катионами Al^{3+} образуют малорастворимые комплексные соединения ярко-красного цвета, называемые «алюминиевыми лаками».

Методика выполнения реакции.

А) В пробирку поместить 2-3 капли раствора соли алюминия и несколько капель раствора аммиака до образования осадка гидроксида алюминия. Нагреть и добавить 3-4 капли раствора ализарина. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ окрашивается в ярко-красный цвет.

Б) На лист фильтрованной бумаги наносят 1-2 капли раствора соли алюминия. Бумагу держат 1-2 мин в парах аммиака – над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Пары аммиака, соприкасаясь с влажным пятном, образуют на бумаге гидроксид алюминия.

На пятно наносят 2-3 капли раствора ализарина и снова держат бумагу в парах аммиака. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет (цвет фона ализарина). Бумагу подсушивают, наносят на нее 1-2 капли раствора уксусной кислоты и снова высушивают. Пятно становится ярко - красным.

Условия проведения реакции. Комплекс устойчив в уксуснокислой среде. Реакция протекает в аммиачной среде. Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,5 мкг. Мешают катионы Zn^{2+} , $\text{Sn}(\text{II})$, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , также образующие комплексы с ализарином.

Опыт 5. Реакция с алюминоном. Катион Al^{3+} при взаимодействии с алюминоном – аммонийной солью ауринтрикарбоновой кислоты образует в уксуснокислой или аммиачной среде комплекс красного цвета. Точно строение комплекса в растворе неизвестно.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли алюминия, 2-3 капли раствора уксусной кислоты и 3-5 капель 0,01%-го раствора алюминона. Смесь нагревают на водяной бане, прибавляют несколько капель раствора аммиака до щелочной реакции и 2-3 капли раствора карбоната аммония. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

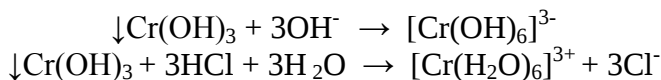
Условия проведения реакции. Реакция высокочувствительна. Мешают катионы Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , также образующие окрашенные комплексы с алюминоном.

Реакции катиона хрома (III)

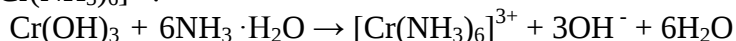
Опыт 1. Реакция с щелочами NaOH и KOH.

Едкие щелочи NaOH и KOH, а также раствор аммиака с катионом Cr^{3+} образуют осадок гидроксида хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого или сине-фиолетового цвета.

Осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$, обладающий амфотерными свойствами, растворяется как в щелочах, так и в кислотах:



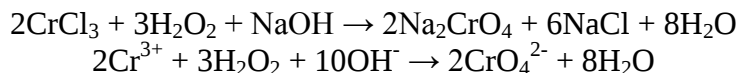
В растворе аммиака гидроксид хрома (III) растворяется лишь частично с образованием фиолетового комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



Методика выполнения реакции. В две пробирки вносят по несколько капель соли хрома (III). В пробирки прибавляют по каплям: в первую-раствор NaOH, во вторую- раствор аммиака до выпадения осадка. При прибавлении в первую пробирку раствора NaOH и перемешивании, осадок растворяется с образованием раствора зеленого цвета. Добавление во вторую пробирку раствора аммиака приводит лишь к частичному растворению осадка. Раствор над осадком становится фиолетовым.

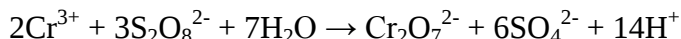
Опыт 2. Реакции окисления катионов хрома (III) до хромат-ионов и дихромат-ионов. Катионы Cr^{3+} при взаимодействии с окислителями окисляются до хромат-анионов CrO_4^{2-} или дихромат-анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, окрашивающих раствор в желтый и желто-оранжевый цвет соответственно.

А) окисление пероксидом водорода H_2O_2 . Эту реакцию проводят обычно в щелочной среде при нагревании:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли хрома (III) прибавляют 4-5 капель 2 М раствора NaOH, 2-3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 и нагревают до изменения зеленой окраски раствора на желтую.

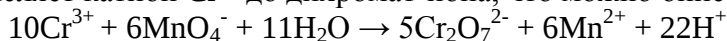
Б) окисление персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Катион Cr^{3+} в кислой среде окисляется персульфат-ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ до дихромат иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, окрашивающего раствор в желто-оранжевый цвет:



Реакция ускоряется в присутствии следов солей серебра (I), действующих как катализатор.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят последовательно 5-6 капель раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 каплю 1 М раствора серной кислоты H_2SO_4 , каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 и 2-3 капли раствора сульфата или нитрата хрома (III). Раствор принимает желто-оранжевую окраску (цвет дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

В) окисление перманганатом калия KMnO_4 . Перманганат калия KMnO_4 в сернокислой среде при нагревании окисляет катион Cr^{3+} до дихромат-иона, что можно описать схемой:



Раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет.

При добавлении избытка раствора перманганата калия окисляется катион марганца (II) и выделяется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$:

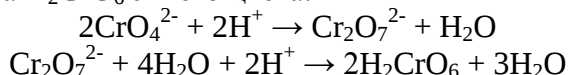


Увеличение кислотности среды препятствует выпадению осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли сульфата или нитрата хрома (III), 3-4 капли раствора серной кислоты, смесь нагревают и прибавляют к ней по каплям раствор KMnO_4 до приобретения раствором желто-оранжевой окраски. При дальнейшем прибавлении раствора KMnO_4 выпадает бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Опыт 3. Реакция образования надхромовой кислоты. Окисление катионов до хромат - и дихромат - ионов подтверждают, помимо идентификации окраски раствора, реакцией образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 .

При действии пероксида водорода на раствор, содержащий хромат-ион в сернокислой среде образуется надхромовая кислота H_2CrO_6 синего цвета:



В водных растворах надхромовая кислота не устойчива и разлагается до соединений хрома (III), окрашивающих раствор в зеленый цвет. Однако в растворах органических растворителей она сравнительно устойчива. Поэтому ее обычно экстрагируют из водного раствора органическим экстрагентом, который окрашивается в интенсивно синий цвет.

Методика выполнения реакции Желтый раствор, полученный при окислении хрома (III) пероксидом водорода, нагревают до кипения, охлаждают под струей холодной воды, прибавляют 5 капель пероксида водорода, 0,5 мл смеси амилового спирта и диэтилового эфира, тщательно

перемешивают и прибавляют по каплям 1М раствор H_2SO_4 . Верхний органический слой окрашивается в интенсивно синий цвет.

Условия проведения реакции. Реакция специфична для соединений хрома и высокочувствительна: предел обнаружения 2,5 мкг.

Реакции катиона олова (II)

Опыт 1. Реакция с щелочами NaOH и KOH.

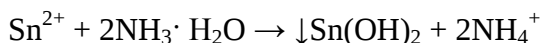
Соединения олова(II) при взаимодействии с щелочами выделяют из растворов белый осадок гидроксида олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке реагента с образованием гидроксокомплекса $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$:



Осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят несколько капель раствора соли олова (II) и прибавляют по каплям раствор NaOH: вначале до выпадения белого осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$, а затем до его растворения.

Опыт 2. Реакция с раствором аммиака NH_4OH . При добавлении раствора аммиака к раствору, содержащему олова(II), выделяется белый осадок гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$, который не растворяется в избытке аммиака:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят несколько капель раствора соли олова (II) и прибавляют по каплям раствор аммиака до выпадения белого осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Опыт 3. Реакция с сероводородом H_2S и растворимыми сульфидами.

Сероводород H_2S и растворимые сульфиды при взаимодействии с ионами олова(II) образуют темно - коричневый осадок сульфида олова(II) SnS .

Методика выполнения реакции. К нескольким каплям раствора соли олова прибавляют 2-3 капли 2М HCl и пропускают сероводород или несколько капель сульфида натрия Na_2S . Выпадает бурый осадок сульфида олова(II) SnS . Осадок отделяют и к нему добавляют несколько капель раствора сульфида натрия или аммония, осадок растворяется. К полученному раствору добавляют 2М HCl до кислой среды, выпадает золотисто-желтый осадок SnS_2 .

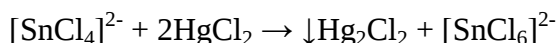
Условия проведения реакции. Реакция протекает в сильноокислой среде. Предел обнаружения олова – 1,5 мкг.

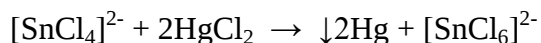
Опыт 4. Реакция с солями висмута(III). Олово(II) является хорошим восстановителем. Так, в щелочной среде олово(II) восстанавливает висмут(III) до металлического висмута. Олово(II) окисляется при этом до олова(IV).

Металлический висмут, выделяясь в тонкодисперсном состоянии, образует осадок черного цвета.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли олова (II) прибавляют по каплям раствор NaOH. Вначале выпадает белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$, который при дальнейшем прибавлении NaOH растворяется. К полученному щелочному раствору прибавляют 1-2 капли раствора нитрата висмута(III) При перемешивании смеси выпадает черный осадок металлического висмута.

Опыт 5. Реакция с хлоридом ртути (II). Олово (II) восстанавливает соединения ртути(II) до металлической ртути, выделяющейся, как и металлический висмут, в виде черного осадка. Реакция протекает в две стадии. В начале ртуть(II) восстанавливается до ртути (I), а затем – до металлической ртути:





Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-5 капель солянокислого раствора хлорида олова (II) и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида ртути (II)- сулемы HgCl_2 . Выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который постепенно чернеет за счет выделяющейся металлической ртути.

Условия проведения реакции. Реакция протекает в кислой среде. Предел обнаружения олова – 12,5 мкг.

Реакции катиона олова (IV).

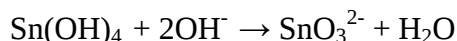
Олово(IV) обычно открывают, предварительно восстановив его металлическим железом, магнием, алюминием и т.д. до олова(II). Затем проводят реакции, характерные для олова(II).

Опыт 1. Реакция с щелочами NaOH и KOH.

При медленном добавлении раствора щелочи к раствору, содержащему олово(IV), в начале выпадает белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_4$, который называют α -оловянной кислотой – $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Свежеосажденный осадок растворяется в избытке раствора щелочи с образованием гидроксокомплексов олова (IV) состава $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$:



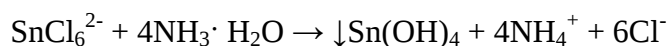
или эту реакцию представляют в следующем виде:



При стоянии раствора с осадком α -оловянной кислоты последняя постепенно «стареет» и превращается в β -оловянную кислоту H_2SnO_3 , трудно растворимую в щелочах и в HCl .

Методика выполнения реакции. На предметное стекло поместить несколько капель раствора соли олова (IV) и прибавить раствор NaOH . Вначале выпадает белый осадок, который растворяется при добавлении избытка раствора щелочи.

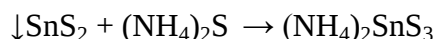
Опыт 2. Реакция с раствором аммиака NH_4OH . При добавлении раствора аммиака к раствору, содержащему олово (IV), выделяется белый осадок гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_4$, который не растворяется в избытке аммиака:



Методика выполнения реакции. На предметное стекло поместить несколько капель раствора соли олова (IV) и прибавить по каплям раствор аммиака до выпадения белого осадка гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

Опыт 3. Реакция с сульфид - ионами. Пропускание сероводорода через кислые растворы, содержащие олово (IV), или прибавление к ним сероводородной воды приводят к выпадению желтого осадка сульфида олова(IV) SnS_2 .

Осадок сульфида олова(IV), в отличие от сульфида олова(II) растворяется в избытке раствора сульфида натрия или сульфида аммония с образованием тиосолей:



Поэтому при добавлении растворов сульфидов аммония или натрия к кислым растворам солей олова (IV) осадок сульфида олова (IV) не выпадает.

Методика выполнения реакции. К нескольким каплям солянокислого раствора соли олова (IV) прибавляют по каплям сероводородную воду. Выпадает желтый осадок сульфида олова(IV) SnS_2 . При добавлении к смеси раствора сульфида натрия или аммония осадок растворяется.

Опыт 4. Реакция восстановления олова (IV) до олова(II). Для восстановления олова (IV) до олова(II) можно применить различные восстановители. При восстановлении олова (IV) металлическим железом в солянокислой среде реакция протекает по схеме:



Олово(II), полученное после восстановления олова(IV), открывают реакциями с солями висмута(III), с хлоридом ртути(II) и др.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 8-10 капель соли олова(IV), 2-3 капли концентрированной соляной кислоты, прибавляют немного железных опилок или железных стружек и нагревают смесь до кипения. Через несколько минут отфильтровывают оставшееся металлическое железо и в фильтрате открывают олово(II), как описано выше.

Реакции мышьяка (III) и мышьяка (V).

Мышьяк (III) и мышьяк (V) обычно открывают в виде арсенит-ионов AsO_3^{3-} и арсенат-ионов AsO_4^{3-} соответственно, т. е. в форме анионов.

Анализ смеси катионов IV аналитической группы (самостоятельная работа)

Анализ раствора, содержащего смесь всех катионов четвертой аналитической группы, ведут обычно по следующей схеме.

Вначале проводят предварительные испытания: в отдельных небольших пробах (несколько капель) анализируемого раствора дробным методом открывают катионы, присутствующие в растворе, учитывая мешающее действие отдельных катионов друг на друга. Часто этим ограничиваются. При необходимости проводят систематический анализ, как описано далее.

Предварительные испытания.

1. Открытие катионов алюминия Al^{3+} . Катионы алюминия открывают капельным методом реакцией с ализарином. Открытию катионов алюминия с помощью этой реакции мешают катионы хрома, цинка, олова. Поэтому капельную реакцию с ализарином обычно проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Мешающие катионы связываются в соответствующие малорастворимые гексацианоферраты(II) и образуют на бумаге темное пятно, а катионы алюминия перемещаются с водным раствором к периферии пятна, где при последующей реакции с ализарином в парах аммиака образуют комплекс с ализарином розового цвета - бумага окрашивается в розово-красный цвет.

Для проведения реакции 2-3 капли анализируемого раствора наносят в центр листа фильтровальной бумаги, пропитанной раствором гексацианоферрата(II) калия. Лист выдерживают в парах аммиака. Мешающие катионы дают темное пятно смеси гексацианоферратов(II), а катионы алюминия образуют гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. На влажное пятно наносят 1-2 капли раствора ализарина и снова выдерживают бумагу над парами аммиака. Образуется розовый комплекс алюминия с ализарином. Пятно смачивают несколькими каплями уксусной кислоты (2 моль/л) и дают возможность растворителю самопроизвольно (за счет действия капиллярных сил) переместиться от центра пятна к периферии. Вместе с растворителем перемещаются катионы алюминия, образующие комплекс алюминия с ализарином, окрашивающий периферийный участок бумаги в розово-красный цвет на слабо-фиолетовом фоне (цвет ализарина). При высушивании бумаги фиолетовый фон свободного ализарина исчезает, а розово-красная окраска комплекса остается, поскольку комплекс устойчив в уксуснокислой среде.

2. Открытие катионов хрома(III) Cr^{3+} . Катионы Cr^{3+} предварительно открывают, окисляя их пероксидом водорода до хромат-ионов CrO_4^{2-} в присутствии щелочи. Если при прибавлении к пробе анализируемого раствора нескольких капель пероксида водорода и щелочи раствор окрашивается в желтый цвет, то это указывает на присутствие катионов Cr^{3+} , которые окислились до хромат-ионов, придающих раствору желтую краску.

Для дальнейшего подтверждения наличия катионов Cr^{3+} проводят реакцию образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 . Для этого к отдельной порции раствора (5-6 капель) прибавляют по 3-4 капли 3%-го раствора пероксида водорода и 2 моль/л раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают несколько минут на водяной бане, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют

еще ~5 капель раствора пероксида водорода той же концентрации, ~0,5 мл смеси амилового спирта и эфира (экстра). Тщательно перемешивают полученную смесь двух жидких фаз (верхняя органическая и нижняя водная) и медленно прибавляют к ней ~5 капель серной кислоты (1 моль/л). Если органический слой окрашивается интенсивный синий цвет, то это указывает на присутствие надхромовой кислоты H_2CrO_6 в органической фазе.

3. Открытие олова(II). Присутствие олова(II) доказывают реакциями с солями висмута(III) в щелочной среде и с солью ртути(II).

При реакции олова(II) с солью висмута(III) последний восстанавливается до металлического висмута, выпадающего в виде черного осадка. При реакции олова(II) с солью ртути(II) происходит восстановление ртути(II) вначале до ртути(I), а затем - до металлической ртути. При этом олово(II) окисляется до олова(IV).

Для проведения первой реакции к 3-5 каплям анализируемого раствора медленно прибавляют раствор 2 моль/л гидроксида натрия до сильно щелочной реакции и затем 1-2 капли раствора нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. В присутствии олова(II) появляется черный осадок металлического висмута.

Для проведения второй реакции к нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 . В присутствии олова(II) вначале происходит восстановление ртути(II) до ртути(I) и выделяется белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , постепенно чернеющий вследствие образования тонко дисперсной металлической ртути при дальнейшем восстановлении ртути(I) оловом(II) до металлической ртути.

4. Открытие катионов цинка Zn^{2+} . Катионы цинка открывают реакцией с сульфидом аммония по выпадению белого осадка сульфида цинка ZnS . Открытию катионов цинка этой реакцией мешает олово(II), образующее черный осадок сульфида олова(II) SnS . Поэтому если олово(II) присутствует в растворе, то его предварительно окисляют пероксидом водорода до олова(IV) в щелочной среде, после чего открывают катионы цинка.

Для проведения реакции к ~0,5 мл анализируемого раствора прибавляют ~10 капель раствора пероксида водорода и ~10 капель концентрированного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор кипятят 1-2 мин, охлаждают до комнатной температуры и прибавляют к нему 2-3 капли раствора сульфида аммония. В присутствии катионов цинка образуется белый осадок сульфида цинка ZnS .

Если олово(II) отсутствует в анализируемом растворе, то реакцию проводят в уксуснокислой среде, поскольку в данной среде остальные катионы четвертой группы не мешают открытию катионов цинка. В этом случае к ~0,5 мл анализируемого раствора прибавляют по каплям 2 моль/л раствор гидроксида натрия до сильно щелочной реакции. К образовавшемуся раствору прибавляют 2 моль/л раствор уксусной кислоты до кислой реакции (по лакмусу), после чего - несколько капель раствора сульфида аммония. В присутствии катионов цинка выпадает белый осадок сульфида цинка.

Иногда рекомендуют открывать катионы цинка также реакцией с дитизином - образуется дитизонатный комплекс цинка красного цвета. Однако целый ряд катионов также образует дитизонатные комплексы, что необходимо учитывать при проведении реакции.

Систематический ход анализа

Систематический анализ смеси катионов четвертой аналитической группы - их разделение и последующее открытие - проводят следующим образом.

1. Анализируемую смесь растворить в воде, по окраске раствора сделать предварительный вывод о присутствии или отсутствии ионов Ce^{3+} .

2. Дробными реакциями открывать ионы Sn^{2+} .

а) К 2-3 каплям анализируемого раствора прибавить 2 М раствор NaOH по каплям - сначала до образования осадка, а затем до его растворения - и 1-2 капли раствора соли висмута (III). Образование осадка черного цвета свидетельствует о присутствии ионов Sn^{2+} .

б) К 2-3 каплям раствора HgCl_2 прибавить 3-4 капли исследуемого раствора. Наличие ионов

Sn^{2+} подтверждается образованием черного осадка металлической ртути.

3. Действием пероксида водорода в щелочной среде перевести катионы Sn^{2+} и Cr^{3+} в высшую степень окисления. При этом все катионы превращаются в анионы - CrO_4^{2-} , AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} . Для этого к 10-15 каплям исследуемого раствора прибавить 4-5 капель 3 % раствора H_2O_2 и по каплям при нагревании и перемешивании 4 М раствор NaOH до полного растворения образовавшихся гидроксидов до прекращения выделения пузырьков газа. Желтый цвет раствора показывает наличие CrO_4^{2-} -ионов.

4. К полученному раствору прибавить небольшими порциями кристаллический NH_4Cl и упарить раствор. Образование белого осадка возможно, если в растворе присутствуют ионы AlO_2^- , SnO_3^{2-} , которые осаждаются в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Осадок отцентрифугировать, в центрифугате - ионы $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и CrO_4^{2-} .

5. Осадок растворить в 2 М растворе HCl и исследовать на присутствие ионов Al^{3+} и Sn^{4+} .

а) Обнаружение ионов Al^{3+} .

На полоску фильтровальной бумаги нанести каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для связывания в комплекс мешающих ионов и каплю полученного солянокислого раствора (п. 5). Обработать каплю парами аммиака, нанести на периферию влажного пятна ализарин, вновь обработать парами аммиака и подсушить до исчезновения фиолетовой окраски. В присутствии ионов Al^{3+} наблюдать алое пятно «алюминиевого лака».

б) Обнаружение ионов Sn^{4+} .

На предметное стекло нанести каплю солянокислого раствора, каплю 1 М раствора NH_4OH и, если образовалась муть, каплю 2 М раствора HCl . Слегка подсушить и рассмотреть образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

б. В центрифугате, полученном в п. 4, открывать ионы цинка и хрома.

а) Обнаружение ионов хрома.

Каплю желтого раствора нанести на фильтровальную бумагу и обработать каплей бензидина. Появление синей окраски указывает присутствие CrO_4^{2-} -ионов.

Проверочная реакция: к нескольким каплям раствора, полученного в п. 4, добавить раствор серной кислоты до кислой реакции среды, несколько капель H_2O_2 , диэтилового эфира (или амилового спирта) и сильно встряхнуть. Окрашивание эфирного слоя в синий цвет подтверждает присутствие хрома (H_2CrO_6).

б) Обнаружение ионов цинка.

К оставшемуся центрифугату, полученному в п. 4, прибавить 2 М раствор HCl до $\text{pH} = 2 \div 3$. В полученном растворе катион Zn^{2+} обнаружить реакцией с дитизоном или $\text{C}(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$. Для этого к 2-3 каплям раствора прибавить 2 М раствор NaOH в избытке (до растворения образующегося осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$), 2-3 капли раствора дитизона в хлороформе, энергично встряхнуть. Окрашивание обоих слоев в малиновый цвет указывает на присутствие ионов цинка.

Проверочная реакция: к 1-2 каплям 0,02 % раствора CoCl_2 прибавить 2-3 капли $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ и 2-3 капли анализируемого раствора. Выпадение белого, быстро голубеющего осадка подтверждает наличие Zn^{2+} .

Реакцию с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ можно выполнить микрокристаллоскопическим способом.

Анализ смеси катионов

(отчет)

Смесь может содержать следующие катионы:

IV группы - Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}

Анализ следует провести как «сухим», там и «мокрым» способами по определенному плану и отразить в отчете всю последовательность операций.

1. Внешний вид вещества (описание физических свойств)

1.1. Цвет: _____

1.2. Форма кристаллов, их однородность (рассмотреть под микроскопом): _____

1.3. Запах: _____

Предполагаемый состав по внешнему виду: _____

2. Предварительные испытания

2.1. Цвет пламени горелки при внесении в него образца соли: _____

2.2. Действие кислот и щелочей (указать цвет и запах выделяющихся продуктов).

Смесь следует поместить в фарфоровую чашку, а после прибавления кислоты или щелочи накрыть стеклянной воронкой. Эффект наблюдать через воронку.

2.2.1. Действие кислот:

а) 2н. HCl: _____

б) 2н. H₂SO₄: _____

2.2.2. Действие щелочи (20% или 4М NaOH): _____

Предполагаемый состав на основании результатов предварительных испытаний:

3. Дробные обнаружения катионов (с кратким описанием операции)

3.1. Катион Zn²⁺ (реакциями с сульфидом аммония или дитизоном): _____

3.2. Катион Al³⁺ (реакцией с ализарином): _____

3.3. Катион Cr³⁺ (окисляя пероксидом водорода до хромат-ионов CrO₄²⁻): _____

3.4. Катион Sn²⁺ (реакциями с солями висмута(III) и с солью ртути(II)): _____

4. Растворимость в воде, если вещество в сухом виде (при комнатной температуре или нагревании)

В склянку поместить ≈0,15 г вещества (специальной мерной ложкой) и медленно вращательными движениями произвести растворение, прибавляя 3 раза воду по 2 мл.

4.1. Полная

4.2. Частичная

4.3. Практически не растворяется

4.4. Цвет водного раствора, прозрачный или мутноватый: _____

4.5. Цвет нерастворимой части: _____

Обнаружение или подтверждение присутствия катионов в растворе

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Уравнение реакции	Вывод
IV	Al ³⁺	NaOH, КОН NH ₄ OH без избытка	в проб.			
		Ализарин				
		(NH ₄) ₂ S				
	Cr ³⁺	NaOH, КОН NH ₄ OH без избытка				
		H ₂ O ₂ в щелочной среде				
		H ₂ O ₂ в кислой среде				
		NaOH, КОН				

	Zn^{2+}	NH_4OH без избытка				
		Дитизон в щелочной среде				
		$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$				
	Sn^{2+}	NaOH , KOH NH_4OH без избытка				
		$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (окис-ль) в щелочной среде				
		H_2O_2 в щелочной среде				
		FeCl_3 (окис-ль) в кислой среде				
	Sn(IV)	NaOH , KOH NH_4OH без избытка				
		$(\text{NH}_4)_2\text{S}$				

Итоговый вывод работы:

Катионы: _____

Занятие №8

Тема занятия: «Кислотно-основная классификация катионов и анионов. Качественный анализ катионов V групп»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: рассмотреть качественные реакции катионов пятой группы по кислотно-основной классификации. Разобрать действие группового реагента и специфических реакций. Владеть дробным и систематическим методами анализа смеси катионов пятой группы.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №5.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №7: «Аналитические реакции катионов V группы по кислотно-основной классификации» и самостоятельной работы по анализу смеси катионов пятой группы.
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5ч.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА N7.

Тема: «Аналитические реакции катионов V группы по кислотно-основной классификации»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить качественные реакции катионов пятой группы катионов по кислотно-основной классификации. Разобрать анализ смеси катионов пятой аналитической группы в растворе.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Выполнить качественные реакции на катионы V группы.
2. Определить цвет пламени горелки катионов V группы.
3. Разобрать анализ смеси катионов V группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Катионы, входящие в состав пятой группы.
2. Общую характеристику катионов V аналитической группы (состав, общие свойства катионов и их соединений).
3. Действие группового реагента.
4. Специфические реакции катионов V группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Владеть теоретическим материалом.
2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
4. Выполнить реакции и делать выводы по ним.
5. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. 0,5М растворы солей железа (II) и (III), висмута, магния, марганца (II) и сурьмы (III) и (V).
2. 2М растворы HCl и H₂SO₄.
3. 0,5М растворы Na₂CO₃, Na₂HPO₄, K₄[Fe(CN)₆], KMnO₄, HgCl₂, K₃[Fe(CN)₆], H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈, Co(NO₃)₂, H₂S или Na₂S.
4. Магнезиальная смесь (смесь растворов хлоридов магния и аммония и аммиака).
5. 2н. растворы KOH или NaOH и NH₄OH.
6. Растворы: тиомочевина, 8-оксихинолина C₉H₇ON, магнезона I, хинализарина, сульфосалициловой кислоты.
7. Газовая горелка или спиртовка.
8. Химические стаканы и пробирки.
9. Капельные пипетки, предметные и часовые стекла.
10. Кристаллический гидрокарбонат натрия и (NH₄)₂S₂O₈, NaBiO₃.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.
2. Частные реакции катионов пятой аналитической группы.
3. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов V группы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какой реактив является групповым на шестую аналитическую группу катионов? Приведите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
2. Какое свойство катионов шестой группы позволяет выделить их в отдельную аналитическую группу?
3. Почему аминокомплекс Co(II) образуется лишь при большом избытке аммиака?
4. В какой цвет окрашены аммиакаты катионов шестой группы?
5. Что произойдет при подкислении аминокомплекса Cu(II)? Как при этом изменится окраска раствора?
6. Каковы условия образования комплекса Co(NCS)₄²⁻?
7. При помощи какого реактива можно осадить ионы меди в виде сульфида?
8. Каков характер взаимодействия солей ртути (II) с иодидом калия?
9. При действии концентрированного раствора аммиака на смесь катионов VI группы получили бесцветный раствор. О присутствии или отсутствии, каких катионов это свидетельствует?
10. Присутствие, каких катионов возможно в анализируемой смеси, если при растворении ее в воде образовался белый осадок?
11. Какими реактивами можно разделить следующие катионы Zn²⁺ и Cu²⁺? Al³⁺ и Ni²⁺? Mg²⁺ и Cd²⁺? Fe²⁺ и Mg²⁺? Cu²⁺ и Cd²⁺?
12. При действии на смесь катионов IV-VI групп избытка щелочи и пероксида водорода образовался черно-бурый осадок. Присутствие каких катионов возможно?
13. Как можно растворить осадки MnO(OH)₂, Fe(OH)₃, Mg(OH)₂, Cd(OH)₂?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 402-417с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 62-71 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 260-275 с.
6. Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 68-80с.

ПЯТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Общая характеристика катионов V аналитической группы

К пятой аналитической группе относят катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb(V) . Они образованы элементами, имеющими различную электронную конфигурацию атома (Mg - s-элемент, Bi , Sb - p-элементы, Fe , Mn - d-элементы), поэтому свойства этих катионов различны. Объединяет их то, что гидроксиды катионов V группы не растворяются в щелочах и в растворе аммиака. Следовательно, катионы этой группы могут быть выделены из смеси катионов всех групп действием щелочей. Раствор щелочи – групповой реактив на катионы этой группы. Растворимость гидроксидов катионов V группы различна. Особенно мала растворимость гидроксидов, образованных катионами с высокой степенью окисления (Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3).

Наименее растворимые гидроксиды образуются при более низких значениях pH растворов. Так, Fe(OH)_3 осаждается при $\text{pH} = 2,3 - 4,1$, а Fe(OH)_2 – при $\text{pH} = 7,5 - 9,7$. Наиболее растворимые гидроксиды катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} не осаждаются в присутствии солей аммония, понижающих pH раствора.

Соли катионов V группы подвергаются гидролизу, наиболее легко гидролизуются соли висмута и сурьмы, которые при растворении в воде дают белые осадки основных солей.

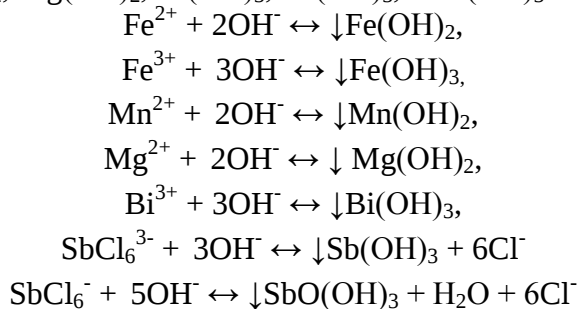
Катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} могут изменять степень окисления - Fe^{2+} до Fe^{3+} , Bi^{3+} до Bi(V) и Bi^0 ; Mn^{2+} до Mn(IV) , Mn(VI) , Mn(VII) - и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} склонны к комплексообразованию. В практике анализа используют оранжевый комплекс BiI_4^- ; в солянокислых растворах сурьма (III) и (V) существует в виде хлоридных комплексов SbCl_6^{3-} , SbCl_6^- ; маскировку Fe(II) и Fe(III) часто проводят путем перевода их в прочные бесцветные комплексы.

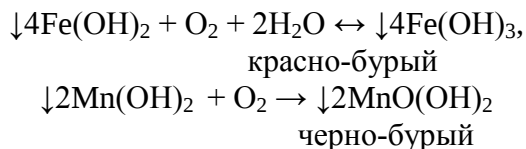
Ионы Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III) бесцветны, катион Fe^{2+} - бледно-зеленого цвета, Fe^{3+} - слабо-фиолетовый, а гидролизированный – желтого цвета, катион Mn^{2+} - бледно-розового цвета, ион MnO_4^- - фиолетовый.

Действие группового реактива на катионы V группы

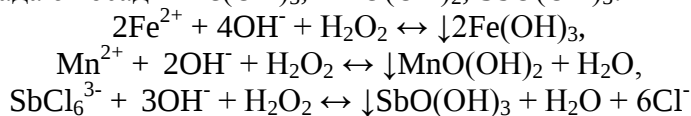
Групповой реактив - 2 M раствор щелочи KOH , NaOH – осаждают катионы V группы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb(V) в виде гидроксидов Fe(OH)_2 грязно-зеленого цвета, Fe(OH)_3 красно-бурого цвета, Mn(OH)_2 , Mg(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Sb(OH)_3 , SbO(OH)_3 белого цвета:



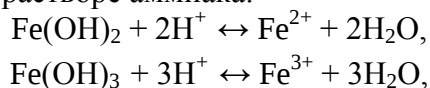
Осадки Fe(OH)_2 , Mn(OH)_2 постепенно окисляются кислородом воздуха и изменяют свою окраску:

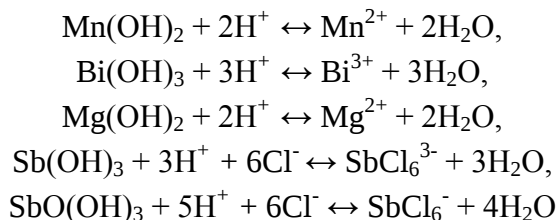


При действии на катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} раствора щелочи в присутствии окислителей (H_2O_2 , Br_2 и др.) сразу выпадают осадки Fe(OH)_3 , MnO(OH)_2 , SbO(OH)_3 :

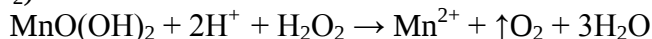


Гидроксиды катионов V группы растворяются в разбавленных сильных кислотах, но не растворяются в избытке щелочи и в растворе аммиака:

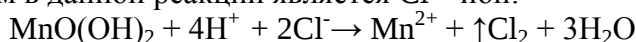




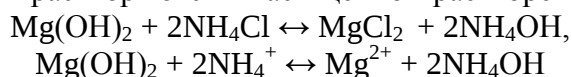
Для растворения осадка MnO(OH)_2 помимо кислоты необходимо присутствие восстановителя (H_2O_2 , NaNO_2):



Осадок Mn(OH)_2 можно растворить в достаточно концентрированном растворе HCl при нагревании. Восстановителем в данной реакции является Cl^- - ион:



Осаждение гидроксидов Mg(OH)_2 , Fe(OH)_2 , Mn(OH)_2 растворами аммиака и щелочей неполное вследствие достаточно большой их растворимости. В присутствии солей аммония эти гидроксиды не осаждаются. Они растворяются в насыщенном растворе NH_4Cl . Например:

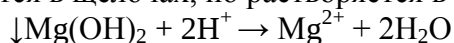


Реакции катиона магния Mg^{2+}

Опыт 1. Реакции с щелочами и аммиаком. Катионы Mg^{2+} при действии щелочей и аммиака образуют белый аморфный осадок гидроксида магния Mg(OH)_2 .

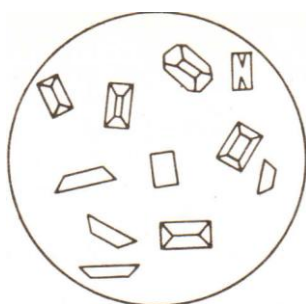
При реакции с аммиаком достигается неполное осаждение катионов Mg^{2+} виде Mg(OH)_2 , так как гидроксид магния частично растворяется в растворах солей аммония (особенно - в концентрированных) вследствие смещения последнего равновесия влево при увеличении концентрации катионов аммония.

Осадок Mg(OH)_2 не растворяется в щелочах, но растворяется в кислотах:



Методика выполнения реакции. В две пробирки вносят по 5 - 6 капель магния и прибавляют по каплям: в одну - раствор NaOH , в другую - раствор аммиака до выпадения белого аморфного осадка.

Опыт 2. Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 (фармакопейная). Катионы Mg^{2+} образуют с гидрофосфатом натрия в присутствии катионов аммиака (аммиачный буфер) белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



медленная кристаллизация
 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



быстрая кристаллизация
 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

При проведении реакции катионов Mg^{2+} с гидрофосфатом натрия в отсутствии катионов аммония и аммиака выпадает белый аморфный осадок гидрофосфата магния MgHPO_4 .

Осадок магнийаммонийфосфата растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Методика выполнения реакции.

Первый вариант. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли магния, прибавляют по 1-2 капли растворов NH_4Cl , аммиака и Na_2PO_4 . Раствор мутнеет и образуется белый осадок NH_4MgPO_4 .

Второй вариант. В пробирку вносят по одной капле растворов соли магния NH_4Cl и концентрированного аммиака.

Реакции катионов V аналитической группы

Реактивы	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Bi^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	SbCl_6^{3-}	SbCl_6^-
NaOH, KOH NH_4OH	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ грязно-зеленый, постепенно буреющий	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурый	$\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$ белый	$\downarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ белый	$\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ белый	$\downarrow \text{Sb}(\text{OH})_3$ белый	$\downarrow \text{SbO}(\text{OH})_3$ белый
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Fe}^{2+} *$	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурый	$\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$ белый	$\text{Mn}^{2+} *$	$\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ белый	$\downarrow \text{Sb}(\text{OH})_3$ белый	$\downarrow \text{SbO}(\text{OH})_3$ белый
Окислители в щелочной среде	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурый	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурый	$\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$ белый	$\downarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ черно-бурый	белый	$\downarrow \text{SbO}(\text{OH})_3$ белый	$\downarrow \text{SbO}(\text{OH})_3$ белый
Сильные окислители в кислой среде	Fe^{3+}	-	-	MnO_4^- фиолетовый	-	SbCl_6^- бесцветный раствор	-
NaOH (избыток) + H_2O_2	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурый	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурый	$\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$ белый	$\downarrow \text{MnO}(\text{OH})_2$ темно- коричневый	$\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ белый	$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ в растворе	$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ в растворе
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	$\downarrow \text{FeCO}_3$ белый	$\downarrow \text{FeOHCO}_3$ красно-бурый	$\downarrow \text{BiOHCO}_3$ белый	$\downarrow (\text{MnOH})_2\text{CO}_3$ белый	$\downarrow (\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ белый	$\downarrow \text{Sb}(\text{OH})_3$ белый	$\downarrow \text{SbO}(\text{OH})_3$ белый
Na_2HPO_4	$\downarrow \text{FeHPO}_4,$ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ зеленый	$\downarrow \text{FePO}_4$ желтый	$\downarrow \text{BiPO}_4$ белый	$\downarrow \text{MnHPO}_4,$ $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ белый	$\downarrow \text{MgHPO}_4,$ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ белый	$\downarrow (\text{SbO})_3\text{PO}_4$ белый	$\downarrow \text{SbO}(\text{OH})_3$ белый
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\downarrow \text{FeS}$ черный	$\downarrow \text{FeS} + \text{S}$ черный	$\downarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$ черный	$\downarrow \text{MnS}$ телесный	$\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ белый	$\downarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$ оранжевый	$\downarrow \text{Sb}_2\text{S}_5$ оранжевый
Восстановители	-	Fe^{2+}	$\downarrow \text{Bi}$ черный	-	-	$\downarrow \text{Sb}$ черный	$\downarrow \text{Sb}$ черный
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\downarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ синий	Бурый осадок переменного состава	-	Бурый осадок переменного состава	-	-	-
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\downarrow \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый	$\downarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ синий	-	Бурый осадок переменного состава	-	-	-
KNCS	-	$\text{Fe}(\text{NCS})_3$ крово-красный раствор	$\text{Bi}(\text{NCS})_6^{3-}$ желтый раствор	-	-	-	-

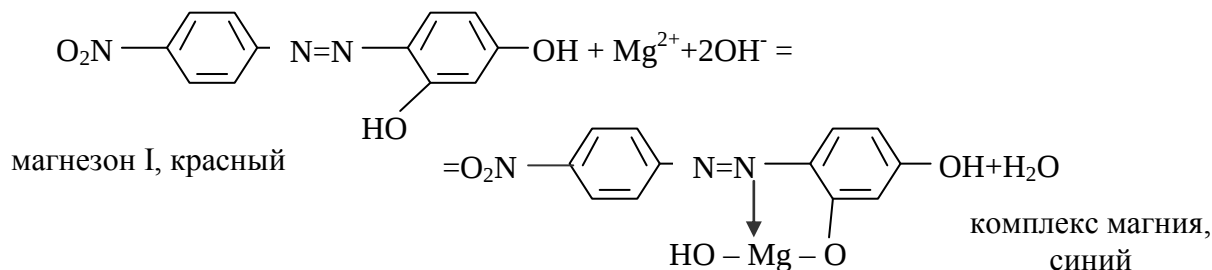
*Из раствора постепенно осаждаются продукты окисления

Каплю смеси наносят на стекло и рядом помещают каплю раствора Na_2HPO_4 . Приводят капли в соприкосновение и через 1-3 мин наблюдают под микроскопом образование прозрачных бесцветных кристаллов магнийаммонийфосфата.

Условия проведения реакции. Реакция образования NH_4MgPO_4 достаточно чувствительна: предел обнаружения $\sim 0,010$ мкг (по другим данным - около 10 мкг), предельное разбавление $8,3 \cdot 10^4$ мл/г. Мешают катионы Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и другие, дающие малорастворимые фосфаты. Реакция протекает в щелочной среде ($\text{pH} = 9$).

Реакцию можно проводить как микрокристаллоскопическую.

Опыт 3. Реакция с магниезом I (п-нитробензолорезорцином). В щелочной среде магниезон I, имеющий красную окраску, образует с катионами Mg^{2+} комплекс синего цвета, сорбирующийся на осадке гидроксида магния. Предположительно реакцию можно описать схемой:



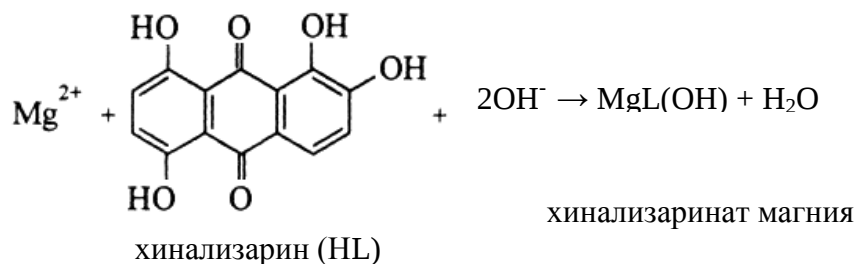
В этой схеме показано строение фрагмента образующегося комплекса. С атомом магния(II) связаны, по-видимому, и другие лиганды (например, молекулы воды), поскольку координационное число 3 для магния (II) нехарактерно.

Методика выполнения реакции. На предметное стекло наносят каплю раствора соли магния и добавляют каплю щелочного раствора магниезона. Образуется синий осадок. При малых концентрациях катиона магния осадок не выделяется, а раствор окрашивается в синий цвет.

Условия проведения реакции.

Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,5 мкг. Мешают многие катионы (Cd^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и др.), также образующие окрашенные комплексы с магниезоном.

Опыт 4. Реакция с хинализирином. Катион Mg^{2+} при взаимодействии с хинализирином в щелочной среде дает синий осадок комплексного соединения — хинализината магния состава $\text{MgL}(\text{OH})$, где HL — условное обозначение молекулы хинализина:

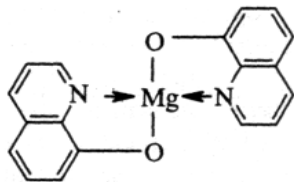


Строение комплекса точно неизвестно. Раствор самого хинализина в щелочной среде имеет фиолетовую окраску.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3—4 капли раствора MgCl_2 , 2-3 капли спиртового раствора хинализина и 2—3 капли раствора NaOH . Выпадает синий осадок хинализината магния, а раствор окрашивается в васильково-синий цвет.

Условия проведения реакции. При небольшом содержании катионов магния в растворе осадок не выпадает, а раствор окрашивается в васильково-синий цвет. Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,25 мкг. Мешают катионы алюминия. Реакция протекает в щелочной среде.

Опыт 5. Реакция с 8-оксихинолином $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$. Катионы Mg^{2+} образуют с 8-оксихинолином в аммиачной среде при $\text{pH} \approx 8-13$ (лучше - при нагревании) желто-зеленый кристаллический осадок внутримолекулярного соединения — оксихинолината магния:



Осадок оксихинолината магния растворим в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2—3 капли раствора хлорида магния, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорид аммония до растворения первоначально выпавшего белого осадка гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. К раствору прибавляют по каплям раствор 8-оксихинолина до выпадения желто-зеленого осадка оксихинолината магния.

Условия проведения реакции. Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,25 мкг. Мешают катионы, также образующие комплексы с 8-оксихинолином (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} и др.).

Реакции катиона висмута(III)

Соли висмута(III) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых оксосоединений - солей висмутила, формально содержащих катион висмутила BiO^+ (например, BiOCl , BiONO_3 и др.). Если соль висмута(III) растворить в воде, то получают мутный раствор вследствие образования частиц продуктов гидролиза. Для подавления гидролиза и получения мутных растворов соль висмута(III) растворяют не в чистой воде, а в растворах кислот, чаще всего - в растворе HCl , в котором висмут(III) присутствует в форме хлоридных комплексов $[\text{BiCl}_6]^{3-}$. На практике обычно используют солянокислые растворы хлорида висмута(III).

Опыт 1. Реакции с щелочами и аммиаком. При прибавлении растворов щелочей или аммиака к раствору соли висмута(III) выпадает белый осадок гидроксида $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

Осадок растворяется в минеральных кислотах. При нагревании белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$ желтеет вследствие образования оксогидроксида висмута(III) $\text{BiO}(\text{OH})$ (гидроксида висмутила):



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора хлорида висмута(III) и прибавляют по каплям раствор NaOH до выпадения белого осадка $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

Опыт 2. Реакция гидролиза. Разбавление водой растворов солей висмута(III) приводит к их гидролизу с выделением белого осадка оксохлорида висмута BiOCl (хлорида висмутила):

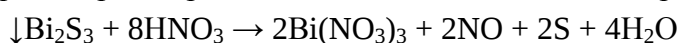


При прибавлении раствора HCl и нагревании осадок растворяется (обратная реакция). В отличие от оксохлоридов сурьмы, осадок оксохлорида висмута(III) не растворяется в растворах винной кислоты и ее солей.

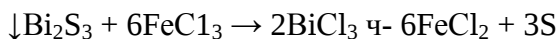
Методика выполнения реакции. К 2-3 каплям солянокислого раствора хлорида висмута(III) в пробирке прибавляют по каплям воду до выпадения белого осадка BiOCl .

Опыт 3. Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Висмут(III) при реакции с сульфид-ионами в кислой среде образует черно-коричневый осадок сульфида висмута(III) Bi_2S_3 .

Осадок не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, за исключением разбавленной HNO_3 , в которой он растворяется с выделением свободной серы:



Осадок сульфида висмута растворяется в присутствии хлорида железа(III) FeCl_3 — также с выделением свободной серы:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3—4 капли солянокислого раствора хлорида висмута(III) и прибавляют по каплям раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, или сероводородной воды. Выпадает черно-коричневый осадок сульфида висмута Bi_2S_3 .

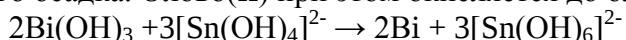
Опыт 4. Реакция с иодидами (фармакопейная). При прибавлении растворов иодидов к кислым растворам висмута(III) выпадает черный осадок иодида висмута(III) BiI_3 , растворимый в избытке реагента с образованием оранжевого раствора, содержащего тетраиодовисмутат(III)-ионы $[\text{BiI}_4]^-$.

Разбавление полученного раствора водой приводит к выпадению BiI_3 с последующим его гидролизом и образованием желто-оранжевого оксоиодида висмута BiOI (иодида висмутила). Суммарно реакцию гидролиза можно описать схемой:

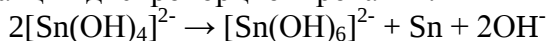


Методика выполнения реакции. В пробирку вносят около 5 капель солянокислого раствора хлорида висмута(III) и прибавляют по каплям раствор KI до выпадения черного осадка иодида висмута(III). Дальнейшее прибавление избытка раствора KI приводит к растворению осадка и образованию оранжевого раствора. При прибавлении воды к этому раствору и его нагревании образуется оранжевый осадок иодида висмутила BiOI .

Опыт 5. Реакция восстановления висмута(III) до висмута(0) соединениями олова(II). В щелочной среде ($\text{pH} \approx 10$) олово(II) восстанавливает висмут(III) до металлического висмута, выделяющегося в виде черного осадка. Олово(II) при этом окисляется до олова(IV):



При большом избытке щелочи и нагревании выпадает также черный осадок металлического олова вследствие протекания реакции диспропорционирования:

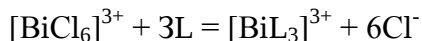


При недостатке щелочи может выпасть черный осадок оксида олова(II) SnO :



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2 капли солянокислого раствора хлорида олова(II), 8—10 капель 2 моль/л раствора NaOH до растворения первоначально выпавшего осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и добавляют 1-2 капли раствора соли висмута(III). Выпадает осадок черного цвета - металлический висмут.

Опыт 6. Реакция с тиокарбамидом (тиомочевинной). Висмут(III) при взаимодействии с тиокарбамидом $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в кислой среде образует растворимый комплекс желтого цвета состава $[\text{BiL}_3]^{3+}$, где L - условное обозначение молекулы тиокарбамида:



Методика выполнения реакции. На предметное стекло наносят каплю солянокислого раствора хлорида висмута(III) и добавляют кристаллик тиокарбамида. Капля окрашивается в оранжевый цвет.

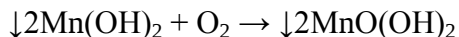
Условия проведения реакции. Мешают катионы Hg_2^{2+} , Fe^{3+} . Реакция протекает в кислой среде.

Реакции катиона марганца Mn^{2+} .

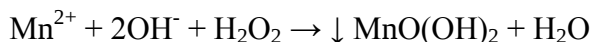
Аквокомплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ марганца(II) окрашены в бледно-розовый цвет, поэтому водные растворы солей марганца(II) при достаточно больших концентрациях имеют бледно-розовую окраску. Сильно разбавленные водные растворы солей марганца(II) практически бесцветны.

Опыт 1. Реакции с щелочами и аммиаком. При прибавлении растворов щелочей или аммиака к растворам, содержащим катионы Mn^{2+} , выпадает белый осадок гидроксида марганца(II) состава $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

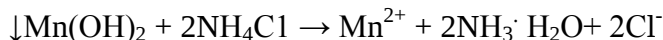
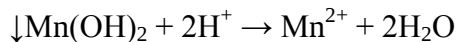
При стоянии осадок бурет за счет окисления кислородом воздуха до черно-коричневого оксогидроксида марганца(IV) состава $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (H_2MnO_3):



При действии щелочей на растворы солей марганца(II) в присутствии пероксида водорода образующийся вначале гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется пероксидом водорода до черно-коричневый $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворяется в разбавленных растворах сильных кислот и в насыщенном растворе хлорида аммония:



Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ не растворяется при действии этих реагентов.

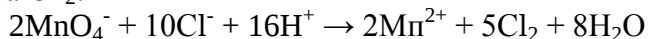
Методика выполнения реакции.

а) В пробирку вносят 3 - 4 капли раствора соли марганца(II) и прибавляют по каплям раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$. При стоянии осадок темнеет вследствие образования $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

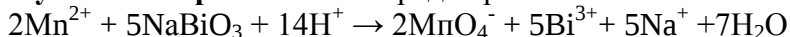
б) К свежевыпавшему осадку $\text{Mn}(\text{OH})_2$, полученному, как описано выше, прибавляют по 3 - 4 капли растворов NaOH и H_2O_2 . Белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ переходит в черно-коричневый $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Опыт 2. Реакции окисления катионов Mn^{2+} до перманганат-ионов. Катионы Mn^{2+} под действием различных окислителей окисляются до перманганат-ионов MnO_4^- , окрашивающих раствор в малиново-фиолетовый цвет. В качестве окислителей применяют висмутат натрия NaBiO_3 , персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, диоксид свинца PbO_2 и др. Чаще всего используют висмутат натрия. Реакцию окисления катионов Mn^{2+} до MnO_4^- используют для открытия этих катионов в растворе.

Реакции окисления проводят в отсутствие хлорид-ионов Cl^- , так как они восстанавливаются перманганат-ионами до хлора Cl_2 :



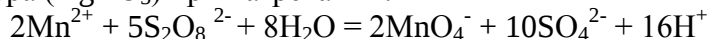
А) Окисление висмутатом натрия в кислой среде протекает по схеме:



Избыток висмутата натрия может маскировать окраску раствора.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят ~5 капель концентрированной HNO_3 , несколько крупинок висмутата натрия. Смесь перемешивают и прибавляют к ней 1 - 2 капли раствора сульфата MnSO_4 или нитрата $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ марганца(II) (но не хлорида MnCl_2 !). Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет.

Б) Окисление персульфатом аммония. Реакцию проводят в кислой среде в присутствии катализатора - солей серебра (AgNO_3) при нагревании:

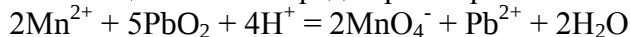


В качестве катализатора применяют также соли кобальта и меди.

В горячем растворе возможно разложение перманганат-ионов, которое замедляется в присутствии фосфорной кислоты H_3PO_4 .

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят несколько кристалликов $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (или ~0,5 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), прибавляют ~2 мл раствора HNO_3 (или H_2SO_4), 2 - 3 капли раствора AgNO_3 и 1 - 2 капли концентрированного раствора H_3PO_4 . Нагревают смесь до кипения и прибавляют каплю раствора соли марганца(II). Раствор окрашивается в малиновый цвет.

В) Окисление диоксидом свинца в кислой среде при нагревании:



При избытке соли марганца(II) образуется $\text{MnO}(\text{OH})_2$, а не перманганат-ион.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят небольшое количество PbO_2 и прибавляют ~1 мл раствора HNO_3 . Смесь нагревают до кипения, прибавляют каплю раствора сульфата или нитрата марганца(II) и опять нагревают до кипения. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

Опыт 3. **Реакция с сульфид-ионами.** Катионы Mn^{2+} с сульфид-ионами S^{2-} образуют осадок сульфида марганца(II) MnS розовато-телесного цвета.

Осадок растворяется в разбавленных кислотах.

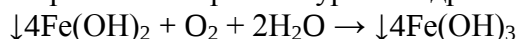
Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3 - 4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют 1 - 2 капли раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (или сульфида натрия Na_2S) или сероводородной воды. Выпадает осадок сульфида марганца(II) телесно-розового цвета.

Реакции катиона железа(II) Fe^{2+} .

Акво-ионы железа(II) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ практически бесцветны, поэтому растворы солей железа(II) обычно не окрашены.

Опыт 1. **Реакции с щелочами и аммиаком.** Катионы Fe^{2+} образуют с щелочами и аммиаком белый осадок гидроксида железа(II) $Fe(OH)_2$.

Гидроксид $Fe(OH)_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах. При стоянии на воздухе гидроксид железа(II) $Fe(OH)_2$ постепенно темнеет вследствие окисления железа(II) до железа(III) кислородом воздуха и образования красно-бурого гидроксида железа(III) $Fe(OH)_3$:



При действии щелочей на растворы солей железа(II) в присутствии пероксида водорода сразу образуется красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$ гидроксида железа(III):

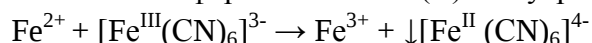


Методика выполнения реакции.

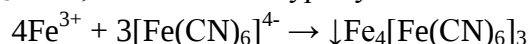
а) В пробирку вносят 5-6 капель раствора соли железа(II) и по каплям прибавляют раствор $NaOH$ до прекращения выпадения белого осадка $Fe(OH)_3$. На воздухе осадок постепенно темнеет.

б) К свежеприготовленному, как описано выше, белому осадку $Fe(OH)_2$ прибавляют по 2-3 капли растворов $NaOH$ и H_2O . Окраска осадка изменяется до красно-бурой.

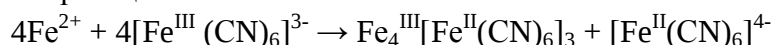
Опыт 2. **Реакция с гексацианоферратом(III) калия - феррицианидом калия** (фармакопейная). Катионы Fe^{2+} реагируют с феррицианидом калия $K_3[Fe(CN)_6]$ в кислой среде с образованием темно-синего осадка «турнбулевой сини». Ранее полагали, что состав этого осадка соответствует формуле $Fe_3[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ с переменным числом молекул воды, причем, в зависимости от условий осаждения, состав осадка изменяется и может соответствовать, например, формуле $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6] \cdot xH_2O$ при избытке катионов калия в растворе. Однако позднее было показано, что уже при образовании этого осадка осуществляется окислительно-восстановительный процесс с переносом электрона от «внешнесферного» железа(II) к внутрисферному железу (III):



Образующиеся катионы Fe^{3+} и анионы $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ дают темно-синий осадок конечного продукта состава $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot H_2O$, названный «турнбулевой синью»:



Суммарное уравнение реакции:



По составу, структуре и свойствам осадок «турнбулевой сини» идентичен осадку «берлинской лазури», получаемому при прибавлении раствора ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$ к растворам солей железа(III).

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2 - 3 капли раствора соли железа(II), прибавляют 1 - 2 капли раствора HCl и 2 - 3 капли раствора феррицианида калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок «турнбулевой сини».

Условия проведения реакции.

Реакция очень чувствительна: предел обнаружения 0,05 мкг. Осадок «турнбулевой сини» не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде.

Опыт 3. **Реакция с сульфид-ионами** (фармакопейная). Катионы Fe^{2+} образуют с сульфид-ионами в нейтральной или аммиачной среде черный осадок сульфида железа(II) FeS .

Осадок растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3 - 4 капли раствора соли железа(II) и прибавляют 2 - 3 капли раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или сульфида натрия). Выпадает черный осадок сульфида железа(II).

Реакции катиона железа(III) Fe^{3+}

Акво-ионы железа(III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водных растворах окрашены в желтый цвет и частично гидролизваны до растворимых гидроксоаквокомплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, также окрашенных в желто-бурый цвет. Поэтому водные растворы солей железа имеют желтую или красновато-бурю окраску.

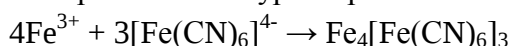
Опыт 1. **Реакция с щелочами и аммиаком.** Катионы Fe^{3+} при взаимодействии с щелочами и аммиаком в водных растворах образуют красно-бурый осадок гидроксида железа(III).

Осадок растворим в разбавленных кислотах; не растворяется в насыщенном растворе хлорида аммония (в отличие от белого осадка гидроксида железа(II)), а также в растворах щелочей.

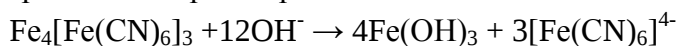
Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа(III) и прибавляют 3-4 капли раствора NaOH . Выпадает красно-бурый осадок гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Опыт 2. **Реакция с гексацианоферратом(II) калия - с ферроцианидом калия** (фармакопейная). Катионы Fe^{3+} в кислой среде ($\text{pH} \approx 2-3$) реагируют ферроцианидом калия с образованием темно-синего осадка «берлинской лазури». Состав осадка чистой «берлинской лазури» описывают формулой $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с переменным количеством молекул воды. Показано, однако, что, в зависимости от условий осаждения, осадок «берлинской лазури», как и осадок «турнбулевой сини», увлекает из раствора другие катионы, так что его состав несколько изменяется и может соответствовать, например, формуле $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Поэтому соединения данного типа называют «берлинскими лазуриями».

Реакция образования чистой «берлинской лазури» протекает по схеме:



Как и в случае «турнбулевой сини», осадок «берлинской лазури» не растворяется в кислотах, разлагается при прибавлении раствора щелочи



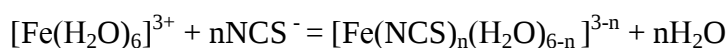
Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа(III), прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает темно-синий осадок «берлинской лазури».

Условия проведения реакции.

Осадок «берлинской лазури» неустойчив в щелочной среде, но стабилен в кислом растворе, поэтому реакцию проводят в кислой среде при $\text{pH} \approx 2-3$. Реакция высокочувствительна: открываемый минимум $\sim 0,05$ мкг, предельное разбавление ~ 106 мл/г. Мешают, как и при получении осадка «турнбулевой сини», окислители и восстановители.

Опыт 3. **Реакция с тиоцианат-ионами** (фармакопейная). Катионы Fe^{3+} реагируют с тиоцианат-ионами NCS^- с образованием тиоцианатных комплексов железа(III) красного цвета. В зависимости от соотношения концентраций реагентов могут доминировать комплексы различного состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 1, 2, 3, \dots, 6$. Все они имеют красную окраску и находятся в равновесии. Для подавления образования гидроксокомплексов, содержащих гидроксильные группы, реакцию проводят в кислой среде при $\text{pH} \approx 3$.

Реакция протекает по схеме:

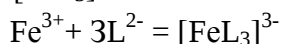


Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа(III) прибавляют 2-3 капли раствора тиоцианата аммония NH_4NCS или калия KNCS . Раствор окрашивается в красный цвет.

Условия проведения реакции. Реакция высокочувствительна: предел обнаружения катионов железа(III) составляет 0,25 мкг. Мешают многие вещества: окислители, восстановители, ртуть(II), фториды, иодиды, фосфаты, цитраты, тартраты и другие соединения. Катионы железа(II) Fe^{2+} не мешают. Реакция лучше протекает в кислой среде при $\text{pH} \approx 3$.

Опыт 4. Реакция с сульфосалициловой кислотой (фармакопейная). Катион Fe^{3+} реагирует в водных растворах с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенных комплексов. Наиболее устойчив комплекс желтого цвета, содержащий железо(III) и анионы сульфосалициловой кислоты в мольном соотношении железо(III): сульфосалицилат-анион, равном 1:3, т. е. на один атом железа приходятся три сульфосалицилатных лиганда. Этот комплекс доминирует в аммиачном растворе. Точное строение комплексов в растворе неизвестно.

Предполагается, что при $\text{pH}=9-11,5$ реакция протекает с образованием трисульфосалицилатоферрат(III)-ионов $[\text{FeL}_3]^{3-}$ по схеме:



где H_2L - условное обозначение молекулы сульфосалициловой кислоты, а L^{2-} - обозначение сульфосалицилат-аниона, образовавшегося из сульфосалициловой кислоты при отщеплении двух протонов предположительно от групп COOH и SO_3H .

По-видимому, при $\text{pH} = 2-2,5$ образующийся красный комплекс содержит железо(III) и сульфосалицилатный лиганд в мольном соотношении 1:1, при $\text{pH} = 4-8$ бурый комплекс - в мольном соотношении 1:2.

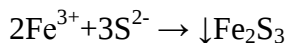
Сходные реакции катионы Fe^{3+} дают и с салициловой кислотой — орто -оксибензойной кислотой $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят ~5 капель раствора соли железа(III), прибавляют ~10 капель раствора сульфосалициловой кислоты и ~0.5 концентрированного раствора аммиака. Раствор принимает желтую окраску.

Если вместо раствора аммиака прибавить ~1 мл раствора HCl (1:1), то получают не желтый, а красный раствор.

Условия проведения реакции. В зависимости от pH среды и соотношения реагирующих компонентов состав и окраска образующихся комплексов могут быть различными. Так, при $\text{pH} \approx 2-2,5$ доминируют комплексы красного цвета, при $\text{pH} \approx 4-8$ - бурого и при $\text{pH} \approx 9-11,5$ - желтого. При обнаружении катионов Fe^{3+} реакцией с сульфосалициловой кислотой предельная концентрация железа(III) составляет 0,05 мкг/мл, т. е. реакция - высокочувствительная.

Опыт 5. Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Катионы Fe^{3+} при взаимодействии с сульфид-ионами S^{2-} в нейтральных или слабоаммиачных растворах образуют черный осадок сульфида железа(III) Fe_2S_3 :



Осадок растворяется в минеральных кислотах.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа(III) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или Na_2S) либо сероводородной воды. Выделяется черный осадок сульфида железа(III).

Условия проведения реакции. Реакция протекает в нейтральных или слабоаммиачных растворах.

Реакции катионов сурьмы(III) и (V)

Соли сурьмы(III) и сурьмы(V) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых основных солей сурьмы. Поэтому обычно используют кислые растворы сурьмы(III) и сурьмы(V), в которых их гидролиз подавляется, и образуются соответствующие

ацидокомплексы. Так, в концентрированных растворах HCl присутствуют ацидокомплексы $[SbCl_4]^-$ или $[SbCl_6]^-$.

Соединения сурьмы окрашивают пламя газовой горелки в голубой цвет.

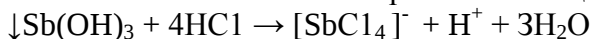
Реакции катиона сурьмы(III)

Опыт 1. Реакции с щелочами и раствором аммиака. При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору, содержащему сурьму(III), выпадает белый осадок гидроксида сурьмы(III) $Sb(OH)_3$ (который можно также представить как сурьмяную кислоту H_3SbO_3 или $HSbO_2 \cdot H_2O$).

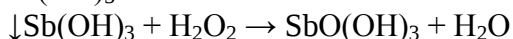
Свежевыпавший осадок $Sb(OH)_3$ растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов $[Sb(OH)_4]^-$:



Осадок $Sb(OH)_3$ растворяется также и в кислотах с образованием ацидокомплексов:



При действии щелочи в присутствии пероксида водорода H_2O_2 сурьма (III) окисляется до сурьмы(V), давая белый осадок $SbO(OH)_3$:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора сурьмы(III), прибавляют 3-4 капли дистиллированной воды и затем по каплям - раствор NaOH до выпадения белого осадка $Sb(OH)_3$. Продолжают прибавление по каплям раствора NaOH при перемешивании содержимого пробирки до растворения выпавшего осадка.

Опыт 2. Реакция гидролиза. Разбавление водой растворов, содержащих сурьму(III), приводит к ее гидролизу. Так, при добавлении воды к солянокислому раствору сурьмы(III) гидролиз идет (при pH = 3-4) с выделением белого осадка малорастворимого оксохлорида сурьмы(III) состава $SbOCl$.

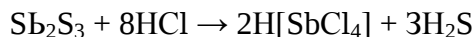
Свежевыпавший осадок оксохлорида сурьмы растворяется (лучше - при нагревании) в растворах HCl, винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$ и ее солей.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы(III) и прибавляют по каплям воду до образования белого хлопьевидного осадка $SbOCl$.

Опыт 3. Реакция с сульфид-ионами. Сульфид-ионы S^{2-} в кислой среде осаждают из растворов сурьмы(III) оранжевый осадок сульфида сурьмы(III) Sb_2S_3 .

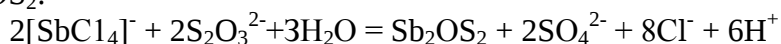
При избытке сульфид-ионов осадок растворяется с образованием тиосоли, содержащей анион SbS_3^{3-} .

Осадок сульфида сурьмы(III) растворяется также в концентрированной HCl при нагревании, в растворах щелочей:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы(III), 2 капли концентрированной HCl и прибавляют по каплям раствор сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (или сульфида натрия Na_2S) или сероводородную воду. Выпадает оранжевый осадок сульфида сурьмы (III).

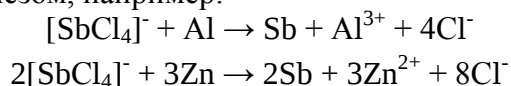
Опыт 4. Реакция с тиосульфатом натрия. Прибавление раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ к кислому раствору сурьмы(III) приводит к образованию красного осадка «сурьмяной киновари» состава Sb_2OS_2 :



Ранее полагали, что этот осадок представляет собой смесь Sb_2S_3 и Sb_2O_3 . Мешает висмут(III), образующий черный осадок.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого хлорида сурьмы(III) и прибавляют 2-3 капли раствора тиосульфата натрия. Выпадает красный осадок.

Опыт 5. Реакции восстановления сурьмы(III) до металлической сурьмы. Сурьма(III) восстанавливается до металлической сурьмы в кислой среде металлическими магнием, алюминием, цинком, оловом, железом, например:



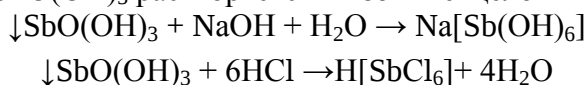
Металлическая сурьма выделяется в виде черного осадка на поверхности металла.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора хлорида сурьмы(III) и кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Поверхность металла чернеет вследствие выделения хлопьевидного осадка свободной сурьмы.

Реакции катиона сурьмы(V)

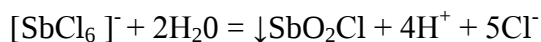
Опыт 1. Реакция с щелочами и аммиаком. Сурьма(V) образует с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком белый осадок состава $\text{SbO}(\text{OH})_3$.

Свежевыпавший осадок $\text{SbO}(\text{OH})_3$ растворяется в избытке щелочи и в сильных кислотах:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора сурьмы(V) и прибавляют по каплям раствор NaOH до выпадения белого осадка $\text{SbO}(\text{OH})_3$. При дальнейшем прибавлении раствора щелочи осадок растворяется.

Опыт 2. Реакция гидролиза. При разбавлении водой растворов сурьмы(V) последняя гидролизуется с образованием основных солей. Так, при прибавлении воды к солянокислому раствору сурьмы(V) гидролиз идет до образования белого осадка оксохлорида сурьмы(V) состава SbO_2Cl :

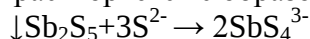


Осадок SbO_2Cl растворяется в избытке HCl (обратная реакция) и в растворах винной кислоты и ее солей.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора сурьмы(V) и по каплям прибавляют дистиллированную воду до выпадения белого осадка SbO_2Cl .

Опыт 3. Реакция с сульфид-ионами. При реакции с сульфид-ионами в кислой среде сурьма(V) образует оранжевый осадок сульфида сурьмы(V) Sb_2S_5 .

При избытке сульфид-ионов осадок растворяется с образованием тиосолей:



Осадок Sb_2S_5 растворяется в щелочах. В концентрированной HCl при нагревании сульфид сурьмы(V) растворяется с выделением свободной серы и восстановлением сурьмы(V) до сурьмы(III):



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят ~3 капли солянокислого раствора сурьмы(V), 2 капли концентрированной HCl и прибавляют по каплям раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или сульфид натрия Na_2S) либо сероводородную воду. Выпадает оранжевый осадок Sb_2S_5 . Прибавление избытка реагента приводит к растворению осадка.

Опыт 4. Реакция восстановления сурьмы(V) до металлической сурьмы. Сурьма(V), как и сурьма(III), восстанавливается в кислой среде металлическим магнием, цинком, алюминием, оловом, железом до свободной сурьмы. Условия восстановления сурьмы(V) аналогичны условиям проведения реакции сурьмы(III).

Другие аналитические реакции катиона сурьмы(V).

Метилфиолетовый с сурьмой(V) в солянокислых растворах (в форме $[SbCl_6]^-$) реагирует с образованием тонкой суспензии малорастворимого соединения синего-фиолетового цвета.

Иодидами сурьмы(V) восстанавливается до сурьмы(III). При этом реакционная смесь принимает бурую окраску за счет выделения иода I_2 .

Анализ смеси катионов V группы (самостоятельная работа)

1. Растворение смеси.

Анализируемую смесь (нитратов, сульфатов, хлоридов) растворить в воде. Отметить цвет раствора. Если при растворении образовался осадок белого цвета, возможно присутствие в смеси катионов Bi^{3+} и Sb (III) и (V). Отцентрифугировать и отделить осадок, открывать в нем катионы Bi^{3+} , Sb (III) и (V).

2. Обнаружение Bi^{3+} , Sb(III) и (V).

а) Осадок основных солей висмута и сурьмы обработать 8-10 каплями 1 М раствора винной кислоты, перемешать и отцентрифугировать. В осадке остался $BiOCl$, в центрифугате тартратный комплекс Sb(III) и Sb(V).

б) В виннокислом растворе открыть Sb(III). Для этого на кусочек оловянной фольги нанести каплю раствора и через 1-2 мин наблюдать черное пятно металлической сурьмы. Можно восстановить ионы Sb(III) действием металлического железа или цинка, для чего к 3-4 каплям раствора добавить крупинки железа или цинковой пыли. Наблюдать выпадение черного осадка металлической сурьмы.

Можно открыть сурьму в присутствии висмута реакцией с метиловым фиолетовым, предварительно окислив Sb(III) до Sb(V) (как описано выше).

в) Обнаружение катиона Bi^{3+} .

К осадку, полученному в п. 2,а, прибавить несколько капель свежеприготовленного раствора станнита натрия. Образование осадка черного цвета подтверждает присутствие катионов Bi^{3+} в смеси.

3. Обнаружение катиона Fe^{2+} .

В пробирку поместить 1-2 капли анализируемого раствора, прибавить 1 каплю 2 М раствора HCl и 1-2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Образование осадка «турнбулевой сини» указывает на присутствие катионов Fe^{2+} .

4. Обнаружение катиона Fe^{3+} .

а) В пробирку поместить 1-2 капли исследуемого раствора, прибавить 1 каплю 2 М раствора HCl и 1-2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Образование осадка «берлинской лазури» указывает на присутствие катионов Fe^{3+} .

б) В пробирку поместить 1-2 капли исследуемого раствора, прибавить 2-3 капли раствора $KNCS$ (NH_4NCS). Окрашивание раствора в кроваво-красный цвет подтверждает наличие ионов Fe^{3+} .

5. Обнаружение катиона Mn^{2+} .

В пробирку поместить 1-2 капли анализируемого раствора, добавить 5-6 капель воды, 3-4 капли 6 М раствора HNO_3 и внести немного порошка $NaBiO_3$. Окрашивание раствора в красно-фиолетовый цвет указывает на присутствие ионов Mn^{2+} .

6. Отделение и обнаружение катиона Mg^{2+} .

а) В центрифужную пробирку поместить 10-15 капель анализируемого раствора, прибавить равный объем 2 М раствора $NaOH$, 6-8 капель 3 % раствора H_2O_2 , а затем избыток раствора $NaOH$ до полного осаждения гидроксидов (проверить полноту осаждения). Перемешать смесь и отцентрифугировать. Центрифугат отбросить. К осадку прибавить 8-10 капель насыщенного раствора NH_4Cl , перемешать, отцентрифугировать. В центрифугате открывать катионы Mg^{2+} .

б) К 3-4 каплям центрифугата прибавить равный объем раствора Na_2HPO_4 и по каплям, при энергичном перемешивании добавить 2 М раствор NH_4OH до слабощелочной реакции ($pH \sim 9$). Образование белого кристаллического осадка указывает на присутствие иона Mg^{2+} . Провести

проверочную реакцию на катион Mg^{2+} микрокристаллоскопическим способом (см. выше).

7. Проверочные реакции на Bi^{3+} и Mn^{2+} .

Осадок гидроксидов после отделения Mg^{2+} обработать 6-8 каплями 2 М HNO_3 или 1 М H_2SO_4 отцентрифугировать. В центрифугате открывать катион Bi^{3+} любой реакцией: станнитом натрия, иодидом калия.

Черно-бурый нерастворившийся осадок указывает на наличие марганца (IV). К осадку прибавить несколько капель 6 М HNO_3 и немного $NaBiO_3$ до появления красно-фиолетового окрашивания, присущего иону MnO_4^- .

Выполнение анализа

Результаты опытов оформить в виде таблицы:

1. Объект анализа (агрегатное состояние, цвет, запах): _____
2. Предварительные испытания:
 pH _____
3. Дробное обнаружение

Реактивы	Использование для предварительного обнаружения	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Bi^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
		Уравнения реакций				
NaOH, KOH нед.						
NaOH, KOH изб.	док-ва присутствия Kt V группы					
NaOH, изб. + NH_4Cl , насыщ.	отделение Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} от Bi^{3+} , Fe^{3+} в V гр.					
NaOH, изб. + H_2O_2 (ок-ль), 3%	док-ва присутствия Kt V группы					
NaOH, изб. + H_2O_2 , 3% + NH_4Cl , насыщ.	для отделения Mg^{2+} от других катионов V гр. С переводом Mn^{2+} в $Mn(IV)$ и Fe^{2+} в Fe^{3+}					
NH_4OH + NH_4Cl , насыщ.	отделение Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} от Bi^{3+} , Fe^{3+}					
NH_4OH , конц.	док-ва присутствия Kt V группы					
NH_4OH + H_2O_2 + NH_4Cl , насыщ.	отделение Mg^{2+} от др. катионов V гр.					
Окислители в щелочной среде	обнаружение Kt V гр.					
Сильные окислители в кислой среде ($NaBiO_3$)	дробное обнаружение Mn^{2+}					
H_2O + $NaCl$	дробное обнаружение Bi^{3+}					
NH_4SCN	дробное обнаружение Fe^{3+}					
Na_2CO_3 , K_2CO_3	обнаружение и отделение Kt V группы					
Na_2HPO_4	обнаружение и отделение Kt V группы					

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	обнаружение Кт V гр.					
Восстановители						
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	дробное обнаружение Fe^{2+}					
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	дробное обнаружение Fe^{3+}					
Тиомочевина	дробное обнаружение Bi^{3+}					
8-оксихинолином $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	обнаружение Mg^{2+}					
магнезоном I	обнаружение Mg^{2+}					
хинализарин	обнаружение Mg^{2+}					

Итоговый вывод работы:

Катионы: _____

Занятие №9

Тема занятия: «Кислотно-основная классификация катионов и анионов. Качественный анализ катионов VI групп»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: рассмотреть качественные реакции катионов шестой группы по кислотно-основной классификации. Разобрать действие группового реагента и специфических реакций. Владеть дробным и систематическим методами анализа смеси катионов шестой группы.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №6.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №8: «Аналитические реакции катионов VI группы по кислотно-основной классификации» и контрольной лабораторной задачи №2: «Анализ смеси катионов четвертой - шестой аналитических групп по кислотно-основной классификации».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5ч.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8.

Тема: «Аналитические реакции катионов VI группы по кислотно-основной классификации»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить качественные реакции катионов шестой группы катионов по кислотно-основной классификации. Разобрать анализ смеси катионов шестой группы и выполнить контрольную задачу.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Выполнить качественные реакции на катионы VI группы.
2. Определить цвет пламени горелки катионов VI группы.
3. Разобрать анализ смеси катионов VI группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Катионы, входящие в состав шестой группы.
2. Общую характеристику катионов VI аналитической группы (состав, общие свойства катионов и их соединений).
3. Действие группового реагента.
4. Специфические реакции катионов VI группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Владеть теоретическим материалом.
 2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
 3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
 4. Выполнить реакции и делать выводы по ним.
 5. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.
- Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. 0,5М растворы солей меди (II), кобальта, никеля, кадмия и ртути (II).
2. 2М растворы HCl и H₂SO₄.
3. 0,5М растворы Na₂CO₃, Na₂HPO₄, K₄[Fe(CN)₆], K₃[Fe(CN)₆], H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈, Co(NO₃)₂, H₂S или (NH₄)₂S, (NH₄)₂[Hg(SCN)₄], KI, K[BiI₄], NH₄NCS.
4. Магнезимальная смесь (смесь растворов хлоридов магния и аммония и аммиака).
5. 2н. растворы КОН или NaOH и NH₄OH.
6. Растворы: 0,1% раствор дитизона, дифенилкарбазида, амиловый спирт, купрона (1-бензоиноксима), диметилглиоксима, 1-нитрозо-2-нафтолом, нитрозо-R-соль.
7. Газовая горелка или спиртовка.
8. Химические стаканы и пробирки.
9. Капельные пипетки, предметные и часовые стекла.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.
2. Частные реакции катионов шестой аналитической группы.
3. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов шестой группы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие из катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп окрашены?
2. Назовите групповые реагенты катионов четвертой, пятой и шестой групп. Опишите их действие на катионы.
3. Какие из гидроксидов катионов четвертой, пятой и шестой групп окисляются пероксидом водорода в щелочной среде?
4. Назовите органические реагенты, используемые для обнаружения катионов четвертой, пятой и шестой групп.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 402-417с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 62-71 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 260-275 с.
6. Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 68-80с.

ШЕСТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

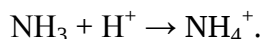
Общая характеристика катионов VI аналитической группы

К шестой группе относят катионы *d*-элементов - Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, которые при взаимодействии с водным раствором аммиака в эквивалентных количествах дают осадок гидроксидов, основных солей или амидокомплексов (Hg), растворимых в избытке реагента с образованием аммиокомплексов. Групповой реагент – концентрированный раствор аммиака.

Наименее устойчивым является ион гексаамминкобальта (II). Он образуется только при достаточно большом избытке NH₃. Ион Co²⁺ легко окисляется до иона Co³⁺, поэтому под действием окислителей ион Co(NH₃)₆²⁺ (*K*_{уст} = 2,45·10⁵) переходит в более прочный ион Co(NH₃)₆³⁺ (*K*_{уст} = 1,62 ·10³⁵).

Аммиокомплексы ртути (II) образуются только при очень большом избытке аммиака и солей аммония.

Аммиокомплексы могут быть разрушены при действии кислот, связывающих NH₃ в ион NH₄⁺:

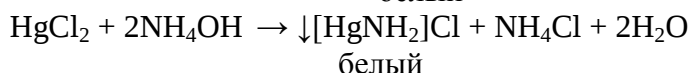
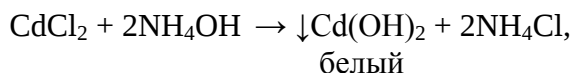
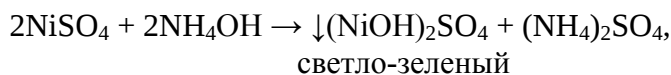
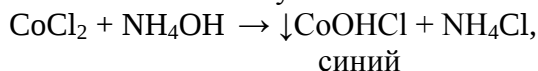
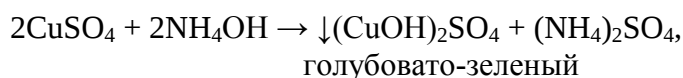


В водных растворах катионы VI группы находятся в гидротированном состоянии в виде аквакомплексов типа $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Аквакомплексы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} окрашены: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - розового цвета, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - голубого цвета, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - зеленого цвета. Окраска аквакомплексов – один из характерных признаков, указывающих на наличие этих ионов в растворе. Выпаривание растворов или действие дегидратирующих веществ, например, спирта, вызывает изменение окраски этих ионов. Так, розовая окраска комплекса $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ заменяется на синюю вследствие дегидратации комплексных ионов и замены молекул воды другими лигандами. Кроме аммино- и аквакомплексов катионы VI группы способны образовывать и другие комплексные соединения (например, HgBr_4^{2-} , CdI_4^{2-} , $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$ и др.), большинство имеют характерную окраску.

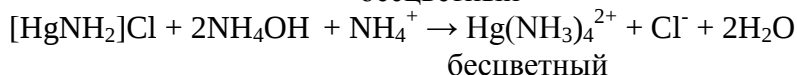
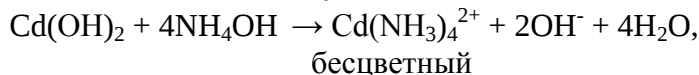
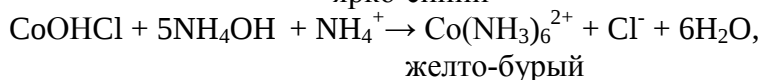
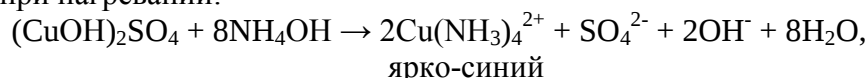
Медь, кобальт и ртуть образуют соединения с разной степенью окисления ионов, поэтому для их обнаружения могут быть использованы реакции окисления-восстановления.

Действие группового реактива на катионы VI группы

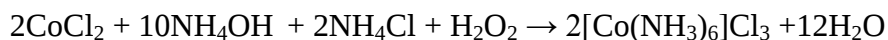
Раствор NH_4OH , прибавленный к растворам солей катионов VI группы в эквивалентных количествах, осаждает эти катионы в виде белых или окрашенных основных солей, гидроксидов и амидокомплексов:



В избытке NH_4OH эти осадки растворяются с образованием амминокомплексов различной окраски. Образование комплекса гексаамминкобальта (II) и тетраамминртути (II) происходит в присутствии NH_4Cl при нагревании:

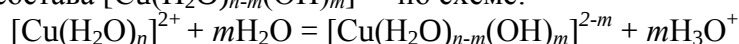


Гексаамминкобальт (II) окисляется кислородом воздуха до гексаамминкобальта (III) вишнево-красного цвета. В присутствии окислителей (H_2O_2) образование гексаамминкобальта (III) происходит мгновенно:



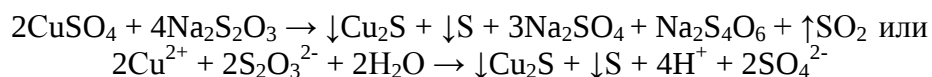
Реакции катиона меди (II)

Акво-ионы меди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ окрашены в голубой цвет, поэтому растворы солей меди(II) имеют голубую окраску с разными оттенками (от голубой до сине-зеленой). В водных растворах акво-ионы меди(II) частично гидролизуются с образованием растворимых гидроксоаквокомплексов состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{n-m}(\text{OH})_m]^{2-m}$ по схеме:



Реакции катионов VI аналитической группы

Реактивы	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
NH_4OH без избытка	$\downarrow (\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ голубовато-зеленый	$\downarrow \text{CoOHCl}$ синий	$\downarrow (\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ светло-зеленый	$\downarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ белый	$\downarrow [\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ белый
NH_4OH избыток	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ярко-синий раствор	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ буро-желтый раствор	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ синий раствор	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ бесцветный раствор	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ бесцветный раствор
NaOH , KOH	$\downarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ голубой	$\downarrow \text{Co}(\text{OH})_2^*$ розовый	$\downarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$ светло-зеленый	$\downarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ белый	HgO желтый
Na_2HPO_4	$\downarrow \text{CuHPO}_4$ $\downarrow \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ голубой	$\downarrow \text{CoHPO}_4$ $\downarrow \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ фиолетовый	$\downarrow \text{NiHPO}_4$ $\downarrow \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ зеленый	$\downarrow \text{CdHPO}_4$ $\downarrow \text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ белый	$\downarrow \text{HgHPO}_4$ $\downarrow \text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ белый
Na_2CO_3	$\downarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ голубой	$\downarrow (\text{CoOH})_2\text{CO}_3$ розово-фиолетовый	$\downarrow (\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ зеленый	$\downarrow (\text{CdOH})_2\text{CO}_3$ белый	$\downarrow \text{HgCO}_3$ или $\downarrow (\text{HgOH})_2\text{CO}_3$ красно-бурый
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\downarrow \text{CuS}$ черный	$\downarrow \text{CoS}$ черный	$\downarrow \text{NiS}$ черный	$\downarrow \text{CdS}$ желтый	$\downarrow \text{HgS}$ черный
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\downarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ красно-бурый	Зеленый осадок переменного состава	Бледно-зеленый осадок переменного состава	$\downarrow \text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый	$\downarrow \text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ желтый
Ректив Чугаева (диметилглиоксим)	Растворимое соединение бурого цвета	-	$\downarrow \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ ало- красный	-	-
Дитизон (H_2Dz)	CuDz коричневый	CoDz фиолетовый	NiDz фиолетовый	CdDz красный	HgDz оранжевый
	Дитизонатные комплексы экстрагируются из водной фазы органическими растворителями				
Окислители	-	Co^{3+}	-	-	-
Восстановители	Cu^+ , Cu^0	-	-	-	$\downarrow \text{Hg}_2^{2+}$, Hg^0
*При избытке щелочи					



Методика выполнения реакции.

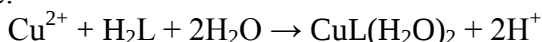
В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди(II), 2-3 капли разбавленного раствора H_2SO_4 и несколько кристалликов тиосульфата натрия. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь Cu_2S и S .

Условия проведения реакции. Реакцию проводят при кипячении, в кислой среде.

Опыт 5. Реакция с купроном (I-бензоинноксимом). Катионы Cu^{2+} при взаимодействии с органическим реагентом - купроном (обычно в аммиачной среде) образуют хлопьевидный зеленый осадок внутрикомплексного соединения состава $\text{CuL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где H_2L - условное обозначение купрона-1-бензоинноксима:



Реакция протекает по схеме:



Протоны, очевидно, отщепляются от обеих гидроксильных групп молекулы купрона. Осадок не растворяется в избытке аммиака.

Методика выполнения реакции.

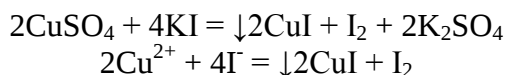
а) В пробирку вносят 2-3 капли кислого раствора соли меди(II), прибавляют 1-2 капли спиртового раствора купрона и 2-3 капли раствора аммиака. Образуется зеленый осадок комплекса меди(II) с купроном.

б) На лист фильтровальной бумаги наносят каплю подкисленного раствора соли меди(II), каплю спиртового раствора купрона и каплю раствора аммиака. На бумаге возникает зеленое пятно.

Условия проведения реакции. Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Предел обнаружения - 0,1 мкг.

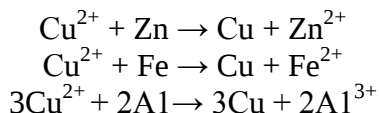
Опыт 6. Реакция с иодидом калия KI.

Иодид калия KI восстанавливает катионы Cu^{2+} до Cu^+ . При этом образуется смесь белого осадка CuI и свободного йода:



Методика выполнения реакции. На предметное стекло наносят 1-2 капли раствора соли меди и 2-3 капли раствора KI и 1-2 капли крахмала (синеющего в присутствии I_2).

Опыт 7. Реакция восстановления меди(II) металлами до металлической меди (фармакопейная). Металлы, расположенные в ряду напряжений металлов левее меди, восстанавливают катионы меди(II) Cu^{2+} до металлической меди. Чаще всего для этого применяют металлические алюминий, цинк, железо. При внесении этих металлов в растворы солей меди(II) поверхность металлов покрывается тонким слоем выделяющейся металлической меди красноватого цвета:



Методика выполнения реакции.

В пробирку с подкисленным раствором соли меди(II) погружают кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди.

Опыт 8. Реакция окрашивания пламени газовой горелки (фармакопейная). Соли меди окрашивают пламя газовой горелки в изумрудно-зеленый цвет.

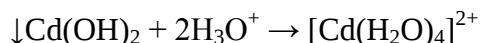
Методика выполнения реакции.

Платиновую или нихромовую проволоку погружают в концентрированную хлороводородную кислоту, затем в сухую соль меди и вносят в пламя газовой горелки, которое окрашивается в зеленый цвет.

Реакции катиона кадмия Cd^{2+}

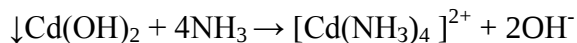
Акво-ионы кадмия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в водных растворах бесцветны.

Опыт 1. **Реакция с щелочами.** При прибавлении раствора щелочи к раствору соли кадмия выпадает белый осадок гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, нерастворимый в избытке щелочи, но растворимый в кислотах:



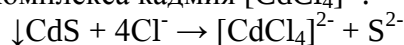
Методика выполнения реакции. На предметное стекло вносят 2-3 капли раствора соли кадмия и прибавляют 1-2 капли раствора NaOH . Образуется белый осадок гидроксида кадмия.

Опыт 2. **Реакция с аммиаком** (фармакопейная). При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему соль кадмия, вначале выпадает белый осадок гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

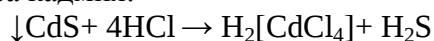


Методика выполнения реакции. На предметное стекло вносят 2-3 капель раствора соли кадмия и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака при перемешивании смеси. Выпадающий вначале белый осадок гидроксида кадмия растворяется в избытке аммиака.

Опыт 3. **Реакция с сульфид-ионами.** Катионы Cd^{2+} образуют с сульфид-ионами S^{2-} в слабокислых или щелочных растворах желтый осадок сульфида кадмия CdS . Осадок нерастворим в щелочах и в растворе сульфида натрия, частично растворим в насыщенном растворе хлорида натрия с образованием хлоридного комплекса кадмия $[\text{CdCl}_4]^{2-}$:



Сульфид кадмия нерастворим в кислотах, за исключением HCl , в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса кадмия:



Методика выполнения реакции. На предметное стекло вносят 1-2 капли раствора соли кадмия, прибавляют 1-2 капли раствора сульфида натрия Na_2S . Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия CdS . К выпавшему осадку прибавляют по каплям насыщенный раствор хлорида натрия NaCl при перемешивании смеси до растворения осадка.

Условия проведения реакции. Реакцию проводят в слабокислых или щелочных растворах. Реакцию на катионы кадмия можно проводить также с сероводородной водой при $\text{pH} \approx 0,5$.

Опыт 4. **Реакция с тетрароданомеркуратом(II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.** Катионы кадмия при взаимодействии с тетрароданомеркуратом(II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ образуют белый кристаллический осадок тетрароданомеркурата(II) кадмия $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Методика выполнения реакции. На предметное стекло вносят 1-2 капли раствора соли кадмия и прибавляют примерно столько же капель раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Выпадают продолговатые бесцветные (или белые - в зависимости от размера частиц осадка) кристаллы тетрароданомеркурата(II) кадмия $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Условия проведения реакции. Реакция высокочувствительна: предел обнаружения составляет около 1 мкг, предельное разбавление равно $\sim 1 \cdot 10^3$ мл/г.

Опыт 5. **Реакция с тетраиодовисмутатом(III) калия.** Катионы кадмия дают с тетраиодовисмутатом(III) калия $\text{K}[\text{BiI}_4]$ иодид кадмия и черный осадок иодида висмута(III) BiI_3 . Осадок иодида висмута(III) растворяется при прибавлении избытка растворов иодида калия KI

или тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

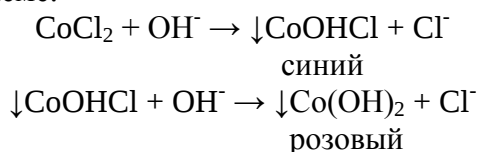
Методика выполнения реакции. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора тетраиодовисмутата(III) калия $\text{K}[\text{BiI}_4]$ и каплю раствора соли кадмия. На бумаге появляется черное пятно. При добавлении по каплям раствора иодида калия или тиосульфата натрия черное пятно исчезает.

Реакции катиона кобальта(II), Co^{2+}

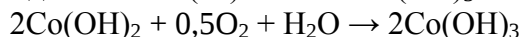
Акво-ионы альта(II) октаэдрической конфигурации $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашены в розовый цвет, поэтому разбавленные водные растворы солей кобальта(II) также имеют розовую окраску. Однако при упаривании водных растворов солей кобальта(II) их фиолетовая окраска меняется на синюю, характерную для комплексов кобальта(II) тетраэдрической структуры.

Соединения кобальта(II) сравнительно легко окисляются до соединений кобальта(III), причем в ряде случаев - уже кислородом воздуха (растворенным в воде), что необходимо учитывать при проведении качественных реакций на кобальт(II). В водных растворах кобальт(II) и кобальт(III) присутствуют исключительно в форме комплексных соединений. Комплексы кобальта(III) устойчивее комплексов кобальта(II), хотя известны и стабильные комплексы кобальта(II).

Опыт 1. Реакция с щелочами. Катионы Co^{2+} при реакции с щелочами вначале образуют синий осадок гидроксосоли кобальта(II) (например, CoOHCl), которая затем переходит в розовый осадок гидроксида кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$. Так, при взаимодействии хлорида кобальта(II) со щелочью реакция протекает по схеме:



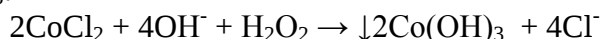
Розовый гидроксид кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$ медленно бурет вследствие окисления кислородом воздуха до черно-бурого гидроксида кобальта(III) состава $\text{Co}(\text{OH})_3$:



Если к розовому осадку $\text{Co}(\text{OH})_2$ прибавить пероксид водорода H_2O_2 , то реакция окисления $\text{Co}(\text{OH})_2$ в черно-бурый $\text{Co}(\text{OH})_3$ протекает практически мгновенно:

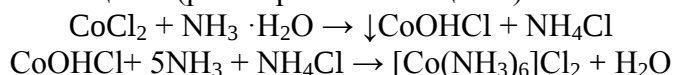


Действие смеси H_2O_2 со щелочью на раствор соли кобальта(II) сразу приводит к образованию черно-бурого осадка $\text{Co}(\text{OH})_3$:

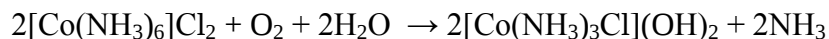


Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта(II), и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании смеси прибавляют водный раствор NaOH или KOH до образования синего осадка CoOHCl , переходящего при дальнейшем прибавлении щелочи в розовый осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$, который через некоторое время постепенно темнеет за счет окисления до $\text{Co}(\text{OH})_3$.

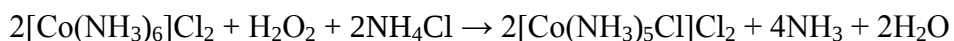
Опыт 2. Реакция с аммиаком (фармакопейная). При реакции катионов Co^{2+} с аммиаком также вначале образуется синий осадок основной соли. Дальнейшее прибавление раствора аммиака приводит к растворению осадка с образованием гексамминкобальт(II)-катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ грязно-желтого цвета (раствор - желтого цвета):



На воздухе раствор постепенно принимает вишнево-красный цвет вследствие окисления кобальта(II) до кобальта(III) с образованием хлоропентаминкобальт(III)-анионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2^-$ вишнево-красного цвета:



В присутствии пероксида водорода и солей аммония реакция окисления $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2^-$ протекает практически мгновенно:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта(II) и медленно, по каплям прибавляют раствор аммиака до выпадения синего осадка $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$. Добавляют несколько кристаллов хлорида аммония и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора. При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на вишнево-красную.

В другую пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта(II), прибавляют 2 капли раствора пероксида водорода и затем по каплям раствор аммиака до выпадения черно-бурого осадка гидроксида кобальта(III). Добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения осадка и образования вишнево-красного раствора, содержащего комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^{2+}$.

Опыт 3. Реакция с тиоцианат-ионами. Катионы Co^{2+} в слабокислой среде реагируют с тиоцианат-ионами NCS^- с образованием синего комплекса тетратиоцианатокобальтат(II)-иона $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Комплекс в водных растворах неустойчив и равновесие комплексообразования смещено влево в сторону образования розового аквокомплекса кобальта(II). Поэтому реакцию проводят при избытке тиоцианат-ионов, чтобы сместить равновесие вправо. Равновесие смещается вправо также в водно-ацетоновых растворах, чего реакцию иногда проводят в водно-ацетонной среде (ацетон хорошо смешивается с водой).

В растворах органических растворителей (изоамиловый спирт, эфир) устойчивость комплекса повышается. Поэтому при проведении данной реакции водный раствор, содержащий катионы Co^{2+} , смешивают с небольшим количеством органического растворителя (обычно - смесь изоамилового спирта и диэтилового эфира). При этом тетратиоцианатный комплекс кобальта(II) переходит в органическую фазу и окрашивает ее в синий цвет.

Методика выполнения реакции.

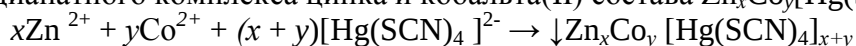
В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта(III), прибавляют 8-10 капель насыщенного раствора тиоцианата калия KNCS или аммония NH_4NCS (или несколько кристаллов этих солей), 5-6 капель органического растворителя (изоамиловый спирт или смесь изоамилового спирта с диэтиловым эфиром) и встряхивают смесь. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет.

В другую пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта(II), 2-3 капли раствора соли железа(III) и прибавляют 5-6 капель насыщенного раствора тиоцианата калия или аммония. Раствор принимает красную окраску - цвет тиоцианатных комплексов железа(III), на фоне которого нельзя увидеть синюю окраску тиоцианатных комплексов кобальта(II). К смеси прибавляют порошкообразные NaF или $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ до исчезновения красной окраски. Затем добавляют 5-6 капель органического растворителя и встряхивают пробирку. Наблюдается синее окрашивание верхней жидкой органической фазы.

Условия проведения реакции. Реакция проводится в слабокислой среде. Предел обнаружения ионов кобальта(II) этой реакцией - 0,5 мкг. Проведению реакции мешают катионы железа(III) Fe^{3+} , меди(II), также образующие окрашенные соединения с тиоцианат-ионами - желто-бурый комплекс меди(II) и красные комплексы железа(III). Мешающее действие этих катионов можно устранить, восстановив их хлоридом олова(II) до железа(II) и меди(I). Мешающее действие катионов Fe^{3+} устраняют также, связывая их в устойчивые бесцветные комплексы такими маскирующими агентами, как фторид- и тартрат-анионы, прибавляя фторид натрия NaF или тартрат натрия-калия $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ соответственно. В качестве маскирующих агентов используют также оксалат-ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и ортофосфат-ионы PO_4^{3-} .

Опыт 4. Реакция с тетратиоцианатомеркуратом(II) аммония (с тетрароданомеркуратом(II) аммония). Катионы Co^{2+} при реакции с тетратиоцианатомеркуратом(II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ образуют комплекс $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ выпадающий из раствора в виде темно-синих кристаллов.

Из разбавленных растворов кристаллы выделяются медленно. Если же в растворе присутствуют катионы цинка Zn^{2+} , то при проведении реакции сразу же выпадает голубой осадок смешанного тиоцианатного комплекса цинка и кобальта(II) состава $Zn_xCo_y[Hg(SCN)_4]_{x+y}$:



Прибавление даже небольших количеств соли цинка приводит почти к полному осаждению кобальта(II).

Методика выполнения реакции.

В пробирку вносят 4-5 капель раствора соли кобальта(II), прибавляют каплю раствора соли цинка (например, $ZnSO_4$) и 3-4 капли раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Выпадает голубой осадок смешанного тиоцианатного комплекса цинка и кобальта(II).

Условия проведения реакции. Проведению реакции мешают катионы Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .

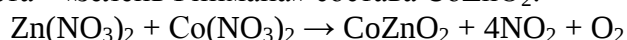
Опыт 5. Реакция с сульфид-ионами. Катионы Co^{2+} при реакции с сульфид-ионами образуют черный осадок сульфида кобальта(II) CoS .

Свежевыпавший осадок CoS растворяется в минеральных кислотах, однако при стоянии он превращается в форму, трудно растворимую в разбавленной HCl , но растворимую в кислотах в присутствии окислителей.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта(II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$. Выпадает черный осадок сульфида кобальта CoS .

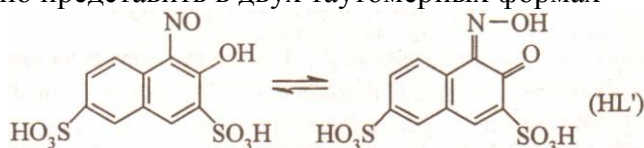
Опыт 6. Реакция с солями цинка - образование «зелени Ринмана».

Если на листок фильтровальной бумаги нанести несколько капель раствора нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ и несколько капель раствора нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$, после чего листок подсушить и озолить (например, поместить его в фарфоровый тигель и внести в пламя газовой горелки), то образуется зола зеленого цвета - «зелень Ринмана» состава $CoZnO_2$:

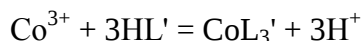


Методика выполнения реакции. В пробирке или в фарфоровом тигле смешивают 5 капель раствора $Co(NO_3)_2$ и 5 капель раствора $Zn(NO_3)_2$. Смесь нагревают до кипения и кипятят около минуты. Горячим раствором смачивают полоску фильтрованной бумаги, высушивают ее и озолотят в фарфоровом тигле на газовой горелке. Образуется зола зеленого цвета.

Опыт 7. Реакция с нитрозо-R-солью (фармакопейная). Нитрозо-R-соль, которую, как и реактив Ильинского, можно представить в двух таутомерных формах



при взаимодействии с кобальтом(III), возникающем в кислой среде вследствие окисления кобальта(II) до кобальта(III), образует внутрикомплексное соединение состава CoL_3' (HL' - условное обозначение молекулы нитрозо-R-соли, как указано в вышеприведенной схеме) красного цвета:



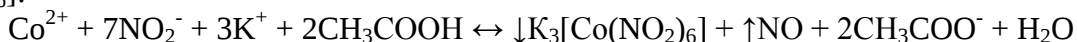
Методика выполнения реакции.

В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кобальта(II), 3-4 капли разбавленного раствора HCl . Раствор в пробирке нагревают до кипения, прибавляют 3-4 капли свежеприготовленного раствора нитрозо-R-соли в 50%-й уксусной кислоте и нагревают до кипения. Раствор окрашивается в красный цвет и из него выпадает красный осадок.

Условия проведения реакции. Реакцию проводят в кислой среде при нагревании. Раствор окрашивается в красный цвет. При достаточно больших концентрациях из раствора выпадает красный осадок внутрикомплексного соединения. Реакция довольно чувствительна: предел обнаружения - 0,05 мкг.

Опыт 8. Реакция с нитритом калия KNO_2 .

Нитрит калия прибавленный в избытке к раствору соли кобальта (II), подкисленному уксусной кислотой, образует желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



Методика выполнения реакции.

К 2-3 каплям раствора соли кобальта (II) прибавить несколько капель 2М раствора уксусной кислоты ($\text{pH}=5$) и 5-6 капель раствора KNO_2 . Если осадок не выпадает, раствор нагреть и дать постоять.

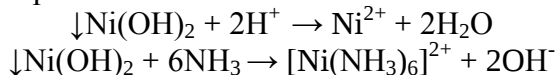
Условия проведения реакции. Реакцию проводят в кислой среде или при нагревании. Данной реакцией катионы кобальта можно открыть в присутствии катионов никеля.

Реакции катионов никеля(II), Ni^{2+}

Аквокомплексы никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашены в зеленый цвет, поэтому водные растворы солей никеля(II) имеют зеленую окраску. В растворах никель(II) присутствует только в форме комплексных соединений.

Опыт 1. **Реакция с щелочами.** Катионы никеля(II) Ni^{2+} осаждаются щелочами из водных растворов в виде малорастворимого гидроксида никеля(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ зеленого цвета:

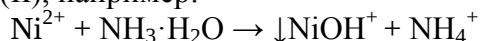
Осадок растворяется в растворах кислот и аммиака:



Методика выполнения реакции.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля(II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи. Выпадает светло-зеленый осадок.

Опыт 2. **Реакция с аммиаком.** Аммиак осаждает из растворов солей никеля(II) светло-зеленые осадки оксисолей никеля(II), например:



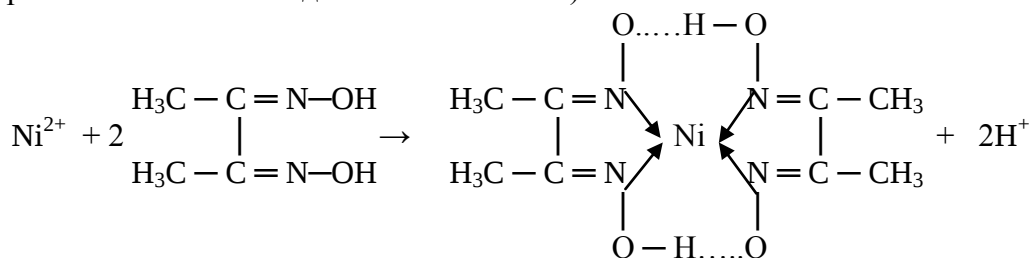
В избытке аммиака осадки оксисолей никеля(II) растворяются с образованием комплексных гексаммининикель(II)-катионов синего цвета, например:



Методика выполнения реакции.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля(II) и прибавляют по каплям при перемешивании *разбавленный* раствор аммиака до выпадения зеленого осадка NiOHCl . Добавляют по каплям при перемешивании *концентрированный* (25 %-й) раствор аммиака до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета.

Опыт 3. **Реакция с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева).** Катионы Ni^{2+} при реакции с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева) при $\text{pH}=6-9$ образуют малорастворимое в воде внутрикомплексное соединение розово-красного цвета - бис-диметилглиоксиматоникель(II) (старое название «никельдиметилглиоксим»):



(здесь точками обозначены водородные связи $\text{O} \cdots \text{H}$).

Осадок растворяется в сильных кислотах и щелочах, но нерастворим в растворе аммиака.

Методика выполнения реакции.

В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли никеля прибавляют 3-4 капли концентрированного раствора аммиака и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Выпадает розово-красный осадок комплекса.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого на листок фильтровальной бумаги наносят каплю раствора соли никеля(II), затем - каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Бумагу держат над склянкой с концентрированным раствором аммиака (в парах аммиака) до появления розово-красного пятна.

Условия проведения реакции. Обычно реакцию проводят в среде аммиака. Катионы кобальта(II) в *малых концентрациях* не мешают определению никеля. Мешают катионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Разработаны методики для устранения их мешающего действия.

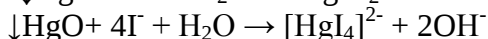
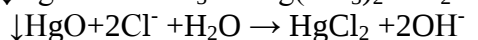
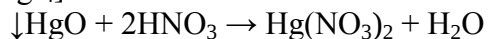
Эта реакция, впервые предложенная Л. А. Чугаевым, является наиболее характерной на катионы никеля(II) и высокочувствительной: предел обнаружения - 0,16 мкг, предельное разбавление - $3 \cdot 10^5$ мл/г. Чувствительность реакции повышается в присутствии *небольшых* количеств окислителей (бром, иод и др.), переводящих никель(II) в никель(III), комплекс которого с диметилглиоксимом имеет еще более интенсивную окраску.

Реакции катиона ртути(II) Hg^{2+} .

Акво-ионы ртути(II) $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в водных растворах бесцветны.

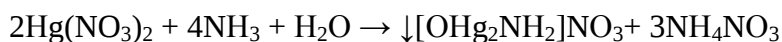
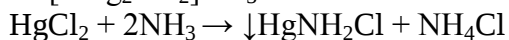
Все соединения ртути(II) сильно ядовиты, поэтому при работе с ними следует соблюдать меры предосторожности!

Опыт 1. Реакция с щелочами (фармакопейная). При прибавлении раствора щелочи к раствору соли Hg^{2+} выпадает желтый осадок оксида ртути(II) HgO , растворимый в азотной кислоте, в растворах хлоридов и иодидов щелочных металлов с образованием соответственно $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 и комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$:

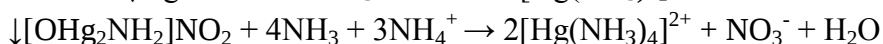


Методика выполнения реакции. На предметное стекло вносят 2-3 капли раствора соли Hg^{2+} и прибавляют по каплям водный раствор NaOH или KOH . Выпадает желтый осадок оксида ртути(II) состава HgO .

Опыт 2. Реакция с аммиаком (фармакопейная). При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему катион Hg^{2+} выпадают белые осадки. Из водных растворов хлорида ртути(II) HgCl_2 выпадает белый осадок состава HgNH_2Cl , из водных растворов нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - белый осадок состава $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$:



Осадки растворяются (лучше - при нагревании) в избытке аммиака, но *только в присутствии солей аммония*, с образованием бесцветного комплексного катиона тетраамминртути(II) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

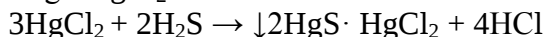


Методика выполнения реакции. В одну пробирку вносят 3-4 капли водного раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 , а в другую - столько же водного раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. В каждую пробирку прибавляют по каплям водный раствор аммиака до выпадения белых осадков. Затем в пробирки добавляют по 3-4 капли водного раствора соли аммония (NH_4Cl или NH_4NO_3) и по каплям - водный раствор аммиака при перемешивании до полного растворения осадков.

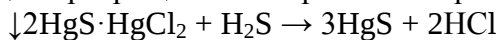
Опыт 3. Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Катионы Hg^{2+} осаждаются из водных растворов сульфид-ионами S^{2-} в виде черно-коричневого осадка сульфида ртути(II) HgS . Реакция

протекает в несколько стадий. Вначале образуется белый осадок, постепенно изменяющий окраску через желто-красную и бурую на коричнево-черную при избытке сульфид-ионов.

Так, при действии сероводорода H_2S на водный раствор хлорида ртути(II) HgCl_2 сначала выпадает белый осадок состава $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$:

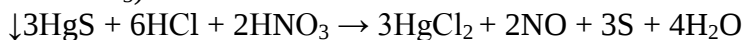


При избытке H_2S белый осадок превращается в коричнево-черный HgS :



Аналогично протекает реакция HgCl_2 с сульфидом натрия Na_2S .

Сульфид ртути(II) HgS не растворяется в разбавленной азотной кислоте, но растворим в царской водке (смесь $\text{HCl} + \text{HNO}_3$):



Методика выполнения реакции. На предметное стекло вносят 1-2 капли раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает белый осадок, чернеющий при дальнейшем прибавлении раствора Na_2S или сероводородной воды.

Опыт 4. Реакция с иодидом калия (фармакопейная). Катионы Hg^{2+} дают с иодид-ионами I^- в водном растворе красный осадок иодида ртути(II) HgI_2 , который при избытке иодид-ионов растворяется с образованием бесцветного тетраиодомеркурата(II)-иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

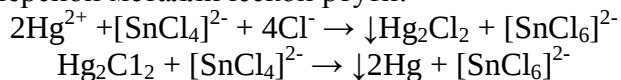
Методика выполнения реакции.

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли ртути(II) и прибавляют каплю разбавленного (5%-го) раствора иодида калия. Выпадает красный осадок иодида ртути(II) HgI_2 . При дальнейшем прибавлении по каплям (при встряхивании) раствора иодида калия осадок растворяется с образованием бесцветного раствора. Реакцию можно также проводить капельным методом на фильтровальной бумаге - наблюдается появление красно-оранжевого пятна, исчезающего при добавлении избытка раствора иодида калия.

б) На лист фильтровальной бумаги наносят каплю разбавленного водного раствора иодида калия, затем - каплю раствора соли ртути(II). Возникает красно-оранжевое пятно. При дальнейшем добавлении по каплям раствора иодида калия пятно обесцвечивается. Эта методика рекомендуется для открытия катионов Hg^{2+} даже в присутствии мешающих катионов.

Условия проведения реакции. Мешают катионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , висмут(III) и некоторые другие, а также окислители.

Опыт 5. Реакция с хлоридом олова(II). Катионы Hg^{2+} восстанавливаются оловом(II) вначале до катионов Hg_2^{2+} , а затем - до металлической ртути Hg . Так, при взаимодействии хлорида ртути(II) HgCl_2 с хлоридом олова(II) образуется белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который темнеет за счет выделения мелкодисперсной металлической ртути:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 и прибавляют по каплям солянокислый раствор хлорида олова(II). Выпадает белый осадок Hg_2Cl_2 , который постепенно темнеет.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: при нанесении на бумагу капли раствора хлорида олова(II) и капли раствора хлорида ртути(II) появляется темное пятно.

Условия проведения реакции. Мешают катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Sb(III) , Bi(III) .

Анализ смеси катионов VI группы (самостоятельная работа)

Предварительные испытания.

Иногда (но не всегда) перед проведением систематического анализа в отдельных пробах

анализируемого раствора открывают катионы ртути(II) Hg^{2+} , меди(II) Cu^{2+} , кобальта(II) Co^{2+} , никеля(II) Ni^{2+} реакциями, характерными для этих катионов.

Систематический ход анализа.

(I способ)

Отделение катионов ртути(II) и меди(II). К небольшому объему (10-15 капель) анализируемого раствора прибавляют раствор 1 моль/л H_2SO_4 до кислой реакции, 2-3 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (или небольшое количество кристаллического тиосульфата натрия). Смесь кипятят 2-3 мин. Из раствора выпадают осадки сульфидов - ртути(II) HgS , меди(I) Cu_2S и свободной серы, а в растворе остаются катионы кадмия, кобальта(II) и никеля(II) вместе с образовавшимися сульфид-ионами S^{2-} . Осадок отделяют от раствора центрифугированием. Обе фазы анализируют отдельно. Осадок обрабатывают при нагревании раствором 3 моль/л азотной кислоты. Сульфид ртути не растворяется, а сульфид меди(I) переходит в раствор с одновременным окислением меди(I) до меди(II). Катионы меди(II) Cu^{2+} остаются в растворе.

Осадок, содержащий сульфид ртути(II) HgS , отделяют от раствора, обрабатывают при нагревании смесью (1:3) 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты и 3%-го раствора пероксида водорода. Сульфид ртути растворяется. В образовавшемся растворе открывают катионы ртути(II) реакцией с хлоридом олова(II) (образуется черный осадок металлической ртути), а также реакцией с иодидом калия KI (выпадает оранжево-красный осадок HgI_2 , растворимый в избытке иодида калия с образованием бесцветных комплексных анионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$).

В азотнокислом растворе, полученном после отделения осадка сульфида ртути(II), открывают катионы меди(II) Cu^{2+} . К 2-3 каплям раствора прибавляют несколько капель водного (2 моль/л) аммиака до щелочной реакции. В присутствии катионов Cu^{2+} образуется синий аммиачный комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

Для контроля катионы меди(II) открывают также реакцией с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. К нескольким каплям раствора прибавляют 1-2 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. Выпадает красно-коричневый осадок гексацианоферрата(II) меди(II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Эту же реакцию можно провести, нанося каплю испытуемого раствора на лист фильтровальной бумаги, пропитанный раствором гексацианоферрата(II) калия, - на бумаге наблюдается образование красно-коричневого пятна.

Открытие катионов кадмия Cd^{2+} , кобальта(II) Co^{2+} и никеля(II) Ni^{2+} . Осадок, полученный после отделения катионов цинка и содержащий гидроксиды кадмия, кобальта(II) и никеля(II), растворяют в разбавленной уксусной кислоте (или в 2 моль/л HCl). В отдельных порциях образовавшегося раствора открывают катионы Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Катионы кадмия Cd^{2+} открывают реакциями с раствором тетраиодовисмутата(III) калия $\text{K}[\text{BiI}_4]$ (выпадает черный осадок иодида висмута(III) BiI_3) и с сероводородной водой (образуется желтый осадок сульфида кадмия CdS). В последнем случае предпочтительнее использовать уксусноокислый, а не соляноокислый испытуемый раствор, так как в присутствии хлорид-ионов Cl^- образующийся сульфид кадмия частично растворяется с образованием комплексных анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

Катионы кобальта(II) Co^{2+} открывают реакциями с раствором нитрита калия KNO_2 в уксуснокислой среде (образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) и с раствором тиоцианата аммония NH_4NCS (или тиоцианата калия KNCS) в присутствии органической фазы - смеси изоамилового спирта и эфира верхний органический слой принимает синюю окраску комплексного аниона $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, экстрагирующегося из водной фазы в органическую.

Катионы никеля(II) Ni^{2+} открывают реакцией с диметилглиоксимом в аммиачной среде (образуется красный осадок комплекса никеля с диметилглиоксимом, а раствор окрашивается в розово-красный цвет).

(II способ)

Ввиду токсичности соединений кадмия и ртути, данный способ анализа смеси катионов

шестой группы приводится без катионов Cd^{2+} и Hg^{2+} .

1. Растворить анализируемую смесь (нитраты, хлориды, сульфаты) катионов VI группы в воде, отметить цвет раствора.

2. Отделение и обнаружение ионов Co^{2+} . В пробирку отобрать 10-12 капель анализируемой смеси, прибавить 15-20 капель 3 М раствора NH_4OH , перемешать, нагреть. В осадок выпадает основная соль CoOHCl синего цвета, в растворе - аминок комплексы катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} . Осадок отцентрифугировать. Центрифугат отделить и использовать для обнаружения ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} . Осадок растворить в 2М растворе HCl и открывать ион Co^{2+} действием NH_4NCS в присутствии амиллового спирта.

3. Разрушение аминок комплексов. К полученному центрифугату прибавить 1М раствор H_2SO_4 до кислой реакции (по лакмусовой бумаге).

4. Открытие катионов Cu^{2+} .

К 2-3 каплям полученного раствора прибавить 1-2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образование красно-бурого осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ указывает на присутствие ионов Cu^{2+} .

5. Удаление ионов Cu^{2+} и обнаружение ионов Ni^{2+} .

К 10 каплям раствора, полученного в п. 2, прибавить 2-3 кристаллика $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, нагреть. Выпавший темно-бурый осадок отцентрифугировать и отбросить. В центрифугате открывать ионы Ni^{2+} реактивом Чугаева.

Результаты опытов оформить в виде таблицы:

1. Объект анализа (агрегатное состояние, цвет, запах): _____

2. Предварительные испытания:

pH _____

3. Дробное обнаружение

Реактивы	Использование для предварительного обнаружения	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Hg^{2+}
		Уравнения реакций				
NH_4OH изб.						
NaOH , KOH изб.	док-ва присутствия Кт VI группы					
NaOH , изб. + H_2O_2 (ок-ль), 3%	док-ва присутствия Кт V группы					
NH_4SCN , изб. + орг. раст-ль	обнаружение Co^{2+} в отсут. Cu^{2+}					
Na_2CO_3 , K_2CO_3	обнаружение и отделение Кт VI группы					
Na_2HPO_4	обнаружение и отделение Кт VI группы					
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	обнаружение Cd^{2+}					
Окислители	перевод Co^{2+} в Co^{3+}					
Восстановители	перевод Cu^{2+} в Cu^+ , Cu^0 и $\downarrow \text{Hg}_2^{2+}$, Hg^0					
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	дробное обнаружение Cu^{2+}					
Тиомочевина + H_2S (вода)	обнаружение Cd^{2+} в присутствии Cu^{2+}					
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кристалл.)	обнаружение Co^{2+} в присутствии Cu^{2+}					
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в-ль) +	отделение Cu^{2+} и Hg^{2+}					

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{t}$	от др. катионов VI группы					
SnCl_2 (в-ль) в кислой среде	обнаружение Cu^{2+} и Hg^{2+}					
SnCl_2 (в-ль) в щелочной среде	обнаружение Hg^{2+}					
$\text{SnCl}_2 + \text{CH}_3\text{COONa}$ до pH=5	обнаружение Hg^{2+}					
Fe(Al, Zn)-металл (в-ль)	дробное обнаружение Cu^{2+}					
Cu-металл (в-ль)	дробное обнаружение Hg^{2+}					
Диметилглиоксим в среде NH_4OH	обнаружение Ni^{2+}					
Дифенилкарбазид	обнаружение Hg^{2+}					

Итоговый вывод работы:

Катионы: _____

ЗАНЯТИЕ 10 КОНТРОЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ ЗАДАЧА №2. «АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV- VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться выполнять анализ смеси катионов IV-VI групп при совместном присутствии дробным и систематическим методами.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Описать внешний вид контрольной экспериментальной задачи.
2. Выполнить предварительные испытания.
3. Выполнить дробное обнаружение определенных катионов.
4. Разделить друг от друга катионы IV, V и VI групп с использованием групповых реагентов.
5. Выполнить разделение и обнаружение внутри каждой группы катионов.
6. Составить отчет о выполнении анализа.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Качественные реакции катионов IV, V и VI групп.
2. Владеть дробным и систематическим методами анализа.
3. Последовательность анализа смеси катионов IV, V и VI групп.
4. Характерные реакции катионов IV- VI групп.
5. Цвета пламени горелки катионов IV- VI групп.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Разбираться в алгоритме и схеме анализа катионов IV- VI групп.
2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
4. Выполнить реакции и делать выводы по ним.
5. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

Все реактивы необходимые к лабораторным работам №7-9.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.
2. Частные реакции катионов IV, V и VI аналитических групп.
3. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов IV, V и VI групп.
4. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов IV- VI групп.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Каким образом можно отделить катионы четвертой группы от катионов пятой и шестой групп?
2. Какие катионы первой-шестой групп можно обнаружить в их смеси дробным методом?
3. Какую группу определяют в первую и последнюю очередь по систематическому методу анализа?
4. Какими реакциями можно определить катион аммония?
5. Какой реакцией можно обнаружить катионы меди(II), никеля(II) и цинка(II)?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 336-342с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 30-36 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 231-244 с.
6. А.Г.Воскресенский, И.С.Солодкин. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 40-55с.

Анализ смеси катионов IV, V и VI групп

1. Растворение.

Растворив анализируемую смесь (нитраты, хлориды, сульфаты) катионов IV-VI групп в воде, обратить внимание на цвет раствора. Если при растворении выпал белый осадок, проанализировать его на присутствие ионов Bi^{3+} и Sb (III).

2. Отделение и обнаружение ионов сурьмы(III) и висмута(III).

Осадок отделить центрифугированием и обработать 1М раствором винной кислоты. Основные соли сурьмы при этом растворяются, а соли висмута остаются в осадке. Отделить осадок от раствора. В растворе открывать сурьму (III) любой известной реакцией. Осадок промыть дистиллированной водой, растворить в HNO_3 и открывать висмут (III) реакцией со станнитом натрия (или другими реакциями).

3. Обнаружение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

В отдельных пробах. открывать ион Fe^{2+} действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и ион Fe^{3+} действием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NH_4NCS .

4. Отделение катионов IV группы от смеси катионов V и VI групп.

К 20-25 каплям анализируемой смеси прибавлять по каплям 2М раствор NaOH до щелочной реакции ($\text{pH}=9\div 10$), затем избыток NaOH в 8-10 капель ($\text{pH} = 10\div 12$) и 5-6 капель 3 % раствора H_2O_2 . Перемешать и нагреть до прекращения выделения пузырьков O_2 . Отцентрифугировать. В осадке гидроксиды катионов V и VI групп: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

В центрифугате - ионы IV группы: AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , CrO_3^{2-} , SnO_4^{2-} . Центрифугат отделить от осадка и проанализировать на присутствие катионов IV группы.

5. Растворение осадка гидроксидов.

Осадок гидроксидов V и VI групп обработать несколькими каплями 1M раствора H_2SO_4 , прибавляя его по каплям и при перемешивании. Катионы V группы (Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+}) и катионы VI группы (Cu^{2+} , Ni^{2+}) переходят в раствор. В осадке остаются $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$. Осадок отцентрифугировать, центрифугат отделить.

6. Открытие катионов Mn^{2+} и Co^{2+} .

К осадку, полученному в п. 5, добавить в небольшом количестве 6 M HNO_3 в присутствии H_2O_2 , нагреть, перемешивая. Если после растворения остался белый осадок, то его следует проверить на присутствие ионов сурьмы (V). В отдельной порции полученного раствора открывать катион Mn^{2+} действием висмутата натрия NaBiO_3 в присутствии 6 M раствора HNO_3 . В другой порции полученного раствора открывать катион Co^{2+} действием NH_4NCS в присутствии амилового спирта.

7. Разделение катионов V и VI групп.

К. центрифугату, полученному в п. 5, прибавить избыток концентрированного раствора NH_4OH , кристаллический NH_4Cl , нагреть при перемешивании, отцентрифугировать. В осадке - гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и, возможно, $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Растворив осадок в разбавленной азотной кислоте, проверить в полученном растворе присутствие ионов висмута (III). В центрифугате - амминокомплексы никеля, меди и катион Mg^{2+} .

8. Обнаружение катионов Mg^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} .

В отдельной пробе полученного центрифугата (п. 7) открывать катион Mg^{2+} действием Na_2HPO_4 . Остальной раствор нейтрализовать кислотой до $\text{pH} = 3 \div 4$ и проанализировать на присутствие катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} (см. анализ VI группы).

Выполнение анализа

Студент получает у преподавателя сухую соль или раствор и задание: установить присутствие в нем трех катионов IV- VI групп. После перевода сухой соли в раствор и выполнения анализа студент сообщает результаты преподавателю. Если результат правильный – студент оформляет отчет.

Анализ смеси катионов

1. Объект анализа: _____

2. Предварительные представления о составе и предварительные испытания

Цвет раствора	Могут присутствовать	Цвет раствора	Могут присутствовать
Бледно-зеленый	Fe^{2+}	Темно-розовый	Co^{2+}
Бледно-розовый	Mn^{2+}	Темно-зеленый	Cr^{3+}
Желтый	Fe^{3+}	Оранжевый	Fe^{3+} и Co^{2+}
Голубой	Cu^{2+}	Фиолетовый	Cu^{2+} и Co^{2+}
Зеленый	Ni^{2+} или Cu^{2+} , Fe^{3+} или Ni^{2+}	бесцветный	Могут присутствовать цветные, кроме Fe^{2+} Mn^{2+}
pH	Могут присутствовать		
≤ 2	Катионы, сильно подвергающиеся гидролизу Sn^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , (Fe^{2+})		

3. Действие групповых реагентов IV, V и VI групп

Реагент	Условия	Эффект	Вывод
NaOH (20%) + H_2O_2 (3%), если раствор темно-окрашен (Cr^{3+})	5-6 к. исслед. раствора + реагент до $\text{pH} \sim 13$ по каплям при перемешивании, можно нагреть	Появился осадок и полностью растворился	Присутствуют кат. IV гр.; отсутствуют кат. V, VI гр.;
		Осадок не растворился	Присутствуют кат. V или VI гр. или V и VI гр.;

NH ₃ ·H ₂ O конц. и H ₂ O ₂ (3%), если раствор темно-окрашен (Cr ³⁺)	5-6 к. иссл.раствора + реагент до pH>11 по каплям при перемешивании, можно нагреть	Появился осадок и не растворился в избытке	Присутствуют кат. IV или V гр. или кат. IV и V гр.
		Осадок полностью растворился в избытке	Присутствуют кат. VI гр., и возможно Zn ²⁺ из IV гр.

4. Дробное обнаружение катионов в растворе.

Катион	Реагент	Эффект	Вывод	Уравнение реакции
Hg ²⁺	Cu –металлич.			
	KI			
Bi ³⁺	H ₂ O гидролиз в присут. NaCl			
Sn ²⁺	Bi(NO ₃) ₃ в щелочной среде			
Fe ²⁺	K ₃ [Fe(CN) ₆] в присут. HCl в пробирке			
Fe ³⁺	K ₄ [Fe(CN) ₆] в присут. HCl в пробирке			
	NH ₄ SCN в присут. HCl в пробирке			
Cr ³⁺	H ₂ O ₂ в щелочной среде, а затем в кислой			
Zn ²⁺	Дитизон из щелочного раствора			
Mn ²⁺	NaBiO ₃ в среде HNO ₃ (в пробирке)			
Cu ²⁺	NH ₃ ·H ₂ O конц.			
	K ₄ [Fe(CN) ₆]			
	NH ₄ SCN в присут. Sn ²⁺			
Ni ²⁺	Диметилглиоксим в среде NH ₃ ·H ₂ O (в пробирке)			
	или на фильтровальной бумаге			
Co ²⁺	NH ₄ SCN			
	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O крист.			
Cd ²⁺	H ₂ S в присут. тиомочевины			

5. Обнаружение в растворе по систематическому анализу

Sn ²⁺	Bi(NO ₃) ₃ в щелочной среде после отделения от Cr ³⁺ и Zn ²⁺ в щелочном растворе IV группы			
------------------	---	--	--	--

Al^{3+}	Ализарин в среде газообразного аммиака на ф/бумаге после отделения Al^{3+} от Cr^{3+} и Zn^{2+} в щелочном растворе IV группы			
Cd^{2+}	H_2S в кислой среде после отделения от Hg^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} в VI группе			
Mg^{2+}	Na_2HPO_4 в присут. NH_4Cl и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ после отделения Mg^{2+} от др. кат. V группы (м/кр.)			

Итоговый вывод работы:

Катионы: IV гр. _____
V гр. _____
VI гр. _____

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Что является групповым реагентом на первую, вторую и третью аналитические группы анионов согласно кислотно-основной классификации анионов?
2. Почему анионы I группы нельзя осаждают хлоридом бария в кислой среде?
3. Почему анионы II группы необходимо осаждают нитратом серебра в присутствии азотной кислоты?
4. Почему ион NO_2^- не окисляет Br^- -ион?
5. Отделяя обнаруженный тиосульфат-ион, прибавили к анализируемому раствору хлорид стронция. Осадок не выпал. Какой вывод можно сделать?
6. При действии на исследуемый раствор смеси анионов хлорной водой слой органического растворителя сразу окрасился оранжевый цвет? Какой ион присутствует в анализируемой смеси? Какой отсутствует?
7. Почему при обнаружении ацетат-иона удаляют мешающие ионы действием нитрата серебра в нейтральной среде?
8. При добавлении к исследуемому раствору AgNO_3 в нейтральной среде выпал черный осадок. Какой анион присутствует в растворе?
9. Почему I-ион окисляется хлорной водой до IO_3^- , а Br^- - ион не окисляется BrO_3^- ?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 336-344с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 59-72 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 272-281 с.
6. А.Г.Воскресенский, И.С.Солодкин. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 74-89с.

Занятие №11

Тема занятия: «Качественные реакции анионов первой - третьей аналитических групп».

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: изучить качественные реакции анионов первой группы. Уметь трактовать химико-аналитические свойства анионов I-ой аналитической группы для качественного химического контроля лекарственных средств.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Самостоятельная работа №2.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №9: «Качественные реакции анионов первой - третьей аналитических групп».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Проверка результатов, составление и защита отчетов.
7. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
8. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5ч.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9.

Тема: «Качественные реакции анионов I аналитической группы»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить качественные реакции анионов первой-третьей групп по классификации, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра. Разобрать анализ смеси анионов и выполнить самостоятельную работу.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Выполнить качественные реакции анионов I группы.
2. Разобрать анализ смеси анионов I группы.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Анионы, входящие в состав I-III групп.
2. Общую характеристику анионов каждой группы.
3. Действие группового реагента.
4. Специфические реакции анионов I групп.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Владеть теоретическим материалом.
2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
3. Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.
4. Выполнить реакции и делать выводы по ним.
5. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

1. 0,5М растворы хлорида бария и нитрата серебра.

- 2М и концентрированные растворы HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH .
- 0,5М растворы CH_3COONa , FeCl_3 , FeSO_4 , NaNO_2 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KI , KMnO_4 , H_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, CdCl_2 или $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KNCS или NH_4NCS , KIO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, KBrO_3 , KBr , NH_4F , Na_2HAsO_4 , MgSO_4 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HgCl_2 , NH_4NO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , PbCl_2 или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,
- Металлический алюминий, цинк, медь.
- 2н. растворы KOH или NaOH и NH_4OH .
- Растворы: антипирина, дифениламина, сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина (Реактив Грисса-Илошвая), крахмала, нитропруссиды натрия, хлороформа, хлорной и бромной воды.
- Этиловый спирт, магнезильная смесь, куркумовая бумага
- Газовая горелка или спиртовка.
- Химические стаканы и пробирки.
- Капельные пипетки, предметные и часовые стекла.

Учебные таблицы:

1. Классификация анионов.
2. Качественные реакции анионов I-III групп.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие анионы первой группы проявляют окислительно-восстановительные свойства? Какие анионы первой группы не проявляют окислительно-восстановительных свойств? Напишите уравнения реакций.
2. Предложите реакции для обнаружения фосфат-иона.
3. Какие вы знаете анионы летучих кислот первой группы?
4. Предложите реакцию для обнаружения тетраборат- и тиосульфат-ионов. Напишите уравнение реакции.
5. Какое вещество является групповым реагентом для второй группы анионов?
6. Какая реакция является характерной на нитрат и нитрит – ионы?
7. Почему при обнаружении нитрат-иона действием алюминия и цинка в растворе должен отсутствовать ион аммония?
8. При действии на исследуемый раствор смеси анионов хлорной водой органического растворителя сразу окрасился в оранжевый цвет? Какой ион присутствует в анализируемой смеси? Какой отсутствует?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 418-496с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 72-99 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 281-297 с.
6. А.Г.Воскресенский, И.С.Солодкин. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 89-107с.

АНИОНЫ

Как и катионы, многие анионы входят в состав лекарственных препаратов. При контроле качества лекарственных средств, технологических стадий их получения, лекарственного сырья и в ряде других случаев возникает необходимость проведения качественного и количественного анализа анионов. Идентификацию анионов чаще всего проводят с использованием различных аналитических реакций, позволяющих открывать эти анионы.

Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных

анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. В любом случае удастся логически разделить на группы только часть известных анионов, так что *всякая классификация анионов ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.*

Общая характеристика анионов

В форме анионов существуют обычно *p*-элементы IV, V, VI групп периодической системы элементов Д.И.Менделеева, реже в виде анионов могут быть *d*-элементы в их высших степенях окисления. Имея переменную степень окисления, эти элементы образуют, как правило, разные анионы с различными свойствами. Большинство *p*-элементов образуют анионы кислородосодержащих кислот: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , и только для *p*-элементов главных подгрупп VI и VII групп периодической системы характерно образование анионов бескислородных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Для анализа анионов большое значение имеет их способность образовывать с катионами труднорастворимые соединения, окислительно-восстановительные свойства, а также свойство некоторых анионов взаимодействовать с кислотами с образованием газообразных продуктов.

Единой аналитической классификации анионов, учитывающей все эти свойства, не существует. При анализе нашли применение классификации, основанные на реакциях осаждения, окисления-восстановления и разложения.

При аналитической классификации анионов, *основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра*, анионы по этой классификации, делят обычно на три группы.

К первой группе относят анионы, образующие малорастворимые в воде (в нейтральной или слабо щелочной среде) соли с катионами бария Ba^{2+} . Групповым реагентом является обычно водный раствор хлорида бария BaCl_2 . В данной таблице в эту первую группу включены 10 анионов:

сульфат-анион SO_4^{2-} , сульфит-анион SO_3^{2-} , тиосульфат-анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, оксалат-анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, карбонат-анион CO_3^{2-} , тетраборат-анион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (сюда же относятся анионы и метаборной кислоты BO_2^-), фосфат-анион (ортофосфат-анион) PO_4^{3-} , арсенат-анион AsO_4^{3-} , арсенит-анион AsO_3^{3-} , фторид-анион F^- . Иногда в эту группу включают хромат-анион CrO_4^{2-} , дихромат-анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, иодат-анион IO_3^- , периодат-анион IO_4^- , тартрат-анион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$, цитрат-анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

Вторая группа включает анионы, образующие с катионами серебра Ag^+ в разбавленных водных растворах азотной кислоты HNO_3 малорастворимые соли серебра. Групповым реагентом является водный азотнокислый раствор нитрата серебра. кислый раствор нитрата серебра AgNO_3 .

В данной таблице включены 7 анионов: хлорид-анион Cl^- , бромид-анион Br^- , иодид-анион I^- , бромат-анион BrO_3^- , (этот анион иногда исключают из второй группы, поскольку бромат серебра AgBrO_3 растворяется в разбавленной азотной кислоте), цианит -анион CN^- , тиоцианат-анион (роданид-анион) SCN^- , сульфид-анион S^{2-} . Порой к этой группе относят анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ бензойной кислоты и ряд других анионов: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, IO_3^- , ClO^- и

Группа	Анионы	Групповой признак	Групповой реактив
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	Соли бария и серебра нерастворимы в воде, но растворимы в азотной и соляной кислотах (за исключением BaSO_4).	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , BrO_3^- , CN^- , SCN^-	Соли бария растворимы, а соли серебра нерастворимы в воде и азотной кислоте	AgNO_3 в азотнокислой среде (1:1)
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^-	Соли бария и серебра растворимы в воде	-

К третьей аналитической группе в рамках рассматриваемой классификации относят анионы,

не образующие малорастворимых в воде солей бария или серебра. Это нитрит-анион NO_2^- , нитрат-анион NO_3^- , и ацетат-анион CH_3COO^- , число их гораздо больше. Например, в третью группу иногда включают салицилат-анион $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, перхлорат- ClO_4^- . Групповой реагент на анионы третьей аналитической группы не существует.

- Бромат-ион иногда относят к III группе, т.к. бромат серебра AgBrO_3 растворяется в разбавленной азотной кислоте.

- Сульфид серебра Ag_2S растворяется при нагревании в растворе азотной кислоты.

- Иногда к III группе относят перхлорат-анион ClO_4^- .

При аналитической классификации анионов, основанной на их окислительно-восстановительных свойствах, анионы также делят на три группы: анионы окислители, анионы – восстановители и индифферентные анионы, т.е. такие, которые не обладают выраженными окислительно-восстановительными свойствами в обычных условиях.

Группа	Анионы	Групповой реактив
I Окисл-ли	BrO_3^- , AsO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- ,	Раствор KI в сернокислой среде
II Восст-ли	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	Раствор I_2 в KI
	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , SCN^-	Раствор KMnO_4 в сернокислой среде
III Индиф-е	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-)	-

- Нитрат-ион NO_3^- в слабо кислой среде практически не реагирует с иодидом калия KI.

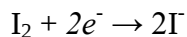
- Нитрит-ион NO_2^- относят к I или II группе.

- Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ заметно обесцвечивает раствор перманганата KMnO_4 только при нагревании.

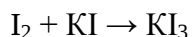
- Хлорид-ион Cl^- в обычных условиях медленно реагирует с раствором перманганата калия.

К первой группе в рамках этой классификации относят анионы-окислители, окисляющие иодид-ионы I^- в сернокислой среде до молекулярного иода I_2 . В таблице таких анионов - четыре: бромат-анион, арсенат-анион, нитрат-анион (хотя этот анион в слабо кислой среде практически не реагирует с иодид-ионами) и нитрит-анион. Последний анион иногда относят ко второй группе анионов восстановителей, поскольку, в зависимости от условий, нитрит-анион может реагировать и как окислитель, и как восстановитель. Групповым реагентом на анионы-окислители первой группы является водный раствор иодида калия KI в сернокислой среде.

Вторая группа включает анионы-восстановители, которые в водных растворах способны восстанавливать иод I_2 до иодид-ионов I^- или обесцвечивают водный сернокислый раствор перманганата калия KMnO_4 , восстанавливая марганец(VII) в перманганат-ионе MnO_4^- до марганца (II) катионов Mn^{2+} . В таблице перечислены 11 таких анионов-восстановителей: сульфид-анион, сульфит-анион, тиосульфат-анион, арсенит-анион AsO_3^{3-} , нитрит-анион, (иногда его включают в первую группу; см. выше), оксалат-анион, хлорид-анион, бромид-анион, иодид-анион, цианид-анион, тиоцианат-анион. Групповым реагентом на все анионы этой группы является водный сернокислый раствор перманганата калия KMnO_4 . В присутствии анионов-восстановителей розово-фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает (раствор обесцвечивается), поскольку перманганат-ионы разрушаются. В качестве группового реагента на первые четыре аниона (сульфид-, сульфит-, тиосульфат- и арсенит-анионы рекомендуют также использовать раствор йода в водном растворе иодида калия, который также обесцвечивается в присутствии указанных анионов-восстановителей (исчезает желтая окраска раствора йода) вследствие восстановления йода до иодид-ионов:



Иодид калия вводится в раствор йода для того, чтобы повысить растворимость йода: в присутствии иодид-ионов растворимость йода увеличивается по сравнению с его растворимостью в чистой воде вследствие образования хорошо растворимого трииодида калия KI_3 :



К третьей группе относят анионы, не являющиеся в обычных условиях ни окислителями, ни восстановителями. В таблице указаны только 5 таких анионов: сульфат-анион, карбонат-анион, ортофосфат-анион, ацетат-анион и тетраборат-анион. Групповой реагент отсутствует.

В фармацевтическом анализе *систематический анализ* смеси анионов с использованием любой классификации *никогда не проводится*, как и в подавляющем большинстве других случаев аналитической практики. Групповой реагент можно использовать для доказательства присутствия или отсутствия в смеси (в растворе) анионов той или иной аналитической группы, после чего намечают и реализуют наиболее целесообразную схему анализа данного конкретного объекта. Лекарственные субстанции и лекарственные формы обычно содержат ограниченное число анионов причем, как правило, бывает известно, какие анионы могут присутствовать в анализируемом препарате. Поэтому при анализе лекарственных препаратов входящие в их состав анионы *открывают дробным методом* с помощью тех или иных частных аналитических реакций на соответствующий анион.

В большинстве случаев анионы открывают дробным методом. Групповые реагенты используются не для отделения группы, а для обнаружения группы анионов.

Аналитические реакции анионов первой аналитической группы: SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$ (BO_2^-), PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-

Групповым реагентом на анионы первой аналитической группы является водный раствор хлорида бария $BaCl_2$, с которым анионы данной группы образуют осадки соответствующих бариевых солей, малорастворимые в нейтральных или слабощелочных водных растворах, поэтому реакции с групповым реагентом и проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Осадки бариевых солей рассматриваемых анионов растворяются в минеральных кислотах, за исключением сульфата бария $BaSO_4$.

Карбонат $BaCO_3$, тетраборат BaB_4O_7 , ортофосфат $Ba_3(PO_4)_2$ и арсенат $Ba_3(AsO_4)_2$ растворимы и в уксусной кислоте.

Катионы серебра Ag^+ также дают осадки солей серебра с анионами первой группы, за исключением фторид-аниона F^- , поскольку фторид серебра AgF растворим в воде. Эти осадки растворяются в азотнокислом растворе, в отличие от солей серебра анионов второй аналитической группы. Соли свинца анионов первой группы также нерастворимы в воде, за исключением тетрабората и перйодата.

Анионы первой аналитической группы в водных растворах бесцветны. Первая группа включает как анионы-окислители (AsO_4^{3-} , иногда также CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$), так и восстановители (AsO_3^{3-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$). Под действием минеральных кислот анионы «летучих» кислот (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$) разрушаются с выделением газообразных CO_2 или SO_2 .

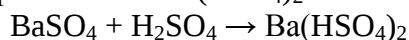
Реакции сульфат-иона SO_4^{2-} .

Сульфат-ион — анион сильной двухосновной серной кислоты H_2SO_4 ($pK_2 = 1,94$). В водных растворах бесцветен, практически не гидролизует, обладает окислительными свойствами, которые, однако, в разбавленных растворах обычно не реализуются. Сульфат-ион как лиганд образует сравнительно малостойкие сульфатные комплексы металлов.

Сульфаты аммония и многих металлов хорошо растворяются в воде. Сульфаты кальция, стронция, бария, свинца(II) малорастворимы в воде, что широко используется в химическом анализе.

Опыт 1. Реакция с катионами бария (фармакопейная). Сульфат-ионы при взаимодействии с катионами бария Ba^{2+} образуют белый мелкокристаллический осадок сульфата бария $BaSO_4$.

Осадок не растворяется в минеральных кислотах, за исключением концентрированной H_2SO_4 , в которой он частично растворим с образованием $Ba(HSO_4)_2$:

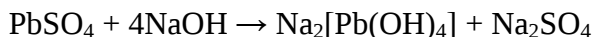


Если в растворе присутствует перманганат калия KMnO_4 , то осадок сульфата бария окрашивается в фиолетово-красный цвет за счет адсорбции перманганат-ионов MnO_4^- на осадке.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3—4 капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 (или другого растворимого сульфата), прибавляют каплю разбавленного раствора HCl и 2—3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок сульфата бария.

Опыт 2. Реакция с катионами свинца. Сульфат-ион дает с катионами свинца Pb^{2+} белый кристаллический осадок сульфата свинца PbSO_4 .

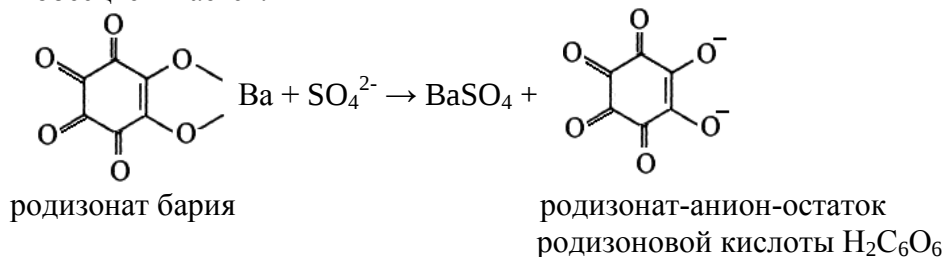
Осадок частично растворяется в минеральных кислотах; растворяется в щелочах и в водных растворах ацетатов натрия CH_3COONa или аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с образованием комплексных соединений. Растворение в щелочах:



Комплексам, образующимся при растворении сульфата свинца в растворах ацетатов натрия и аммония, различные исследователи приписывают неодинаковый состав.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Выпадает белый осадок сульфата свинца.

Опыт 3. Реакция с родизонатом бария. Сульфат-ионы при взаимодействии с красным родизонатом бария разрушают его с образованием сульфата бария, вследствие чего красный родизонат бария обесцвечивается:



Методика выполнения реакции. На листок фильтровальной бумаги наносят каплю раствора хлорида бария BaCl_2 и каплю раствора родизоната натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ или родизоновой кислоты $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$. На бумаге возникает красное пятно родизоната бария. На это пятно наносят 1-2 капли раствора, содержащего сульфат-ионы (разбавленной серной кислоты или растворимых сульфатов). Пятно обесцвечивается.

Условия проведения реакции. Реакция высокочувствительна: предел обнаружения — 5 мкг. Реакцию обычно проводят капельным методом на фильтровальной бумаге.

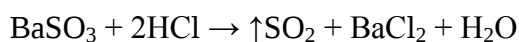
Реакции сульфит-иона SO_3^{2-} .

Сульфит-ион SO_3^{2-} и гидросульфит-ион HSO_3^- — анионы двухосновной нестабильной в водных растворах сернистой кислоты H_2SO_3 , которая при ионизации по первой стадии является кислотой средней силы ($pK_1=1,85$), а по второй — очень слабой ($pK_2=7,20$). В водных растворах сульфит-ионы бесцветны, подвергаются гидролизу, являются сильными восстановителями (уже в водных растворах они медленно окисляются кислородом воздуха до сульфатов). Однако некоторые сильные восстановители, например, металлический цинк в кислой среде, могут восстанавливать сульфиты до сероводорода H_2S . Сульфит-ион обладает довольно эффективными комплексообразующими свойствами как лиганд.

Средние сульфиты натрия и калия хорошо растворяются в воде, средние сульфиты других металлов, как правило, малорастворимы в воде. При действии кислот на сульфиты они разлагаются.

Опыт 1. Реакция с хлоридом бария (фармакопейная). Сульфит-ионы при взаимодействии с катионами бария образуют белый кристаллический осадок сульфита бария BaSO_3 .

Осадок растворяется в разбавленных HCl и HNO_3 с выделением газообразного диоксида серы SO_2 , например:

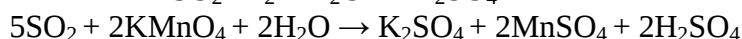
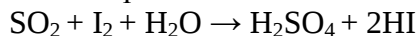


Аналогично протекает реакция сульфит-ионов и с хлоридом стронция SrCl_2 .

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2—3 капли раствора сульфита натрия Na_2SO_3 и прибавляют 2-3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок сульфита бария. К полученной смеси прибавляют по каплям раствор HCl . Осадок растворяется.

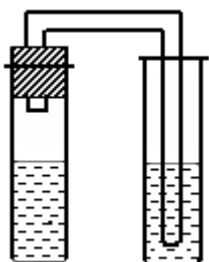
Опыт 2. Реакция разложения сульфитов кислотами (фармакопейная). Все сульфиты разлагаются минеральными кислотами с выделением газообразного диоксида серы SO_2 .

Выделяющийся диоксид серы обнаруживают по характерному запаху, а также по обесцвечиванию водного раствора йода или перманганата калия:



Разложение сульфитов под действием кислот ускоряется при нагревании и при понижении pH среды.

Методика выполнения реакции.

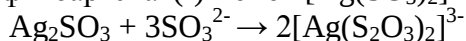


Первый вариант. В пробирку с пробкой вносят 6-8 капель раствора сульфита натрия, быстро прибавляют 6-8 капель разбавленной H_2SO_4 , сразу же закрывают пробирку пробкой с газотводной трубкой, свободный конец которой погружают в пробирку-приемник, заполненную сильно разбавленным (светло-розового цвета) раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой. Розовый раствор в пробирке-приемнике обесцвечивается.

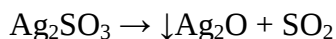
Условия проведения реакции. Реакцию обычно проводят в приборе для обнаружения газов, состоящем из двух пробирок. Одна пробирка снабжена пробкой с газотводной изогнутой стеклянной трубкой, свободный конец которой погружают в раствор (для поглощения выделяющегося газа), которым заполняется другая пробирка-приемник.

Второй вариант. В пробирку вносят 5-6 капель раствора сульфита натрия, прибавляют столько же капель раствора HCl и H_2SO_4 и встряхивают пробирку с раствором. Постепенно выделяется газообразный диоксид серы с характерным запахом.

Опыт 3. Реакция с нитратом серебра. Сульфит-ионы дают с нитратом серебра AgNO_3 белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3 , растворимый при избытке сульфит-ионов с образованием растворимых комплексных дисульфитоаргенат(I)-ионов $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$:

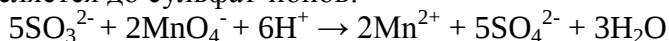


При кипячении смеси белый осадок сульфита серебра темнеет за счет выделения оксида серебра Ag_2O :



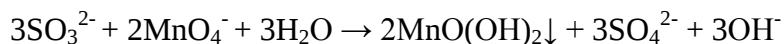
Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия и по каплям прибавляют раствор нитрата серебра до выпадения белого осадка сульфита серебра. К образовавшейся смеси по каплям при перемешивании прибавляют раствор сульфита натрия до растворения осадка. В другой пробирке аналогично получают белый осадок сульфита серебра и кипятят смесь осадка с раствором. Осадок постепенно становится бурым.

Опыт 4. Реакция с перманганатом калия. Сульфит-ион при реакции с перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде окисляется до сульфат-ионов:



При этом розовый раствор перманганата калия обесцвечивается.

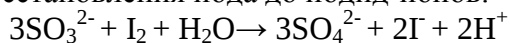
В нейтральной среде сульфит-ион при реакции с перманганат-ионом также окисляется до сульфат-иона:



Методика выполнения реакции. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора сульфита натрия. В одну пробирку прибавляют 2-3 капли раствора H_2SO_4 и по каплям – сильно разбавленный (светло-розовый) раствор перманганата калия. Раствор обесцвечивается.

В другую пробирку добавляют по каплям такой же раствор перманганата калия. Выпадает темный хлопьевидный осадок $MnO(OH)_2$.

Опыт 5. Реакция с раствором йода (фармакопейная). Сульфит-ионы в нейтральных или слабокислых растворах окисляются йодом до сульфат-ионов. При этом желтый раствор йода обесцвечивается вследствие восстановления йода до йодид-ионов:

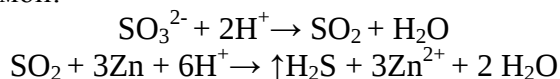


Аналогично протекает реакция сульфит-иона с бромной водой.

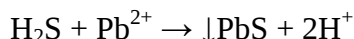
Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия, прибавляют по каплям раствор уксусной кислоты до нейтральной реакции (по лакмусовой бумажке), затем также по каплям добавляют разбавленный раствор йода (желтого цвета), который обесцвечивается.

Условия проведения реакции. Реакцию проводят в нейтральных или слабокислых растворах.

Опыт 6. Реакция восстановления сульфит-иона металлическим цинком в кислой среде. Сульфит-ион восстанавливается металлическим цинком в кислой среде до сероводорода H_2S . Реакцию можно описать схемой:



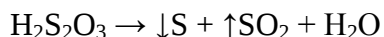
Выделяющийся газообразный сероводород можно обнаружить по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца(II), вследствие образования черного сульфида свинца PbS :



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфита натрия, прибавляют 2 капли раствора HCl и немного металлического цинка. В верхнюю часть пробирки помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца. Бумага чернеет.

Реакции тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$.

Тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$ - анион неустойчивой двухосновной тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$ средней силы ($pK_1=0,60$, $pK_2=1,72$), которая в водных растворах разлагается с выделением элементарной серы:

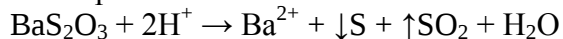


В водных растворах тиосульфат-ион бесцветен, практически не гидролизует, является сильным восстановителем и достаточно эффективным лигандом-комплексобразователем.

Тиосульфаты щелочных металлов, стронция, цинка, кадмия, марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) растворимы в воде. Тиосульфаты других металлов малорастворимы в воде.

Опыт 1. Реакция с хлоридом бария. Тиосульфат-ион при взаимодействии с катионами бария образует белый мелкокристаллический осадок тиосульфата бария BaS_2O_3 .

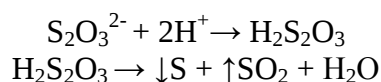
Осадок растворяется в кислотах с разложением:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок тиосульфата бария.

Условия проведения реакции. Осадок образуется медленно. Для ускорения выделения осадка можно потереть внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой.

Опыт 2. Реакция разложения тиосульфатов кислотами (фармакопейная). При действии минеральных кислот на тиосульфаты вначале образуется нестабильная тиосерная (серноватистая) кислота $H_2S_2O_3$, быстро разлагающаяся с выделением газообразного диоксида серы SO_2 и элементарной серы S , которая вызывает помутнение раствора:



Выделяющийся газообразный диоксид серы обнаруживают либо по характерному запаху, либо по обесцвечиванию им растворов перманганата калия или йода.

Методика выполнения реакции.

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора тиосульфата натрия и столько же капель разбавленного раствора HCl. Раствор мутнеет вследствие выделения элементарной серы, и ощущается характерный запах диоксида серы.

б) Реакцию проводят с использованием прибора для обнаружения газов (см. выше).

В одну пробирку вносят 6-8 капель раствора тиосульфата натрия и 6-8 капель разбавленного раствора HCl. Пробирку сразу же закрывают пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой погружают в сильно разбавленный раствор KMnO₄ (бледно-розового цвета) или в сильно разбавленный раствор йода (бледно-желтого цвета), находящийся в пробирке-приемнике. Раствор в первой пробирке мутнеет вследствие выделения элементарной серы. Раствор в пробирке-приемнике обесцвечивается.

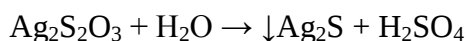
Опыт 3. Реакция с йодом. Тиосульфат-ион обесцвечивает нейтральные или слабощелочные растворы йода, восстанавливая йод до йодид-ионов I⁻ с одновременным образованием тетрагидрат-иона S₄O₆²⁻. Эта реакция имеет большое значение в количественном титриметрическом анализе.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли разбавленного раствора йода, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора йода.

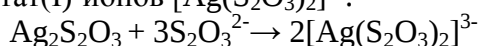
Условия проведения реакции. Реакции проводятся в нейтральных или слабощелочных растворах.

Опыт 4. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Тиосульфат-ион с катионами серебра Ag⁺ образует белый осадок тиосульфата серебра Ag₂S₂O₃.

Осадок тиосульфата серебра быстро разлагается до черного сульфида серебра(I) Ag₂S. Цвет осадка последовательно изменяется на желтый, бурый и под конец — на черный. Реакция протекает по схеме:



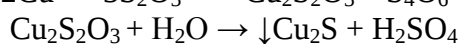
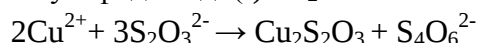
При избытке тиосульфат-ионов осадок тиосульфата серебра растворяется с образованием комплексных дитиосульфатоаргентат(I)-ионов [Ag(S₂O₃)₂]³⁻:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра AgNO₃. Выделяется белый осадок тиосульфата серебра, постепенно изменяющий окраску на буро-черную.

В другой пробирке аналогично получают белый осадок тиосульфата серебра и сразу же прибавляют к нему при перемешивании избыток раствора тиосульфата натрия до растворения осадка.

Опыт 5. Реакция с сульфатом меди(II). Тиосульфат-ион при взаимодействии с катионами меди(II) Cu²⁺ образует черный осадок сульфида меди(I) Cu₂S:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия, прибавляют 2-3 капли раствора сульфата меди(II) CuSO₄ и осторожно нагревают пробирку. Выпадает черный осадок сульфида меди(I).

Реакции оксалат-иона C₂O₄²⁻

Оксалат-ион C₂O₄²⁻ — анион двухосновной щавелевой кислоты H₂C₂O₄ средней силы (pK₁= 1,25; pK₂=4,27), сравнительно хорошо растворимой в воде. Оксалат-ион в водных растворах бесцветен,

частично гидролизуется, сильный восстановитель, эффективный лиганд - образует устойчивые оксалатные комплексы с катионами многих металлов.

Оксалаты щелочных металлов, магния и аммония растворяются в воде. Оксалаты других катионов, как правило, малорастворимы в воде.

Опыт 1. Реакция с хлоридом бария. Соли бария осаждают из водных растворов оксалат-ион в виде белого осадка оксалата бария BaC_2O_4 .

Осадок оксалата бария растворяется в минеральных кислотах, а при кипячении - и в уксусной кислоте.

Методика выполнения реакции. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прибавляют по 2-3 капли раствора бария хлорида. В обеих пробирках выпадает белый осадок оксалата бария.

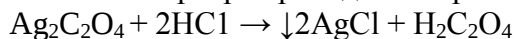
В одну пробирку прибавляют по каплям при перемешивании раствор HCl до полного растворения осадка.

В другую пробирку прибавляют 6-7 капель раствора уксусной кислоты и осторожно нагревают смесь до кипения. При кипячении смеси осадок постепенно растворяется.

Аналогично протекает реакция оксалат-ионов с катионами кальция (фармакопейная) с образованием белого осадка оксалата кальция CaC_2O_4 , который растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

Опыт 2. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Оксалат-ионы при взаимодействии с катионами серебра Ag^+ образуют белый творожистый осадок оксалата серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

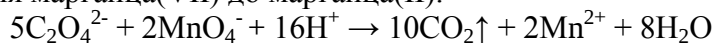
Осадок оксалата серебра растворяется в азотной кислоте, в концентрированном растворе аммиака. Действие раствора HCl на оксалат серебра приводит к образованию хлорида серебра:



Методика выполнения реакции. В каждую из трех пробирок вносят по 2-3 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прибавляют по 2-3 капли раствора AgNO_3 . В каждой пробирке выпадает белый осадок оксалата серебра.

В одну пробирку прибавляют по каплям при перемешивании раствор HNO_3 до растворения осадка. В другую пробирку также по каплям при перемешивании добавляют концентрированный раствор аммиака до растворения осадка. В третью пробирку прибавляют 4-5 капель раствора HCl ; в пробирке остается белый осадок хлорида серебра.

Опыт 3. Реакция с перманганатом калия. Оксалат-ионы при взаимодействии с перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде при нагревании окисляются с выделением газообразного диоксида углерода CO_2 ; раствор перманганата калия при этом обесцвечивается вследствие восстановления марганца(VII) до марганца(II):



При проведении этой реакции можно использовать прибор для обнаружения газов, аналогичный тому, который применяется при изучении реакции разложения сульфитов кислотами.

Методика выполнения реакции.

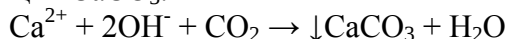
а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора оксалата аммония, прибавляют 3-5 капель раствора серной кислоты, нагревают смесь до $\sim 70-80^\circ\text{C}$ (не выше!) и медленно, по каплям прибавляют разбавленный раствор перманганата калия. Последний обесцвечивается; наблюдается выделение пузырьков газа - диоксида углерода.

б) В пробирку вносят 6-8 капель раствора оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (или другого растворимого оксалата), прибавляют столько же капель раствора H_2SO_4 и 5-6 капель разбавленного раствора KMnO_4 . Раствор в этой пробирке окрашивается в бледно-розовый цвет перманганат-ионов.

Эту пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, погружая ее свободный конец в раствор баритовой воды (насыщенный раствор гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$) или известковой воды (насыщенный раствор гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$), находящийся в другой пробирке-приемнике.

Осторожно нагревают раствор в первой пробирке до $\sim 70-80^\circ\text{C}$. При нагревании раствор обесцвечивается, и из него выделяются пузырьки газа (CO_2), который через газоотводную трубку

попадает в пробирку-приемник и вызывает помутнение известковой воды вследствие образования малорастворимого карбоната кальция CaCO_3 :



Реакции карбонат-иона CO_3^{2-} .

Карбонаты - соли нестабильной очень слабой угольной кислоты H_2CO_3 ($pK_1=6,35$, $pK_2 = 10,32$), которая в свободном состоянии в водных растворах неустойчива и разлагается с выделением диоксида углерода CO_2 .

Угольная кислота образует два ряда солей: средние карбонаты (или просто карбонаты), содержащие анион CO_3^{2-} , и гидрокарбонаты, содержащие анион HCO_3^- . Карбонаты аммония, натрия, калия, рубидия, цезия растворимы в воде. Карбонат лития в воде малорастворим. Карбонаты других металлов, как правило, также малорастворимы в воде. Гидрокарбонаты растворяются в воде.

Карбонат-ионы в водных растворах бесцветны, не обладают ни окислительными, ни восстановительными свойствами, способны, как лиганды к образованию различных по устойчивости карбонатных комплексов с катионами ряда металлов.

Карбонат-ионы в водных растворах подвергаются гидролизу. Водные растворы гидрокарбонатов щелочных металлов не окрашиваются при прибавлении к ним капли раствора фенолфталеина, что позволяет отличать растворы карбонатов от растворов гидрокарбонатов (фармакопейный тест).

Опыт 1. Реакция с хлоридом бария. Карбонат-ион при взаимодействии с катионами бария образует белый мелкокристаллический осадок карбоната бария BaCO_3 .

Осадок растворяется в минеральных кислотах (в растворе H_2SO_4 образуется белый осадок BaSO_4) и в уксусной кислоте.

Аналогичные осадки карбонатов дают катионы кальция (CaCO_3) и стронция (SrCO_3).

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок карбоната бария.

К осадку медленно, по каплям прибавляют раствор HCl до полного растворения осадка.

Опыт 2. Реакция с сульфатом магния (фармакопейная). Карбонат-ион CO_3^{2-} с сульфатом магния образует белый осадок карбоната магния MgCO_3 .

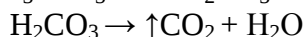
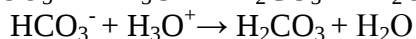
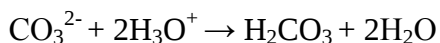
Осадок карбоната магния растворяется в кислотах.

Гидрокарбонат-ион HCO_3^- образует с сульфатом магния осадок MgCO_3 только при кипячении:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-5 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют столько же капель насыщенного раствора сульфата магния MgSO_4 . Выпадает белый осадок карбоната магния.

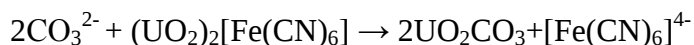
Опыт 3. Реакция с минеральными кислотами (фармакопейная). Карбонат-ионы и гидрокарбонат-ионы при взаимодействии с кислотами образуют слабую нестабильную угольную кислоту, быстро разлагающуюся в кислой среде с выделением газообразного диоксида углерода CO_2 :



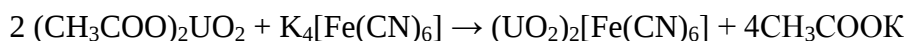
Выделяющийся газообразный диоксид углерода обнаруживают по помутнению баритовой или известковой воды в приборе для обнаружения газов.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 8-10 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 или гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , прибавляют столько же капель раствора HCl или H_2SO_4 и сразу же закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой быстро погружают в баритовую или известковую воду, находящуюся в пробирке-приемнике. В первой пробирке наблюдается выделение пузырьков газа (CO_2), в пробирке-приемнике — помутнение раствора.

Опыт 4. Реакция с гексацианоферратом(II) уранила. Карбонат-ионы обесцвечивают коричневый раствор гексацианоферрата(II) уранила $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, разлагая его на бесцветный карбонат уранила UO_2CO_3 (или на карбонатные комплексы уранила) и ферроцианид-ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, которые в малых концентрациях не придают раствору интенсивной окраски. Реакция протекает по схеме:



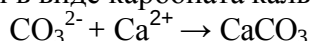
Коричневый раствор гексацианоферрата(II) уранила получают, смешивая раствор ацетата уранила $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ с раствором гексацианоферрата(II) калия:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора ацетата уранила и прибавляют 2-3 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. Раствор окрашивается в коричневый цвет вследствие образования гекса-цианоферрата(II) уранила. К полученному раствору прибавляют по каплям раствор Na_2CO_3 или K_2CO_3 при перемешивании до исчезновения коричневой окраски.

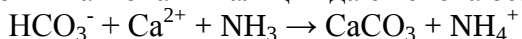
Условия проведения реакции. Реакция - высокочувствительная: предел обнаружения равен 0,4 мкг.

Опыт 5. Раздельное открытие карбонат-ионов и гидрокарбонат-ионов реакциями с катионами кальция и с аммиаком. Если в растворе одновременно присутствуют карбонат-ионы CO_3^{2-} и гидрокарбонат-ионы HCO_3^- , то каждый из этих анионов можно открыть раздельно. Для этого вначале к анализируемому раствору прибавляют избыток раствора хлорида кальция. При этом карбонат-анионы CO_3^{2-} осаждаются в виде карбоната кальция CaCO_3 :



Гидрокарбонат-анионы HCO_3^- остаются в растворе, так как $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ растворим в воде.

Осадок CaCO_3 отделяют от раствора, и к последнему прибавляют раствор аммиака. Гидрокарбонат-анионы с аммиаком и катионами кальция дают снова осадок карбоната кальция:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 6-8 капель раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , одну каплю раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют 4-5 капель раствора CaCl_2 . Выпадает белый осадок карбоната кальция CaCO_3 , который отделяют от раствора центрифугированием. К центрифугату добавляют по каплям раствор аммиака до прекращения выделения белого осадка карбоната кальция.

Реакции борат-ионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и BO_2^-

Тетраборат-ион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - анион слабой двухосновной тетраборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($pK_1=3,74$, $pK_2=7,70$), которая в свободном (индивидуальном) состоянии неизвестна, но может существовать в растворах.

Тетраборат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается глубокому гидролизу, не проявляет окислительно-восстановительных свойств, не обладает выраженной комплексообразующей способностью, как лиганд.

Метаборат-ион BO_2^- (часто называемый просто «борат-ионом») - анион (по составу) не существующей в растворах метаборной кислоты HBO_2 . Однако в свободном индивидуальном состоянии метаборная кислота существует в виде трех кристаллических модификаций.

Как и тетраборат-ион, метаборат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, индифферентен как окислитель и восстановитель; обладает умеренной комплексообразующей способностью, как лиганд. Истинное строение и состав метаборат-иона в растворе неизвестны.

Применяемая на практике борная кислота - это трехосновная орто-борная кислота H_3BO_3 , которую можно также описать формулой $\text{B}(\text{OH})_3$. Борная кислота хорошо растворяется в воде и в водных растворах является очень слабой кислотой ($pK_1=9,15$, $pK_2=2,74$, $pK_3=13,80$), поэтому в кислых средах она практически полностью присутствует в недиссоциированной форме H_3BO_3 .

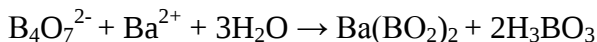
В водных растворах тетра-, орто- и метаборная кислоты находятся в равновесии:



Ортоборная кислота не образует соли с катионами металлов, но дает со спиртами сложные эфиры, например $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ и т.д. Мета- и тетраборная кислоты образуют соли - бораты, анионы которых содержат соответственно метаборат-анион BO_2^- и тетраборат-анион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Бораты аммония и щелочных металлов растворимы в воде. Бораты других металлов, как правило, малорастворимы в воде. Из боратов наибольшее практическое значение имеет декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - белое кристаллическое вещество, обычно называемое бурой. Бура применяется в качественном анализе для открытия металлов по образованию окрашенных плавов - «перлов» буры, а также в количественном титриметрическом анализе как первичный стандарт, по которому стандартизируют растворы кислот.

Метабораты всегда содержат кристаллизационную воду, поэтому иногда полагают, что они на самом деле являются кислыми солями ортоборной кислоты. Например, двухводному борату кальция $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приписывают формулу $\text{Ca}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2$.

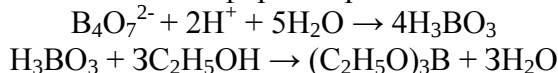
Опыт 1. Реакция с хлоридом бария. Борат-ионы при взаимодействии с хлоридом бария в водных растворах образуют белый кристаллический осадок метабората бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$:



Осадок растворяется в азотной и уксусной кислотах.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора буры и прибавляют по каплям раствор BaCl_2 до прекращения образования белого осадка метабората бария.

Опыт 2. Окрашивание пламени горелки сложными эфирами борной кислоты (фармакопейный тест). Борат-ионы или борная кислота образуют с этанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии серной кислоты сложный этиловый эфир борной кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$, который окрашивает пламя в зеленый цвет. Реакцию образования сложных эфиров борной кислоты можно описать схемой:



Аналогичные продукты реакции борная кислота и бораты дают с глицерином, метанолом и др. спиртами.

Методика выполнения реакции. В фарфоровую чашку или в микротигель помещают 4-6 капель раствора буры и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку после его охлаждения до комнатной температуры прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты и 5-6 капель этанола. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

Опыт 3. Реакция с куркумином (фармакопейная). Борная кислота и бораты при взаимодействии с красителем куркумином *в кислой среде* образуют куркуминовый комплекс розового или темно-красного цвета (в зависимости от концентрации борной кислоты), который *в щелочной или аммиачной среде* изменяет окраску на зеленовато-черную или синевато-черную.

Реакцию проводят обычно с помощью *куркумовой бумаги*. Ее готовят, пропитывая белую плотную фильтровальную бумагу спиртовым раствором куркумина (спиртовой настойкой куркумы) и затем высушивая ее в защищенном от света месте в атмосфере, не содержащей паров кислот и аммиака.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 4-6 капель раствора буры, 2-3 капли раствора HCl . В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около одной мин и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно-красную или коричневую — цвет комплекса. Бумагу смачивают раствором аммиака; цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

Реакции ортофосфат-иона PO_4^{3-} .

Фосфат-ион PO_4^{3-} , гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} , дигидрофосфат-ион H_2PO_4^- - анионы трехосновной *ортофосфорной* кислоты H_3PO_4 , которая по первой стадии диссоциации является кислотой средней силы ($pK_1 = 2,15$), а по второй и третьей - очень слабой кислотой ($pK_2 = 7,21$, $pK_3 = 12,30$). Известны многочисленные фосфаты - соли разных фосфорных кислот.

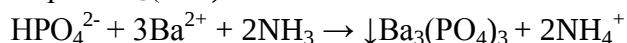
Обычно к фосфатам относят соли ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (ортофосфаты), пирофосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфаты или дифосфаты) а также многочисленные конденсированные полифосфаты различного состава и строения (метафосфаты, например, метафосфат калия состава KPO_3 , триполифосфаты, тетраполифосфаты и т.д.). В фармацевтическом анализе чаще других встречаются анионы ортофосфорной кислоты - средний ортофосфат-ион PO_4^{3-} , обычно называемый просто «фосфат-ион», гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} и дигидрофосфат-ион H_2PO_4^- . Другие фосфат-ионы играют меньшую роль в фармацевтическом анализе. Поэтому в дальнейшем рассматриваются только реакции среднего и кислых ортофосфат-ионов. Эти анионы в водных растворах бесцветны и подвергаются гидролизу, не проявляют окислительно-восстановительных свойств, образуют с катионами металлов многочисленные устойчивые фосфатные комплексы.

Ортофосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов растворимы в воде. Ортофосфаты других металлов, как правило, малорастворимы в воде, но обычно растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте (кроме FePO_4 , AlPO_4 , CrPO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, которые в уксусной кислоте не растворяются). Фосфат висмута(III) BiPO_4 малорастворим в разбавленной азотной кислоте.

Опыт 1. Реакция с хлоридом бария. Средний ортофосфат-ион PO_4^{3-} с катионами бария образует белый осадок среднего ортофосфата бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

Гидрофосфат-анион HPO_4^{2-} с катионами бария дает белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 .

В аммиачной среде реакция гидрофосфат-ионов с катионами бария приводит к образованию осадка среднего ортофосфата бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:



Свежеосажденный осадок среднего ортофосфата бария растворяется в HNO_3 , HCl , CH_3COOH .

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 4-6 капель раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , 2-3 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения образования белого осадка среднего ортофосфата бария.

Опыт 2. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Средний ортофосфат-ион PO_4^{3-} или гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} образуют с катионами серебра в нейтральной среде желтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4 .

Осадок растворяется в азотной кислоте, в концентрированном аммиаке.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 4-5 капель раствора фосфата или гидрофосфата натрия и прибавляют по каплям раствор AgNO_3 до прекращения выделения желтого осадка фосфата серебра.

Опыт 3. Реакция с магниезальной смесью (фармакопейная). Гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} при взаимодействии с магниезальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$), получаемой смешиванием водных растворов хлорида магния, хлорида аммония и аммиака, образует белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 :



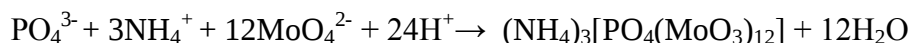
Осадок магнийаммонийфосфата растворяется в кислотах.

Методика выполнения реакции.

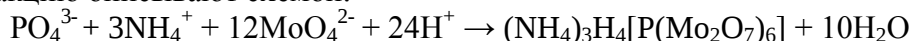
а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора Na_2HPO_4 , прибавляют столько же капель раствора магниезальной смеси и перемешивают содержимое пробирки. Образуется белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора Na_2HPO_4 , прибавляют по 2 капли растворов NH_4Cl и NH_3 , одну каплю раствора MgSO_4 . Выпадает белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

Опыт 4. **Реакция с молибдатом аммония** (фармакопейная). Ортофосфат-ионы при взаимодействии с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотнокислой среде при нагревании образуют, желтый кристаллический осадок комплексной аммонийной соли фосформолибденовой гетеропо-ликислоты - фосформолибдат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ (или $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$):



Иногда эту реакцию описывают схемой:



по которой осадку приписывают состав *кислой* аммонийной соли фосформолибденовой гетерополикислоты $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

Осадок фосформолибдата аммония растворяется в HNO_3 , в растворах щелочей и аммиака. Он также растворим в присутствии большого количества фосфат-ионов с образованием желтого раствора, поэтому реакцию проводят при избытке молибдата аммония, чтобы перевести в комплексную соль все фосфат-ионы.

При недостатке молибдата аммония осадок не выделяется, но раствор сохраняет желтый цвет.

Методика выполнения реакции.

а) В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , прибавляют 6-7 капель концентрированной HNO_3 и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до $\sim 40-50^\circ\text{C}$ он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок фосформолибдата аммония.

б) В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют 6-7 капель азотной кислоты, несколько кристалликов нитрата аммония NH_4NO_3 , 6-7 капель раствора молибдата аммония и осторожно нагревают смесь до приобретения ею желтой окраски и выпадения желтого осадка фосформолибдата аммония.

Условия проведения реакции. Чувствительность реакции повышается при добавлении в раствор кристаллического нитрата аммония NH_4NO_3 .

Считается, что рассматриваемая реакция является наилучшей для открытия фосфат-ионов при отсутствии арсенат-ионов, дающих аналогичный эффект.

Мешают также анионы-восстановители SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} и др., восстанавливающие комплексный гетерополианион до *молибденовой сини* состава $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Иногда реакцию с молибдатом аммония проводят в присутствии бензидина - появляется синее окрашивание. Присутствие бензидина повышает чувствительность реакции (предел обнаружения - $0,05 \text{ мкг}$, предельное разбавление равно 10^6 мл/г).

Реакции арсенит-иона AsO_3^{3-} .

Арсенит-ион AsO_3^{3-} - анион слабой трехосновной *ортомышьяковистой* (или просто мышьяковистой) кислоты H_3AsO_3 ($pK_1 = 9,23$), которая в свободном (индивидуальном) состоянии неизвестна и может существовать только в растворах. В водных растворах, как полагают, устанавливается равновесие:



смещенное в обычных условиях вправо - в сторону образования слабой одноосновной *метамышьяковистой* кислоты HAsO_2 . Поэтому приведенное выше значение $pK_1=9,23$ можно относить как к первой стадии диссоциации ортомышьяковистой кислоты, так и к диссоциации метамышьяковистой кислоты, а арсенит-ионом можно считать как анион AsO_3^{3-} , так и анион AsO_2^- .

Большинство арсенитов - производные метамышьяковистой кислоты (содержат по составу анион AsO_2^{2-}).

Арсенит-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают восстановительными свойствами. Комплексные соединения металлов, содержащие арсенит-ионы в качестве лигандов, малоизучены.

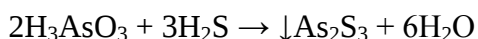
Большинство арсенитов малорастворимы в воде. Арсениты аммония, щелочных металлов и магния - растворяются в воде.

ВНИМАНИЕ! Соединения мышьяка токсичны! При работе с ними необходимо проявлять особую осторожность!

Опыт 1. Реакция с хлоридом бария. Арсенит-ионы в аммиачной среде при взаимодействии с катионами бария образуют белый осадок арсенита бария $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$.

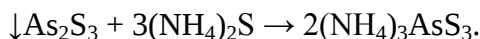
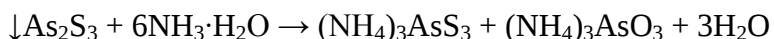
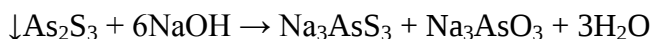
Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 , 2 капли раствора аммиака и добавляют по каплям раствор BaCl_2 до прекращения образования белого осадка арсенита бария.

Опыт 2. Реакция с сульфид-ионами в кислой среде (фармакопейная). Арсенит-ионы при реакциях с растворимыми сульфидами (натрия, аммония) образуют желтый осадок сульфида мышьяка(III) As_2S_3 только в сильноокислой среде:



Из нейтральных или щелочных растворов осадок не выпадает.

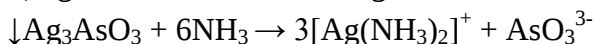
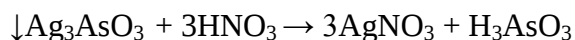
Осадок As_2S_3 нерастворим в HCl , но растворяется в растворах щелочей, аммиака, карбоната аммония при избытке сульфидов аммония или натрия с образованием тиосолей, например:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 , 4-5 капель раствора HCl и по каплям добавляют раствор сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает желтый осадок сульфида мышьяка(III).

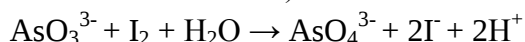
Опыт 3. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Арсениты образуют с нитратом серебра AgNO_3 желтый аморфный осадок арсенита серебра Ag_3AsO_3 .

Осадок растворяется в HNO_3 и в аммиаке:



Методика выполнения реакции. К 3-5 каплям раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 прибавляют по каплям раствор AgNO_3 . Выпадает желтый осадок.

Опыт 4. Реакция с йодом. Арсениты окисляются йодом I_2 до арсенатов в нейтральной или слабощелочной среде (раствор йода обесцвечивается):



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-5 капель раствора Na_3AsO_3 , прибавляют небольшое количество твердого гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и добавляют по каплям раствор йода, который обесцвечивается.

Условия проведения реакции. Реакция проводится в нейтральной или слабощелочной среде, она обратима. Для смещения равновесия вправо в раствор прибавляют твердый гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , связывающий ионы водорода в слабую угольную кислоту.

Аналогично протекают реакции с хлорной и бромной водой, которые окисляют арсениты до арсенатов.

Реакции арсенат-иона AsO_4^{3-} .

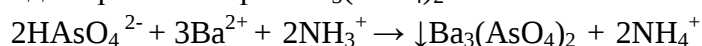
Арсенат-ион AsO_4^{3-} - анион трехосновной мышьяковой кислоты H_3AsO_4 , сравнимой по силе с ортофосфорной кислотой. Для мышьяковой кислоты $pK_1 = 2,25$, $pK_2 = 6,77$, $pK_3 = 11,53$. Средние и кислые соли этой кислоты называются арсенатами.

В водных растворах арсенат-ион бесцветен, гидролизуется, обладает умеренными окислительными свойствами в кислой среде, способен, как лиганд, к образованию координационных соединений металлов, однако арсенатные комплексы металлов малоизучены.

Арсенаты большинства катионов малорастворимы в воде. Арсенаты щелочных металлов и аммония растворяются в воде.

ВНИМАНИЕ! Все соединения мышьяка ядовиты!

Опыт 1. **Реакция с хлоридом бария.** Арсенат-ион AsO_4^{3-} образует с катионами бария в аммиачной среде белый осадок арсената бария $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$:

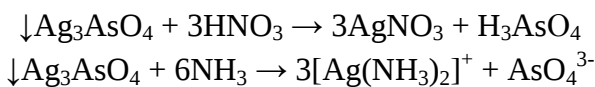


Осадок арсената бария растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения выпадения белого осадка арсената бария.

Опыт 2. **Реакция с нитратом серебра** (фармакопейная). Арсенаты образуют с нитратом серебра AgNO_3 аморфный осадок арсената серебра Ag_3AsO_4 шоколадного цвета.

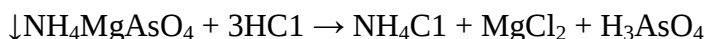
Осадок растворяется в HNO_3 , в концентрированном аммиаке:



Методика выполнения реакции. К 3- 5 каплям раствора арсената натрия в пробирке прибавляют по каплям раствор AgNO_3 до выпадения осадка шоколадного цвета.

Опыт 3. **Реакция с магниезальной смесью** (фармакопейная). Арсенат-ион с магниезальной смесью (аммиачный раствор MgSO_4 и NH_4Cl) медленно образует белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийарсената $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$.

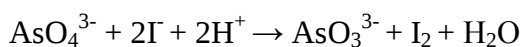
Осадок растворяется в хлороводородной кислоте:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия Na_2HAsO_4 и такой же объем магниезальной смеси (или же ~2-3 капли раствора MgSO_4 , ~1-2 капли раствора аммиака и 4-5 капель раствора NH_4Cl).

Условия проведения реакции. Пробирку встряхивают, стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Медленно образуется белый мелкокристаллический осадок. Реакцию можно проводить и как микрокристаллоскопическую. Мешают фосфат-ионы. С арсенит-ионами осадок не образуется.

Опыт 4. **Реакция с йодидами.** Арсенат-ион при взаимодействии в кислой среде с йодид-ионами I^- восстанавливается до арсенит-иона AsO_3^{3-} с выделением йода, окрашивающего раствор в желтый цвет:



В присутствии крахмала раствор окрашивается в синий цвет.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия Na_2HAsO_4 , прибавляют 1-2 капли концентрированной HCl , 3-4 капли раствора йодида калия KI и 2-3 капли раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет.

Условия проведения реакции. Поскольку реакция обратима, то для смещения равновесия вправо ее проводят при избытке ионов водорода - в среде концентрированной HCl. Мешают окислители (например, NO_3^- , NO_2^- , BrO_3^{3-} и др.).

Реакции фторид-иона F^- .

Фторид-ион F^- -анион одноосновной фтороводородной (фтористоводородной) кислоты HF средней силы ($pK = 3,21$). Водные растворы HF называют плавиковой кислотой.

HF взаимодействует с обычным силикатным стеклом, образуя растворимые в воде продукты, поэтому растворы HF нельзя хранить в стеклянной посуде.

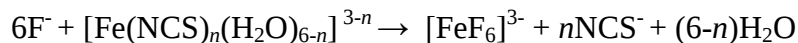
Фторид-ион в водных растворах бесцветен, гидролизует, способен к образованию многочисленных устойчивых фторидных комплексов различных металлов, не окисляется в обычных условиях. Большинство фторидов металлов растворяется в воде, включая фторид серебра AgF. Малорастворимы в воде фториды лития, щелочноземельных металлов, меди, цинка, алюминия, свинца.

Опыт 1. Реакция с хлоридом бария. Фторид-ионы F^- дают с хлоридом бария белый студенистый осадок фторида бария BaF_2 .

Осадок растворяется при нагревании в HCl и HNO_3 , а также в присутствии катионов аммония.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора фторида натрия или калия и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до образования белого объемистого осадка.

Опыт 2. Реакция с тиоцианатными комплексами железа (III). Тиоцианатные комплексы железа(III) состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 1, 2, \dots, 6$, имеющие в растворе красный цвет, в присутствии фторид-ионов разрушаются и переходят в более устойчивые бесцветные комплексные гексафтороферрат(III)-ионы $[\text{FeF}_6]^{3-}$:



Красный раствор при этом обесцвечивается. Реакцию используют также для маскирования катионов железа(III) при открытии катионов кобальта(II) в виде тиоцианатных комплексов кобальта(III) синего цвета: в присутствии фторид-ионов железо(III) связывается в прочные бесцветные комплексы $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и не мешает открытию катионов кобальта(II).

Если в растворе имеются катионы натрия, то может образоваться белый осадок малорастворимой комплексной соли $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа(III), прибавляют одну каплю разбавленного раствора тиоцианата калия KSCN. Раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа. К полученному раствору прибавляют по каплям раствор фторида калия до обесцвечивания раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА.

Анализ смеси анионов I группы

Проведите реакции и заполните следующую таблицу, используя эталон выполнения задания:

Методика выполнения эксперимента	Уравнения реакций	Наблюдения и выводы
1. Действие группового реагента.		
1.1. Действие раствора бария хлорида. К 2-3 каплям растворов солей, содержащих анионы I аналитической группы, прибавляют по 2-3 капли 0,5M раствора BaCl_2 . Испытывают отношение осадков к 2M раствору HCl.		
2. Реакции сульфат-ионов.		

2.1. Действие солей стронция. К 2-3 каплям раствора натрия сульфата прибавляют 2-3 капли раствора стронция хлорида.		
2.2. Действие солей свинца. К 2-3 каплям раствора натрия сульфата прибавляют 2-3 капли раствора соли свинца.		
3. Реакции сульфит-ионов.		
3.1. Действие минеральных кислот. К 3-5 каплям раствора натрия сульфита прибавляют 2-3 капли 2М раствора HCl. Для обнаружения серы (IV) оксида используют йодкрахмальную бумагу, на которую предварительно наносят 1 каплю хлорной воды.		
3.2. Действие окислителей. К 2-3 каплям раствора натрия сульфита прибавляют 1-2 капли раствора йода.		
3.3. Действие восстановителей. К 2-3 каплям раствора натрия сульфита прибавляют 1-2 капли раствора H ₂ O ₂ , образовавшийся сероводород идентифицируют с помощью бумаги, пропитанной раствором соли свинца.		
4. Реакции тиосульфат-ионов.		
4.1. Действие минеральных кислот. К 2-3 каплям раствора натрия тиосульфата прибавляют 2-3 капли 2М раствора HCl.		
4.2. Действие окислителей. К 2-3 каплям раствора натрия тиосульфата прибавляют 2-3 капли раствора йода.		
5. Реакции карбонат-ионов.		
5.1. Действие минеральных кислот. К 10-15 каплям раствора натрия карбоната прибавляют 10 капель 2М раствора HCl. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и пропускают выделившийся газ через известковую воду.		
5.2. Действие раствора магния сульфата. К 2-3 каплям раствора натрия карбоната прибавляют 2-3 капли раствора магния сульфата.		
5.3. Действие раствора фенолфталеина. К 10 каплям раствора натрия карбоната (1:10) прибавляют 2 капли раствора индикатора фенолфталеина.		
6. Реакции фосфат-ионов.		
6.1. Действие магниезиальной смеси. К 2-3 каплям раствора натрия гидрофосфата прибавляют по 2 капли растворов аммония хлорида и аммиака, 1-2 капли раствора магния хлорида.		
6.2. Действие молибденовой жидкости. К 2-3 каплям раствора натрия гидрофосфата прибавляют 8-10 капель молибденовой жидкости и нагревают на водяной бане.		
7. Реакции оксалат-ионов.		
7.1. Действие раствора кальция хлорида. К 2-3 каплям раствора натрия оксалата прибавляют 2-3 капли раствора кальция хлорида.		

Испытывают отношение осадка к растворам HCl и CH ₃ COOH.		
7.2. Действие раствора калия перманганата. К 2-3 каплям раствора натрия оксалата прибавляют 2 капли 2М раствора H ₂ SO ₄ , нагревают и прибавляют по каплям разбавленный раствор калия перманганата.		
8. Реакции арсенат-ионов (СОЛИ МЫШЬЯКА – ЯД!!!)		
8.1. Действие магниальной смеси. К 2-3 каплям раствора натрия арсената прибавляют по 2 капли растворов аммония хлорида и аммиака, 1-2 капли раствора магния хлорида.		
8.2. Действие раствора калия йодида. К 2-3 каплям раствора натрия арсената прибавляют 2-3 капли концентрированной HCl, 5-6 капель раствора калия йодида, 5 капель хлороформа и встряхивают.		
9. Реакции арсенит-ионов (СОЛИ МЫШЬЯКА – ЯД!!!)		
9.1. Действие растворов сульфидов. К 3-5 каплям раствора натрия арсенита прибавляют 1 каплю 2М раствора HCl и 2-3 капли раствора H ₂ S. Испытывают отношение осадка к концентрированной HCl и раствору аммиака.		
9.2. Действие раствора йода. К 2-3 каплям нейтрализованного уксусной кислотой раствора натрия арсенита прибавляют 2-3 капли насыщенного раствора натрия гидрокарбоната и по каплям – разбавленный раствор йода.		
10. Реакции силикат-ионов.		
10.1. Действие солей аммония. К 5-6 каплям раствора натрия силиката прибавляют несколько кристаллов аммония хлорида и нагревают на водяной бане.		
11. Реакции хромат- и дихромат-ионов.		
11.1. Действие калия йодида. К 2-3 каплям раствора хромат- и дихромат-ионов, подкисленного 1М раствором H ₂ SO ₄ , прибавляют 5 капель хлороформа и 2 капли раствора калия йодида.		
12. Реакции тетраборат- и метаборат-ионов.		
12.1. Окрашивание пламени. А) В фарфоровой чашке смешивают несколько кристаллов натрия тетрабората и кальция фторида, смесь смачивают 3-4 каплями концентрированной серной кислоты. Небольшую часть смеси в петле нихромовой проволоочки подносят к пламени газовой горелки. В) В тигель помещают несколько кристаллов натрия тетрабората, прибавляют 3-4 кап. конц. H ₂ SO ₄ , 5-6 капель этилового спирта, хорошо перемешивают и поджигают.		
13. Реакции фторид-ионов.		
13.1. Образование кремния фторида. Несколько кристаллов кальция фторида и песка SiO ₂ смешивают с 3-5 каплями конц. H ₂ SO ₄ . Смесь вносят в сухую пробирку и закрывают пробкой со вставленной в нее петлей, содержащей каплю дист. воды.		

Эталон выполнения задания экспериментальной работы

[illegible]

Итоговый вывод:

Анионы: I гр. _____

Занятие №12

Тема занятия: «Качественные реакции анионов второй и третьей аналитических групп».

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: изучить качественные реакции анионов второй и третьей аналитических групп. Уметь трактовать химико-аналитические свойства анионов 2-ой и 3-ей аналитических групп для качественного химического контроля лекарственных средств.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Самостоятельная работа №2.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №9: «Качественные реакции анионов второй - третьей аналитических групп».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Проверка результатов, составление и защита отчетов.
7. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
8. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5 ч.

Аналитические реакции анионов второй аналитической группы: Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}

Групповым реагентом на анионы второй аналитической группы является водный раствор нитрата серебра AgNO_3 в разбавленной азотной кислоте (обычно - в 2 моль/л растворе HNO_3). В присутствии катионов серебра анионы этой группы образуют осадки солей серебра, практически нерастворимые в воде и в разбавленной азотной кислоте. Сульфид серебра Ag_2S растворяется в азотной кислоте при нагревании.

Все анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде.

Сульфид-ион S^{2-} является сильным восстановителем (легко обесцвечивает раствор иода); хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- , иодид-ион I^- , цианид-ион CN^- , тиоцианат-ион (роданид-ион) SCN^- (или NCS^-) также обладают восстановительными свойствами, но менее выраженными, чем у сульфид-иона (например, они обесцвечивают раствор перманганата калия). Бромат-ион BrO_3^- в кислой среде является эффективным окислителем.

Реакции хлорид-иона Cl^-

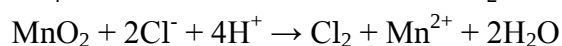
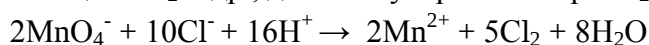
Хлорид-ион Cl^- - анион сильной одноосновной хлороводородной (хлористоводородной, соляной) кислоты HCl . В водных растворах хлорид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает восстановительными свойствами, эффективный лиганд, способный к образованию устойчивых хлоридных комплексов с катионами многих металлов. Хлориды аммония, щелочных, щелочно-земельных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Хлориды меди(I) CuCl , серебра(I) AgCl , ртути(I) Hg_2Cl_2 , свинца(II) PbCl_2 малорастворимы в воде.

Опыт 1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Хлорид-ионы Cl^- образуют с катионами серебра Ag^+ белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl .

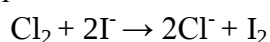
Осадок при стоянии на свету темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра за счет фотохимического разложения хлорида серебра. Он растворяется в растворах аммиака, карбоната аммония, тиосульфата натрия с образованием растворимых комплексов серебра(I).

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора HCl , NaCl или KCl и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения образования белого осадка хлорида серебра.

Опыт 2. Реакция с сильными окислителями. Хлорид-ионы окисляются сильными окислителями (обычно — в кислой среде), например, перманганатом калия KMnO_4 , диоксидом марганца MnO_2 , диоксидом свинца PbO_2 и др., до молекулярного хлора Cl_2 :



Выделяющийся газообразный хлор обнаруживают по посинению влажной иодид-крахмальной бумаги вследствие образования молекулярного иода:



Молекулярный иод дает с крахмалом на иодид-крахмальной бумаге молекулярный комплекс синего цвета.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 5-6 капель раствора HCl , NaCl или KCl , прибавляют 5-6 капель концентрированного раствора KMnO_4 (или несколько кристаллов KMnO_4), 2-3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают смесь (**обязательно под тягой!**). Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается. Каплю смеси наносят на иодид-крахмальную бумагу. На бумаге возникает синее пятно.

Можно также, поднести влажную иодид-крахмальную бумагу к отверстию пробирки; бумага постепенно синее.

Условия проведения реакции. Мешают восстановители, в том числе Br^- , I^- также взаимодействующие с окислителями.

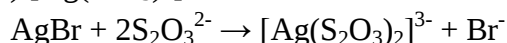
Реакции бромид-иона Br^- .

Бромид-ион Br^- - анион сильной одноосновной бромоводородной (бромистоводородной) кислоты HBr . В водных растворах бромид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает восстановительными свойствами, образует устойчивые бромидные комплексы с катионами многих металлов.

Бромиды аммония и большинства металлов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы в воде бромиды меди(I) CuBr , серебра(I) AgBr , золота(I) AuBr и золота(III) AuBr_3 , таллия(I) TlBr , ртути(I) Hg_2Br_2 , свинца(II) PbBr_2 .

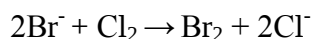
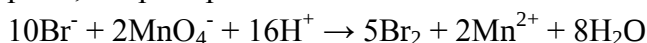
Опыт 1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Бромид-ионы образуют с катионами серебра осадок бромида серебра AgBr желтоватого цвета.

Осадок бромида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте, в растворе карбоната аммония. Частично растворяется в концентрированном растворе аммиака (но намного меньше, чем хлорид серебра). Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра(I) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора NaBr или KBr и прибавляют 4-5 капель раствора AgNO_3 . Выпадает светло-желтый осадок бромида серебра.

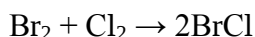
Опыт 2. Реакция с сильными окислителями (фармакопейная). Сильные окислители (KMnO_4 , MnO_2 , KBrO_3 , гипохлорит натрия NaClO , хлорная вода, хлорамины и др.) в кислой среде окисляют бромид-ионы до брома, например:



Образующийся молекулярный бром, придающий водному раствору желто-бурую окраску, можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др.), в которых он растворяется больше, чем в воде. Органический слой окрашивается в желто-бурый или желто-оранжевый цвет.

Молекулярный бром можно также обнаружить реакцией с фуксинсернистой кислотой на фильтровальной бумаге (бумага принимает сине-фиолетовую окраску) а также реакцией с флюоресцеином (красное окрашивание).

Проведению реакции мешают другие восстановители (сульфид-, сульфит-, тиосульфат-, арсенит-ионы и др.), также взаимодействующие с окислителями. При окислении бромид-ионов большим избытком хлорной воды образуется желтый BrCl и раствор окрашивается в желтый цвет:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора NaBr или KBr , прибавляют 2-3 капли раствора H_2SO_4 и 4-5 капель хлорной воды (или хлорамина). Встряхивают раствор, добавляют 4-5 капель хлороформа и снова встряхивают смесь. Нижний органический слой окрашивается в темно-желтый, оранжевый или светло-коричневый цвет. Окраска водной фазы становится бледно-желтой.

Известны и другие реакции бромид-ионов, имеющие, однако, меньшее значение для фармацевтического анализа.

Реакции иодид-иона I^-

Иодид-ион Γ -анион сильной одноосновной иодоводородной (иодистоводородной) кислоты HI . В водных растворах иодид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает выраженными восстановительными свойствами, как лиганд образует устойчивые иодидные комплексы с катионами многих металлов.

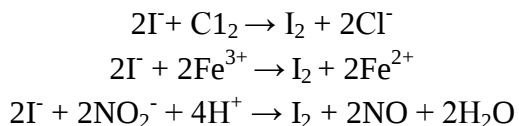
Иодида аммония и большинства металлов хорошо растворяются в воде. Малорастворимы в воде иодид меди(I) CuI , серебра(I) AgI , золота(I) AuI и золота(III) AuI_3 , таллия(I) TlI , свинца(II) PbI_2 (растворяется при нагревании), висмута(III) BiI_3 .

Опыт 1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Иодид-ионы осаждаются катионами серебра из водных растворов в виде светло-желтого осадка иодида серебра AgI

Осадок иодида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте и в аммиаке. Растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе иодид-ионов.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3—4 капли раствора KI , прибавляют 4—5 капель раствора AgNO_3 . Выпадает светло-желтый осадок иодида серебра.

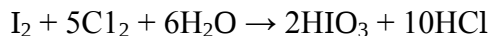
Опыт 2. Реакция с сильными окислителями NaNO_2 и FeCl_3 (фармакопейная). Окислители (хлорная или бромная вода, KMnO_4 , KBrO_3 , NaNO_2 , FeCl_3 , H_2O_2 и др.) в кислой среде окисляют иодид-ионы Γ до иода I_2 , например:



Чаще всего применяют хлорную воду.

Выделяющийся иод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет. Молекулярный иод можно экстрагировать из водной фазы хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями, не смешивающимися с водой, в которых молекулярный иод растворяется лучше, чем в воде. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, а водный - в светло-коричневый.

При избытке хлорной воды образующийся иод окисляется далее до бесцветной йодноватой кислоты HIO_3 и раствор обесцвечивается:



Методика выполнения реакции (окисление иодид-ионов хлорной водой). В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI и прибавляют по каплям хлорную воду до выделения свободного иода. Затем добавляют 3-5 капель хлороформа и встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет иода, перешедшего в него из водной фазы. Снова прибавляют по каплям хлорную воду, встряхивая пробирку, до обесцвечивания раствора вследствие окисления иода до бесцветной йодноватой кислоты.

Условия проведения реакции. Проведению реакции мешают восстановители (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-}), также реагирующие с окислителями.

Опыт 3. Реакции окисления бромид- и иодид-ионов. Данные реакции используют для открытия Br^- и Γ при их совместном присутствии. Для этого к водному сернокислому раствору, содержащему анионы Br^- и Γ , прибавляют хлорную воду и органический растворитель, не смешивающийся с водой, способный экстрагировать бром и иод из водного раствора (например, хлороформ). При взаимодействии с хлорной водой первыми окисляются иодид-ионы Γ до иода I_2 . Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет - так открывают иодид-ионы.

Затем при прибавлении хлорной воды иод окисляется до HIO_3 и фиолетовая окраска органического слоя исчезает. Присутствующие в растворе бромид-ионы Br^- окисляются хлорной водой до молекулярного брома Br_2 , который окрашивает органическую фазу уже в оранжевый цвет — так открывают бромид-ионы. Дальнейшее прибавление хлорной воды приводит к образованию желтого BrCl и органический слой принимает желтую окраску.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2 капли раствора NaBr или KBr , 2 капли раствора KI , 5 капель хлороформа и медленно, по каплям, при встряхивании пробирки

прибавляют хлорную воду. Вначале образуется иод и органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, что указывает на присутствие иодид-ионов в исходном водном растворе. При дальнейшем прибавлении хлорной воды фиолетовая окраска органической фазы исчезает (I_2 окисляется до $HI O_3$) и она становится оранжево-желтой (или буровато-желтой) за счет растворившегося в ней молекулярного брома, что указывает на присутствие бромид-ионов в исходном водном растворе. Добавление избытка хлорной воды приводит к изменению окраски органической фазы на желтую вследствие образования $BrCl$.

Опыт 4. Иодкрахмальная реакция. Молекулярный иод, возникающий при окислении иодид-ионов различными окислителями, часто открывают реакцией с крахмалом, который образует с иодом (точнее, с трийодид-ионами I_3^-) комплекс синего цвета. По появлению синей окраски судят о присутствии иода. Это высокочувствительная реакция (предельная концентрация $c_{lim} \approx 10^{-5}$ г/мл) издавна применяется для открытия иода.

Методика выполнения реакции.

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI , каплю раствора HCl , 2-3 капли раствора окислителя - KNO_2 или $NaNO_2$ и добавляют каплю свежеприготовленного водного раствора крахмала. Смесь принимает синюю окраску.

б) На фильтровальную бумагу, пропитанную свежеприготовленным раствором крахмала, наносят каплю раствора окислителя - $NaNO_2$ или KNO_2 и каплю подкисленного раствора KI . Бумага окрашивается в синий цвет.

Опыт 5. Реакция с солями свинца. Иодид-ионы образуют с катионами свинца(II) Pb^{2+} желтый осадок иодида свинца PbI_2 .

Осадок растворяется в воде при нагревании. При охлаждении раствора иодид свинца выделяется в виде красивых золотистых чешуйчатых кристаллов (реакция «золотого дождя»).

Реакции бромат-иона BrO_3^-

Бромат-ион - анион одноосновной бромноватой кислоты $HBrO_3$ средней силы ($pK = 0,70$), в водных растворах бесцветен, почти не подвержен гидролизу, обладает выраженными окислительными свойствами, не склонен как лиганд к образованию прочных комплексов с катионами металлов, эффективно бромует (вместе с Br^-) многие органические соединения.

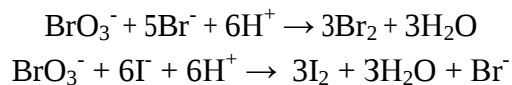
Бромат натрия - хорошо, а бромат калия - умеренно растворимы в воде. Малорастворимы в воде броматы серебра(I) $AgBrO_3$, бария $Ba(BrO_3)_2$, свинца $Pb(BrO_3)_2$.

Опыт 1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Концентрированные растворы броматов с нитратом серебра $AgNO_3$ дают осадок бромата серебра $AgBrO_3$ бледно-желтого цвета.

Осадок бромата серебра растворяется в разбавленных растворах HNO_3 , H_2SO_4 , в растворах аммиака, тиосульфата натрия.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 3-4 капли раствора бромата калия $KBrO_3$ и прибавляют 3-4 капли раствора $AgNO_3$. Выпадает бледно-желтый осадок бромата серебра.

Опыт 2. Реакция восстановления бромат-ионов бромид-ионами или иодид-ионами в кислой среде. Бромат-ионы восстанавливаются бромид- и иодид-ионами в кислой среде, окисляя их до свободных брома Br_2 , и иода I_2 соответственно:



Выделяющиеся свободные бром Br_2 и иод I_2 обнаруживают, экстрагируя их из водной фазы в органическую.

Методика выполнения реакции. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора бромата калия $KBrO_3$, по 2-3 капли раствора HCl или H_2SO_4 и по 5-6 капель хлороформа. В первую пробирку прибавляют 4-5 капель раствора бромид калия KBr , во вторую - 4-5 капель

раствора иодида калия KI и встряхивают обе пробирки. В первой пробирке органический слой окрашивается в оранжевый цвет (образовался бром Br₂), во второй — в фиолетовый цвет (присутствует иод I₂).

Условия проведения реакции. Проведению реакции мешают восстановители (S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ и др.), также реагирующие с бромат-ионами.

Реакции тиоцианат-иона (роданид-иона) SCN⁻.

Тиоцианат-ион (или роданид-ион), обозначаемый эквивалентными формулами SCN⁻ или NCS⁻ анион сильной роданистоводородной кислоты HSCN. Иногда (особенно — в старой литературе) его обозначают также формулами CNS⁻ или SNC⁻, что *неточно*, так как тиоцианат-ион имеет линейное строение (S=C≡N)⁻. Связь сера-углерод S=C имеет порядок -1,5 (она промежуточна между ординарной S—C (порядок связи равен единице) и двойной S=C (порядок связи равен двум) связями сера—углерод.

Связь углерод-азот C≡N имеет порядок, равный -2,5 (она промежуточна между двойной C=N (порядок связи равен двум) и тройной C≡N (порядок связи равен трем) связями углерод—азот. Формулы SCN⁻ и NCS⁻ эквивалентны, равно как и эквивалентны термины «тиоцианат-ион» и «роданид-ион».

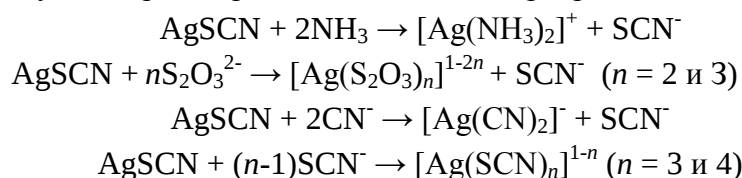
Заметим, что в координационной химии этот ион, выступающий в роли лиганда, называют по-разному, в зависимости от того, через какой атом - серы или азота - он связан с атомом металла-комплексообразователя М во внутренней сфере комплекса. Если лиганд NCS⁻ связан с атомом М через атом серы (М—SCN), то его называют «тиоцианатогруппа» или «роданогруппа». Если лиганд NCS⁻ связан с атомом М через атом азота (М—NCS), то его называют «изотиоцианатогруппа» или «изороданогруппа». Если же лиганд NCS⁻ связан одновременно с двумя атомами металлов-комплексообразователей М и М', образуя мостиковую структуру М—NCS—М', то его называют «мостиковая тиоцианатогруппа» или «мостиковая роданогруппа».

Тиоцианат-ион в водных растворах бесцветен, не гидролизует, обладает окислительно-восстановительными свойствами, с солями различных металлов образует устойчивые тиоцианатные комплексы, например, [Co(NCS)₄]²⁻, [Fe(NCS)₆]³⁻ и т. д.

Тиоцианаты щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде, за исключением тиоцианатов меди(II) Cu(SCN)₂, меди(I) CuSCN, серебра(I) AgSCN, ртути(II) Hg(SCN)₂, свинца(II) Pb(SCN)₂, таллия(I) TlSCN, которые малорастворимы в воде.

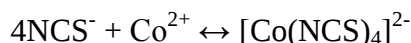
Опыт 1. Реакция с нитратом серебра. Тиоцианат-ион при взаимодействии с катионами серебра образует белый творожистый осадок тиоцианата серебра AgSCN.

Осадок нерастворим в минеральных кислотах и в растворе карбоната аммония. Растворяется в водном аммиаке, в растворах тиосульфата натрия, цианида калия, при избытке тиоцианат-ионов с образованием соответствующих растворимых комплексов серебра:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиоцианата калия KSCN или тиоцианата аммония NH₄SCN и прибавляют по каплям раствор AgNO₃ до выпадения белого осадка тиоцианата серебра. Продолжают прибавлять по каплям раствор KSCN или NH₄SCN, встряхивая пробирку, до растворения осадка тиоцианата серебра.

Опыт 2. Реакция с солями кобальта(II). Тиоцианат-ионы в присутствии катионов кобальта(II) образуют синие тетратиоцианатокобальтат(II)-ионы [Co(NCS)₄]²⁻, окрашивающие раствор в синий цвет:



Однако эти комплексы недостаточно прочны, при не очень большом избытке ионов NCS^- равновесие смещено влево и раствор окрашивается не в синий, а в розовый цвет (окраска аквокомплексов кобальта(II)). Для смещения равновесия вправо реакцию проводят в водно-ацетоновой среде или же экстрагируют комплекс органическими растворителями, в которых он растворяется лучше, чем в воде (например, в смеси изоамилового спирта и диэтилового эфира).

Эта реакция описана при характеристике аналитических реакций катиона кобальта(II).

Опыт 3. Реакция с солями железа (III). Тиоцианат-ионы образуют с катионами железа(III) в кислой (для подавления гидролиза железа(III)) среде тиоцианатные комплексы железа(III) красного цвета состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 1, 2, \dots, 6$. Все комплексы железа(III) с разным содержанием тиоцианатогрупп окрашены в красный цвет и в растворе находятся в равновесии друг с другом. При повышенных концентрациях ионов NCS^- в растворе доминируют комплексы с большим значением n , при пониженных - с меньшим значением n . Образующиеся комплексы можно экстрагировать органическими растворителями - диэтиловым эфиром, амиловым спиртом и др.

Эта высокочувствительная реакция уже описана при характеристике аналитических реакций катионов железа(III). Ее можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Мешают различные анионы - S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Γ , NO_2^- и др.

Методика выполнения реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора KNCS или NH_4NCS и каплю раствора соли железа(III). Бумага окрашивается в красный цвет.

Опыт 4. Реакция с иодат-ионами. В кислой среде тиоцианат-ионы окисляются иодат-ионами с выделением свободного иода:



Однако проведению этой реакции мешают анионы-восстановители, также реагирующие с иодат-ионами.

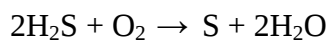
Методика выполнения реакции. Фильтровальную бумагу смачивают *свежеприготовленным* раствором крахмала и высушивают. Получают *крахмальную бумагу*. На нее наносят каплю разбавленного раствора HCl , каплю раствора KSCN и каплю раствора иодата калия KIO_3 . Бумага окрашивается в синий цвет вследствие образования синего молекулярного комплекса крахмала с иодом, выделяющимся в процессе реакции.

Условия проведения реакции. Предел обнаружения тиоцианат-ионов этой реакцией составляет ~ 4 мкг. Поскольку при реакции образуется сильно ядовитая синильная кислота HCN , то *ее следует проводить только под тягой!*

Реакции сульфид-иона S^{2-}

Сульфид-ион S^{2-} - бесцветный анион очень слабой двухосновной сероводородной кислоты H_2S ($pK_1 = 6,99$, $pK_2 = 12,60$). В водных растворах сульфид-ион подвергается глубокому гидролизу, не склонен к образованию комплексов металлов. Средние сульфиды аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо растворяются в воде. Средние сульфиды большинства других металлов, как правило, малорастворимы в воде. Кислые гидросульфиды, содержащие гидросульфид-анион HS^- хорошо растворяются в воде.

Сульфид-ион - очень эффективный восстановитель и окисляется большинством известных окислителей. Так, например, сероводородная кислота в водном растворе (раствор H_2S в воде называют, как уже отмечалось ранее, «сероводородной водой») окисляется кислородом воздуха с выделением элементарной серы:

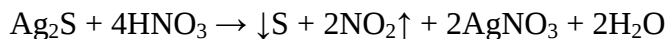


Поэтому при стоянии сероводородная вода мутнеет.

Сероводород H_2S - весьма ядовит. *Работать с сероводородной водой необходимо только под тягой!*

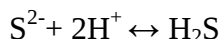
Опыт 1. Реакция с нитратом серебра. Сульфид-ионы с катионами серебра дают черный осадок малорастворимого сульфида серебра Ag_2S .

Осадок сульфида серебра не растворяется в водном аммиаке, растворим в разбавленной азотной кислоте при нагревании с выделением элементарной серы:



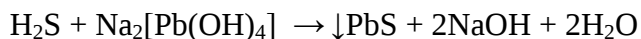
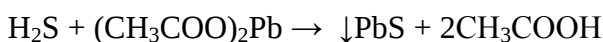
Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия Na_2S или аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и прибавляют по каплям раствор AgNO_3 до прекращения образования черного сульфида серебра.

Опыт 2. Реакция с сильными кислотами. Сульфид-ион при действии сильных кислот переходит в сероводородную кислоту, которая выделяется из растворов в виде газообразного сероводорода H_2S :



При избытке ионов водорода равновесие смещается вправо, и образующийся сероводород удаляется из сферы реакции.

Выделяющийся сероводород обнаруживают по характерному запаху, а также по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной растворами ацетата свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ или гидроксокомплекса свинца $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$, так как при этом образуется черный сульфид свинца PbS :

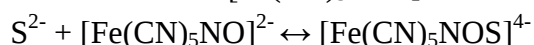


Методика выполнения реакции. В пробирку вносят (под тягой!) 2-3 капли раствора сульфида натрия или аммония и прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора HCl или H_2SO_4 . Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ацетата свинца. Бумага чернеет вследствие выделения черного сульфида свинца.

Опыт 3. Реакция с катионами кадмия. Сульфид-ион образует с катионами кадмия в кислых и нейтральных растворах желтый осадок сульфида кадмия CdS .

Эта реакция описана при характеристике аналитических реакций катионов кадмия.

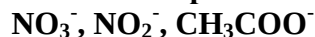
Опыт 4. Реакция с нитропруссидом натрия. Сульфид-ион при взаимодействии с нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ в щелочной или аммиачной среде образует комплексный анион фиолетового цвета состава $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$:



В кислой среде, содержащей гидросульфид-ион HS^- (сероводородная вода, растворы гидросульфидов), указанный комплекс в заметных количествах не образуется (отличие S^{2-} от HS^-).

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли свежеприготовленного раствора Na_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, прибавляют 3-4 капли раствора NaOH или аммиака и каплю раствора нитропрусида натрия. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Аналитические реакции анионов третьей аналитической группы:



Анионы третьей аналитической группы не имеют группового реагента. Чаще всего в эту группу включают три аниона – нитрит-ион NO_2^- , нитрат-ион NO_3^- и ацетат-ион CH_3COO^- , хотя иногда сюда же относят и некоторые другие анионы (хлорат-ион ClO_3^- , перманганат-ион MnO_4^- и т.д.). Все они в водных растворах бесцветны.

Реакции нитрит-иона NO_2^-

Нитрит-ион – анион довольно слабой одноосновной азотистой кислоты HNO_2 ($pK=3,29$), которая в водных растворах при обычных температурах неустойчива и легко разлагается по схеме:

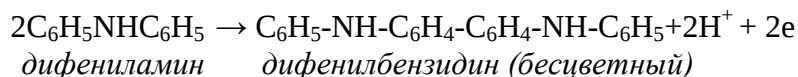


что следует принимать во внимание при анализе кислых растворов, содержащих нитриты.

Нитрит-ион как анион слабой кислоты в водных растворах гидролизуется; редокс-амфотерен: обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Нитриты хорошо растворяются в воде (нитрит серебра AgNO_2 - при нагревании). Нитрит-ион образует комплексы со многими металлами. Некоторые из этих координационных соединений, в отличие от «простых» нитритов, малорастворимы в воде, например, гексанитрокобальтаты (III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, что используют в качественном анализе.

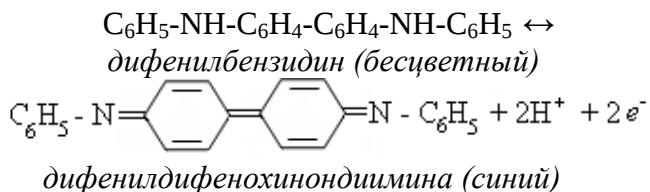
Нитриты токсичны!

Опыт 1. **Реакция с дифениламино** (фармакопейная). Нитрит-ион при реакции с дифениламино $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в среде *концентрированной* серной кислоты переводит (как и другие окислители) данный органический реагент в продукт его окисления-синий дифенилдифенохинондиимин («дифенилбензидиновый фиолетовый» или «голохиноид»). Полагают, что превращения дифенилами в дифенилдифенохинондиимин под действием окислителей (в том числе и нитритов) в кислой среде осуществляются следующим образом. Вначале происходит *необратимое* окисление дифенилами в дифенилбензидин:



Две молекулы дифениламина отдают окислителю два электрона и теряют два иона водорода.

Затем происходит *обратимое* окисление молекулы бензидина присутствующим окислителем до окрашенного в синий цвет дифенилдифенохинондиимина, при котором молекула дифенилбензидина также отдает окислителю два электрона и теряет два иона водорода:



В результате раствор окрашивается в синий цвет. Образовавшийся синий продукт окисления дифениламина далее необратимо разрушается вначале до продуктов реакции бурого, а затем - желтого цвета. Природа этих продуктов реакции пока точно не установлена.

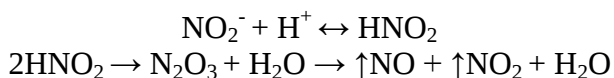
В соответствии со сказанным при стоянии синей смеси ее окраска постепенно изменяется вначале на бурую, а затем - на желтую.

Методика выполнения реакции. В фарфоровую чашку (фарфоровый микротигель) или на чистую сухую стеклянную (фарфоровую) пластинку наносят 3-4 капли раствора дифениламина в *концентрированной* серной кислоте и каплю (или кристаллик) нитрита натрия NaNO_2 . Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый.

Условия проведения реакции. Мешают как анионы- окислители (ClO_3^- , BrO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.), так и анионы- восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- и др.).

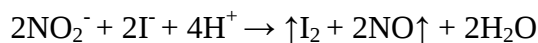
Нитрат- ион NO_3^- дает аналогичную реакцию с дифениламино.

Опыт 2. **Реакция с сильными кислотами** (фармакопейная). Нитрит-ион под действием разбавленных кислот (HCl , H_2SO_4) вначале переходит в неустойчивую азотистую кислоту HNO_2 , которая затем разлагается с выделением оксидов азота (газообразные продукты желто- бурого цвета):



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрита натрия и прибавляют 2- 3 капли разбавленной серной кислоты. Выделяются желто- бурые пары оксидов азота.

Опыт 3. **Реакция с иодидом калия** (нитрит-ион – окислитель). Нитрит-ион в кислой среде (HCl, H₂SO₄, CH₃COOH) окисляет иодид-ионы до свободного иода:



Образующийся иод обнаруживают реакцией с крахмалом (по посинению раствора) или экстрагируя его органическим растворителем – бензолом, хлороформом (органический слой окрашивается в фиолетовый цвет).

Методика выполнения реакции.

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора иодида калия KI, прибавляют 3-4 капли разбавленной серной кислоты, каплю *свежеприготовленного* раствора крахмала и 2-3 капли раствора NaNO₂. Смесь окрашивается в синий цвет.

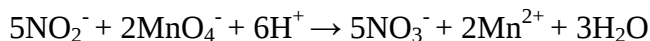
б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI, прибавляют 3-4 капли раствора H₂SO₄, 3-4 капли органического экстрагента (бензол или хлороформ) и 2-3 капли раствора NaNO₂. Встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет образовавшегося иода.

Условия проведения реакции. Нитрат-ион NO₃⁻ не мешает проведению реакции, поэтому ионы NO₂⁻ можно открыть с помощью рассматриваемой реакции в присутствии нитрат- ионов.

Мешают окислители (MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ и некоторые другие).

Опыт 4. **Реакция с перманганатом калия** (нитрит- ион – восстановитель).

Нитрит-ион в сернокислой среде окисляется до нитрат-иона NO₃⁻ перманганат-ионами MnO₄⁻, обесцвечивая раствор перманганата калия:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 1-2 капли разбавленного раствора KMnO₄⁻ прибавляют 1-2 капли разбавленной H₂SO₄ и 3-4 капли раствора NaNO₂. Розовый раствор перманганата калия обесцвечивается.

Условия проведения реакции. Мешают другие восстановители (S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, C₂O₄²⁻, SCN⁻, AsO₃³⁻, I⁻, Br⁻ и др.), также реагирующие с перманганат - ионами.

Нитрат-ион NO₃⁻, не обесцвечивает раствор перманганата калия (отличие от нитрит - иона – *фармакопейный тест*).

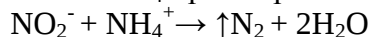
Опыт 5. **Реакция с реактивом Грисса-Илошвая** (смесью сульфаниловой кислоты HSO₃C₆H₄NH₂ с 1-нафтиламином C₁₀H₇NH₂). Нитрит-ион при реакции с реактивом Грисса-Илошвая (иногда называемым просто «реактивом Грисса») в нейтральных или уксуснокислых растворах дает ярко-красный продукт реакции (азокраситель). Эту реакцию называют также реакцией Грисса.

Методика выполнения реакции. На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора NaNO₂, прибавляют каплю раствора сульфаниловой кислоты и каплю раствора 1-нафтиламина (или 1-амино- 2- нафтола). Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования соответствующего азокрасителя.

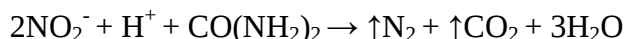
Условия проведения реакции. Данная реакция – одна из наиболее чувствительных на нитрит-ион: предел обнаружения равен 0,01 мкг. Нитрат-ион NO₃⁻ аналогичной реакции не дает.

Вместо сульфаниловой кислоты используют и некоторые другие ароматические амины, а вместо 1- нафтиламина – 1-амино- 2- нафтол, 2- нафтол и т.д.

Опыт 6. **Реакция с солями аммония – реакция разложения (удаления) нитрит-ионов.** Нитрит-ионов окисляется катионы аммония NH₄⁺ при нагревании до свободного азота N₂:



Аналогично до азота нитрит-ионы разрушаются и при реакции с карбамидом:

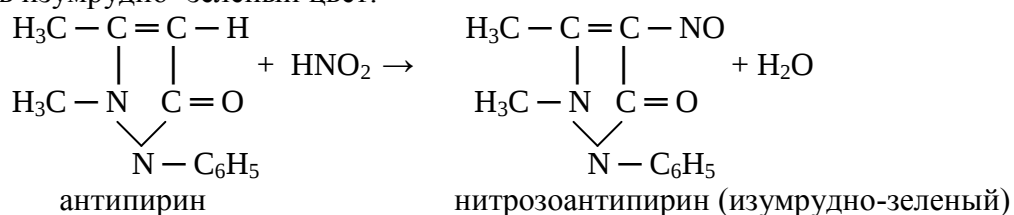


Эти реакции используют для удаления нитрит-ионов из раствора.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 5 капель раствора NaNO_2 , прибавляют кристаллы NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до получения насыщенного раствора (часть кристаллов прибавленной соли аммония не должна раствориться) и осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков газа- азота.

Чтобы убедиться в полноте протекания реакции, в пробирку прибавляют каплю раствора иодида калия KI и каплю крахмала. Если раствор не окрашивается в синий цвет, то это означает, что нитрит-ион в растворе отсутствует, т.е. содержащийся в растворе нитрит прореагировал с катионами аммония полностью.

Опыт 7. Реакция с антипирином (фармакопейная). Нитрит-ион при взаимодействии с органическим реагентом антипирином в слабо кислой среде образует нитрозоантипирин, окрашивающий раствор в изумрудно- зеленый цвет:



Нитрат-ион NO_3^- с антипирином дает нитроантипирин ярко- красного цвета.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 4-5 капель раствора NaNO_2 , прибавляют 4-5 капель раствора антипирина и каплю раствора H_2SO_4 или HCl . Встряхивают пробирку. Раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет.

Реакции нитрат-иона NO_3^-

Нитрат-ион NO_3^- – анион одноосновной сильной азотной кислоты HNO_3 . В водных растворах бесцветный нитрат-ион не гидролизует, обладает окислительными свойствами. Как лиганд нитрат-ион малоэффективен и образует неустойчивые нитрокомплексы металлов, из которых координированные нитратагруппы легко вытесняется молекулами воды водных растворах. Поэтому в аналитической химии нитраты щелочных металлов (например, KNO_3) используются в качестве фонов как индифферентные (т.е. не реагирующие с другими ионами в растворе) сильные электролиты для поддержания постоянной ионной силы раствора.

Нитраты металлов хорошо растворяются в воде.

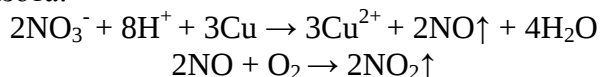
Некоторые аналитические реакции являются общими как для нитрат- , так и для нитрит-ионов. В отличие от нитритов, нитраты не обесцвечивают подкисленные водные растворы перманганата калия (фармакопейный тест).

Опыт 1. Реакция с дифениламином (фармакопейная). Эта реакция – общая для нитрат-иона NO_3^- и нитрит-иона NO_2^- и проводится точно так же, как и для нитрит-иона; только вместо раствора нитрита натрия используют раствор нитрата натрия и калия.

Поэтому данной реакцией нельзя открывать нитраты в присутствии нитритов.

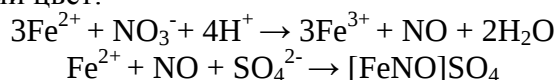
Условия проведения реакции. Реакция довольно чувствительна: предел обнаружения нитрат-иона составляет около 0,5 мкг.

Опыт 2. Реакция с металлической медью (фармакопейная). Нитрат-ион взаимодействует в среде концентрированной серной кислоты при нагревании с металлической медью с образованием буро-желтых паров оксидов азота:



Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата калия, прибавляют 3-4 капли концентрированной серной кислоты, кусочек металлической меди и осторожно нагревают пробирку (*под тягой!*). Выделяются буро- желтые пары диоксида азота.

Опыт 3. **Реакция с сульфатом железа(II) и концентрированной серной кислотой.** Нитрат-ион при нагревании с FeSO_4 в среде концентрированной H_2SO_4 образует соединение состава $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$, окрашенное в бурый цвет:



Реакцию с образованием того же соединения дает и нитрит-ион, поэтому нельзя открыть этой реакцией нитрат-ион в присутствии нитрит-иона.

Методика выполнения реакции.

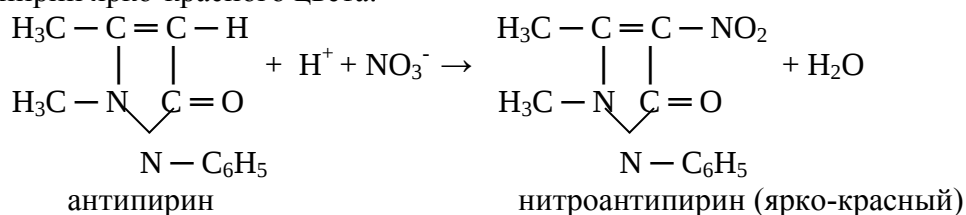
а) В пробирку вносят 4- 6 капель раствора NaNO_3 или KNO_3 , 6- 8 капель насыщенного раствора FeSO_4 и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную серную кислоту. При соприкосновении раствора H_2SO_4 с раствором в пробирке появляется бурое (или буро- коричневое) окрашивание жидкости.

б) На поверхность стеклянной пластинки наносят каплю раствора NaNO_3 или KNO_3 , к которой прибавляют кристаллик сульфата железа и каплю концентрированной серной кислоты. Около кристалла образуется бурое (или буро- коричневое пятно).

Условия проведения реакции. Предел обнаружения нитрат- ионов – около 2,5 мкг.

Мешают анионы Br^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- .

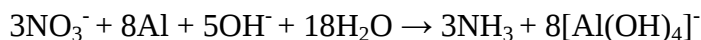
Опыт 4. **Реакция с антипирином** (фармакопейная). Нитрат-ион образует с антипирином в кислой среде нитроантипирин ярко-красного цвета:



Нитрит-ион в аналогичных условиях дает с антипирином нитрозоантипирин *зеленого цвета*.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 2-3 капли раствора NaNO_3 или 2-3 капли KNO_3 раствора антипирина и осторожно, по каплям прибавляют 12- 15 капель концентрированной серной кислоты при встряхивании пробирки до появления ярко-красной окраски нитроантипирина.

Опыт 5. **Реакция с металлическим алюминием или цинком.** Нитрат-ион при взаимодействии с металлическим алюминием или цинком в щелочной среде восстанавливается до аммиака:



Выделяющийся аммиак ощущается по запаху и окрашивает влажную красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 5-6 капель раствора NaNO_3 или KNO_3 , 5-6 капель раствора NaOH и несколько кусочков металлического алюминия. Смесь осторожно нагревают. Ощущается запах аммиака. Над пробиркой помещают увлажненную красную лакмусовую бумагу; бумага синеет.

Условия проведения реакции. Мешают катионы аммония NH_4^+ , выделяющие аммиак в щелочной среде, а также другие анионы, способные восстанавливаться до аммиака (NO_2^- , SCN^- , ферро- и феррицианид- ионы).

Реакции ацетат-иона CH_3COO^-

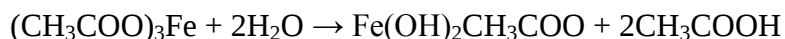
Ацетат-ион CH_3COO^- -анион слабой ($pK = 4,76$) одноосновной уксусной кислоты CH_3COOH ; в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, не обладает окислительно-восстановительными свойствами. При реакциях со спиртами в кислой среде дает сложные эфиры. Ацетат-ион – довольно эффективный лиганд и образует устойчивые ацетатные комплексы с катионами многих металлов.

Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Ацетаты серебра CH_3COOAg и ртути (I) менее ацетатов других металлов растворимы в воде.

Опыт 1. Реакция с хлоридом железа (III) (фармакопейная). Ацетат-ион с катионами железа(III) при $\text{pH} = 5-8$ дает растворимый темно-красный (цвета крепкого чая) ацетат или оксиацетат железа (III).

В водном растворе он частично гидролизруется; подкисление раствора минеральными кислотами подавляет гидролиз и приводит к исчезновению красной окраски раствора.

При кипячении первоначально полученного раствора из него выпадает хлопьевидный осадок основного ацетата железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$, образующегося за счет глубокого протекания гидролиза:



Осадок выделяется только при избытке ацетат-ионов в растворе.

Методика выполнения реакции. В пробирку вносят 6–7 капель раствора ацетата натрия CH_3COONa и прибавляют 2–3 капли раствора хлорида железа (III) FeCl_3 .

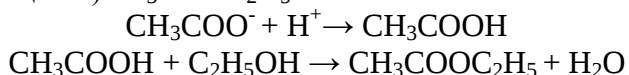
Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа (III).

Условия проведения реакции. В зависимости от соотношения концентраций железа (III) и ацетат-ионов состав осадка может изменяться и отвечать, например, формулам $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_6$ или $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$.

Мешают анионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, образующие осадки с железом (III), а также анионы SCN^- (дающие красные комплексы с катионами Fe^{3+}), иодид-ион I^- , окисляющийся до иода I_2 , придающего раствору желтую окраску.

Опыт 2. Реакция образования уксусноэтилового эфира (фармакопейная).

Ацетат-ион в сернокислой среде (концентрированная H_2SO_4) реагирует со спиртами с образованием сложных эфиров уксусной кислоты. Так, при взаимодействии с этанолом образуется уксусноэтиловый эфир (этилацетат) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$:



Выделяющийся этилацетат обнаруживают по характерному приятному запаху.

Методика выполнения реакции.

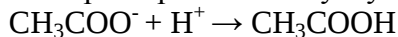
а) В пробирку вносят небольшое количество сухого ацетата натрия CH_3COONa , прибавляют 4–5 капель концентрированной H_2SO_4 , 4–5 капель этилового спирта, 1–2 капли раствора AgNO_3 (катализатор) и осторожно нагревают смесь. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира.

б) В пробирку вносят 4–5 капель концентрированного раствора ацетата натрия, столько же капель концентрированной H_2SO_4 , 1–2 капли раствора AgNO_3 (катализатор) и 4–5 капель этанола. Ощущается характерный запах этилацетата, усиливающийся при осторожном нагревании смеси.

Условия проведения реакции. Соли серебра катализируют эту реакцию, поэтому при ее проведении рекомендуется добавлять небольшое количество AgNO_3 .

Аналогично при реакции с амиловым спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ образуется также обладающий приятным запахом амилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ (так называемая «грушевая эссенция»).

Опыт 3. Реакция с серной кислотой. Ацетат-ион в сильно кислой среде переходит в слабую уксусную кислоту, пары которой имеют характерный запах уксуса:



Мешают анионы NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ также выделяющие в среде концентрированной серной кислоты газообразные продукты с характерным запахом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА

Анализ смеси II и III группы анионов

Проведите реакции и заполните следующую таблицу, используя эталон выполнения задания:

Методика выполнения эксперимента	Уравнения реакций	Наблюдения и выводы
1.1. Действие группового реагента.		
1.1.1. Действие серебра нитрата. К 2-3 каплям растворов солей, содержащих анионы II аналитической группы, прибавляют по 2-3 капли раствора серебра нитрата, подкисленного 2М раствором HNO_3 . Испытывают отношение образовавшихся осадков к 12 %-ному раствору аммония карбоната и 2М раствору аммиака.		
1.2. Реакции бромид-ионов.		
1.2.1. Действие окислителей. К 2-3 каплям раствора натрия бромида прибавляют 2-3 капли 1М раствора серной кислоты, 5 капель хлороформа и приливают по каплям при постоянном встряхивании свежеприготовленную хлорную воду.		
1.3. Реакции йодид-ионов.		
1.3.1. Действие растворов солей свинца. К 2-3 каплям раствора калия йодида прибавляют 2-3 капли раствора соли свинца. Испытывают отношение осадка к нагреванию и последующему охлаждению.		
1.3.2. Действие окислителей. А) К 2-3 каплям раствора калия йодида прибавляют 2-3 капли 1М раствора серной кислоты, 5 капель хлороформа и приливают по каплям при постоянном встряхивании свежеприготовленную хлорную воду.		
1.4. Реакции сульфид-ионов.		
1.4.1. Действие кислот. К 2-3 каплям раствора натрия сульфида прибавляют 2 капли 2М раствора HCl . Сероводород обнаруживают по почернению бумаги, пропитанной раствором соли Pb .		
1.4.2. Действие натрия нитропруссид. К 2-3 каплям раствора натрия сульфида прибавляют 2 капли натрия гидроксида и 1-2 капли раствора $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$		
1.4.3. Действие растворов солей кадмия. К 2-3 каплям раствора натрия сульфида прибавляют 2 капли соли кадмия.		
1.4.4. Действие раствора йода. К 2-3 каплям раствора йода прибавляют 5-6 капель раствора аммония сульфида.		
2.1. Реакции нитрат-ионов.		

2.1.1. Действие раствора железа (II) сульфата. К 3-5 каплям натрия нитрата прибавляют 3-4 кристаллика FeSO_4 , перемешивают и осторожно по стенке пробирки прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты.		
2.1.2. Действие раствора дифениламина. К 2-3 каплям натрия нитрата прибавляют 2-3 капли раствора дифениламина.		
2.2. Реакции нитрит-ионов.		
2.2.1. Действие кислоты. К 5-6 каплям раствора натрия нитрита прибавляют 3-4 капли 1М раствора H_2SO_4 .		
2.2.2. Действие раствора калия йодида. К 2-3 каплям раствора натрия нитрита прибавляют 1-2 капли 1М раствора H_2SO_4 , и 5 капель хлороформа, 2-3 капли раствора калия йодида и энергично встряхивают.		
2.2.3. Действие раствора антипирина. В фарфоровой чашке растворяют несколько кристаллов антипирина в 2 каплях разведенной HCl и прибавляют 2 капли р-ра натрия нитрита.		
2.2.4. Действие раствора калия перманганата. К 2-3 каплям разбавленного раствора калия перманганата, подкисленного 2-3 каплями 1М раствора серной кислоты, прибавляют при встряхивании 2-5 капель раствора натрия нитрита.		
2.2.5. Действие аммония хлорида. К 3-5 каплям натрия нитрита прибавляют несколько кристаллов аммония хлорида и нагревают на водяной бане.		
2.2.6. Действие раствора железа (II) сульфата. К 3-5 каплям раствора натрия нитрита прибавляют 3-4 кристалла железа (II) сульфата, перемешивают и прибавляют 3-5 капель 1М раствора H_2SO_4 .		
2.3. Реакции ацетат-ионов.		
2.3.1. Действие кислот. К 5-6 каплям натрия ацетата прибавляют 2-3 капли 1М раствора H_2SO_4 и осторожно нагревают.		
2.3.2. Реакция образования этилацетата. В пробирке смешивают несколько кристаллов натрия ацетата с 3-4 каплями концентрированной серной кислоты и 5-8 каплями этилового спирта. Смесь нагревают в течение 1-2 минут на водяной бане и выливают в стакан с холодной водой		
2.3.3. Действие раствора железа (III) хлорида. К 2-3 каплям натрия ацетата прибавляют 2-3 капли FeCl_3 .		
3.1. Реакции тартрат-ионов.		
3.1.1. Действие раствора калия хлорида. К 3-4 каплям раствора натрия гидротартрата прибавляют		

10 капель этилового спирта, 3-4 капли раствора калия хлорида. Испытывают отношение осадка к действию минеральных кислот и щелочей.		
3.1.2. Действие резорцина. К 4-5 каплям раствора натрия гидротартрата прибавляют 20 капель концентрированной серной кислоты, кристаллический резорцин и нагревают на водяной бане.		
3.2. Реакции цитрат-ионов.		
3.2.1. Действие кальция хлорида. К 2-3 каплям раствора натрия цитрата прибавляют 2-3 капли раствора кальция хлорида и кипятят на водяной бане. Исследуют отношение осадка к 2М раствору HCl.		
3.2.2. Действие уксусного ангидрида. К 2-3 каплям раствора натрия цитрата прибавляют 4-5 капель уксусного ангидрида и нагревают на водяной бане.		
3.3. Реакции бензоат-ионов.		
3.3.1. Действие раствора железа (III) хлорида. К 10-15 каплям раствора натрия бензоата прибавляют 1-2 капли раствора железа (III) хлорида.		
3.4. Реакции салицилат-ионов.		
3.4.1. Действие раствора железа (III) хлорида. К 5-6 каплям раствора натрия салицилата прибавляют 2-3 капли раствора железа (III) хлорида. Испытывают отношение полученного раствора к растворам уксусной и хлороводородной кислот.		

Итоговый вывод:

Анионы: II гр. _____
 III гр. _____

Занятие №13

Тема занятия: «Анализ смеси анионов I-III аналитических групп».

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: на основе изученных и проведенных качественные реакции анионов I-III аналитических групп провести анализ смеси анионов всех этих групп в растворе. Уметь трактовать химико-аналитические свойства анионов I-III аналитических групп для качественного химического контроля лекарственных средств.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Самостоятельная работа №2.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение самостоятельной работы «Анализ смеси I-III группы анионов».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Проверка результатов, составление и защита отчетов.
7. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
8. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА

Самостоятельная работа: Анализ смеси I-III группы анионов

Проведите реакции и заполните следующую таблицу, используя эталон выполнения задания:

Методика выполнения эксперимента	Уравнения реакций	Наблюдения и выводы
1. Предварительные испытания и наблюдения		
1.1. Цвет		
1.2. Запах		
1.3. Окрашивание пламени На предметное стекло наносят 2-3 капли раствора, осторожно выпаривают досуха на водяной бане. Затем очищенной раскаленной нихромовой петлей захватывают пробу и вносят в бесцветную часть пламени газовой горелки.		
1.4. Отношение к нагреванию Несколько капель испытуемого раствора переносят в чистую пробирку и нагревают над пламенем горелки.		
1.5. Определение pH среды 2-3 капли раствора переносят на универсальную индикаторную бумагу, по цвету определяют pH среды.		
1.6. Отношение к воде Несколько крупинок сухого вещества растворить в нескольких каплях воды.		
1.7. Отношение к уксусной кислоте К 2-3 каплям испытуемого раствора добавляют 2-3 капли		

ледяной уксусной кислоты.		
1.8. Отношение к минеральным кислотам К 2-3 каплям испытуемого раствора добавляют 2-3 капли предложенной минеральной кислоты.		
2. Проба на анионы I аналитической группы		
2. Проба на анионы I аналит. группы. К 5-10 каплям предварительно нейтрализованного раствора (pH~7) прибавляют 2-3 капли раствора BaCl ₂ . образование осадка свидетельствует о присутствии анионов I аналитической группы. Его отделяют центрифугированием и прибавляют 5-10 капель 2М раствора HCl. Если осадок полностью не растворяется, то присутствуют сульфат-ионы и, возможно, тиосульфат-ионы (осадок серы). Отрицательная реакция на анионы I аналитической группы еще не свидетельствует об отсутствии фторид-, тетраборат-, тиосульфат-ионов. Эти анионы обнаруживают другими реакциями.		
3. Проба на анионы II аналитической группы.		
3. Проба на анионы II аналит. группы. К 2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли серебра нитрата, подкисленного разведенной HNO ₃ . Образование осадка свидетельствует о присутствии анионов II аналитической группы.		
4. Проба на анионы-восстановители.		
4.1. Действие раствора йода в слабощелочной среде. К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли насыщенного раствора натрия гидрокарбоната и по каплям разбавленный раствор йода. Обесцвечивание раствора свидетельствует о присутствии арсенит-ионов.		
4.2. Действие раствора йода в слабокислой среде. К 3 каплям исследуемого раствора, подкисленного 1М раствором серной кислоты, прибавляют по каплям разбавленный раствор йода. Обесцвечивание раствора свидетельствует о возможном присутствии тиосульфат-, сульфит- и сульфид-ионов.		
5. Проба на анионы-окислители		
5.1. Действие калия йодида в конц. HCl. К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли конц. HCl, 5 капель хлороформа и 2-3 капли раствора калия йодида. Красно-фиолетовая окраска хлороформного слоя свидетельствует о присутствии арсенат-ионов.		
5.2. Действие калия йодида в слабокислой среде. К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли 1М раствора серной кислоты, 5 капель хлороформа и 2-3 капли раствора калия йодида. Красно-фиолетовая окраска хлороформного слоя свидетельствует о присутствии анионов-окислителей.		
6. Проба на анионы нестойких кислот.		
6. Проба на анионы нестойких кислот. К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли 1М раствора серной кислоты. Пробирку		

встряхивают. Выделение газов CO_2 , NO_2 , SO_2 свидетельствуют о возможном присутствии карбонат-, нитрит- сульфит-, тиосульфат-ионов.		
7. Обнаружение и отделение оксалат-ионов.		
7. Обнаружение и отделение оксалат-ионов. К 2-3 каплям исследуемого раствора, подкисленного 2-3 каплями 2М раствора CH_3COOH , прибавляют 3-4 капли раствора кальция хлорида. Полученную смесь центрифугируют и проверяют полноту осаждения. Осадок CaC_2O_4 отделяют, промывают дист. водой и растворяют в 1М растворе серной кислоты. Раствор нагревают на водяной бане и прибавляют 2-3 капли разведенного раствора калия перманганата. Обесцвечивание раствора указывает на присутствие оксалат-ионов.		
8. Анализ-, хлорид-, бромид-, йодид-ионов		
8. Анализ-, хлорид-, бромид-, йодид-ионов при их совместном присутствии. К 3-4 каплям исследуемого раствора, подкисленного 2М раствором азотной кислоты, прибавляют 3-4 капли раствора серебра нитрата. Смесь центрифугируют, проверяют полноту осаждения. Осадки AgCl , AgBr , AgI отделяют, промывают дистиллированной водой, обрабатывают 12-% раствором аммония карбоната. Смесь центрифугируют. В пробирку отбирают по 3-5 капель центрифугата и прибавляют 3-4 капли разведенной азотной кислоты. Образование творожистого осадка свидетельствует о присутствии ионов Cl^- .		
9. Обнаружение йодид- и бромид-ионов. К 3-5 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли 1М раствора серной кислоты, 10 капель хлороформа и приливают по каплям при постоянном встряхивании свежеприготовленную хлорную воду. Окраска хлороформного слоя в красно-фиолетовый цвет свидетельствует о присутствии I^- -ионов. Для обнаружения Br^- -ионов к раствору продолжают прибавлять хлорную воду. Если Br^- ионы присутствуют, то хлороформный слой окрашивается в желтый цвет.		
10. Анализ нитрит- и нитрат-ионов.		
10.1. Обнаружение нитрит-ионов. В фарфоровой чашке растворяют несколько кристаллов антипирина в 2 каплях разведенной HCl и прибавляют 2 капли исследуемого раствора. Изумрудно-зеленая окраска свидетельствует о присутствии NO_2^- - ионов.		
10.2.1. Удаление нитрит-ионов. К 8-10 каплям исследуемого раствора прибавляют несколько кристаллов аммония хлорида. Смесь нагревают на водяной бане до полного прекращения выделения пузырьков азота. Если нитрит-ионы полностью удалены, действие раствора KI в кислой среде не приводит к окрашиванию раствора.		
10.2.2. Удаление бромид- и йодид-ионов. К 2-4 каплям исследуемого раствора, полученного по пункту 10.2.1., если он содержит бромид- и йодид-ионы,		

прибавляют 2-3 капли 2М раствора HCl и по каплям хлорную воду. Смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения паров йода и брома.		
10.3. Обнаружение нитрат-ионов. К 3-4 каплям раствора, полученного по пункту 10.2.2., прибавляют 4-5 кристаллов железа (II) сульфата и осторожно, по стенке пробирки, 3-4 капли концентрированной серной кислоты. Образование бурого кольца свидетельствует о присутствии NO_3^- – ионов.		
11. Анализ сульфид-, сульфит-, тиосульфат-, сульфат-ионов.		
11.1. Обнаружение сульфид-ионов. К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли 0,5М раствора натрия гидрокарбоната и 1-2 капли натрия нитропрусида. Красно-фиолетовая окраска свидетельствует о присутствии S^{2-} - ионов.		
11.2. Удаление сульфид-ионов. Если сульфид-ионы обнаружены, то к 5 каплям исследуемого раствора прибавляют 5 капель раствора кадмия карбоната, смесь взбалтывают, центрифугируют и проверяют полноту осаждения, осадок отбрасывают.		
11.3. Отделение сульфит- и сульфат-ионов. К 5-7 каплям центрифугата, полученного по пункту 11.2., прибавляют раствор стронция нитрата. Смесь центрифугируют, проверяют полноту осаждения. Осадок промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на тиосульфат-ионы.		
11.4. Обнаружение сульфит- и сульфат-ионов. К осадку, полученному по пункту 11.3., прибавляют 3-5 капель 2М раствора HCl, а потом 2-3 капли раствора йода. Неполная растворимость осадка BaSO_4 в растворе HCl свидетельствует о присутствии SO_4^{2-} - ионов, а обесцвечивание раствора – о наличии SO_3^{2-} - ионов.		
11.5. Обнаружение тиосульфат-ионов. В две пробирки отбирают по 2-3 капли центрифугата, полученного по пункту 11.3. в одну пробирку прибавляют 3-4 капли 2М раствора HCl, во вторую – раствор йода. Если в первой пробирке образуется $\text{S}\downarrow$, а во второй – окраска раствора исчезает, то $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ионы присутствуют.		
12. Обнаружение фторид-, тетраборат-, ацетат-ионов сухим способом.		
12. Обнаружение фторид-, тетраборат-, ацетат-ионов сухим способом. К 15-20 каплям исследуемого раствора прибавляют 3-5 капель 2М раствора натрия гидроксида и упаривают на водяной бане. Сухой остаток используют для обнаружения фторид-, тетраборат- и ацетат-ионов характерными реакциями. 1) фторид-ионы: Несколько кристаллов исследуемой смеси и песка SiO_2 смешивают с 3-5 каплями концентрированной серной кислоты. Смесь вносят в сухую пробирку и закрывают пробкой со вставленной в нее металлической петлей, содержащей каплю дист. воды.		

2) тетраборат-ионы: В тигель помещают несколько кристаллов исследуемой смеси, прибавляют 3-4 капли конц. серной кислоты, 5-6 капель этилового спирта, хорошо перемешивают и поджигают. 3) ацетат-ионы: А) К 5-6 каплям исследуемой смеси прибавляют 2-3 капли 1М раствора H_2SO_4 и осторожно нагревают. В) В пробирке смешивают несколько кристаллов натрия ацетата с 3-4 каплями конц. серной кислоты и 5-8 каплями этилового спирта. Смесь нагревают в течение 1-2 минут на водяной бане и выливают в стакан с холодной водой С) К 2-3 каплям натрия ацетата прибавляют 2-3 капли $FeCl_3$.		
13. Обнаружение других анионов.		
13.1 Обнаружение силикат-ионов действием солей аммония. К 5-6 каплям исследуемого раствора прибавляют несколько кристаллов аммония хлорида и нагревают на водяной бане.		
13.2. Обнаружение хромат- (дихромат-) ионов действием калия йодида. К 2-3 каплям исследуемого раствора, подкисленного 1М раствором H_2SO_4, прибавляют 5 капель хлороформа и 2 капли раствора калия йодида.		
13.3. Обнаружение карбонат-ионов действием минеральных кислот. К 10-15 каплям исследуемого раствора прибавляют 10 капель 2М раствора HCl. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и пропускают выделившийся газ через известковую воду.		

Эталон выполнения задания экспериментальной работы

1. Проба на анионы II аналит. группы. К 2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли серебра нитрата, подкисленного разведенной HNO_3. Образование осадка свидетельствует о присутствии анионов II аналитической группы.	$Cl^- + AgNO_3 + HNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow$ $Br^- + AgNO_3 + HNO_3 \rightarrow AgBr \downarrow$ $I^- + AgNO_3 + HNO_3 \rightarrow AgI \downarrow$	Белый осадок Бледно-желтый осадок Желтый осадок
--	---	--

Итоговый вывод:

Анионы: I гр. _____
 II гр. _____
 III гр. _____

Занятие №14

Тема занятия: «Анализ соли или смеси сухих веществ»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: научиться анализировать смесь катионов и анионов, проводить анализ сухого вещества и лекарственных препаратов.

План занятия:

1. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
2. Выполнение эксперимента – контрольной лабораторной задачи №4: «Анализ смеси катионов и анионов. Качественный химический анализ вещества».
3. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
4. Проверка результатов, составление и защита отчетов.
5. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

Количество часов: 5ч.

КОНТРОЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ ЗАДАЧА №4. «АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться выполнять анализ смеси катионов и анионов, проводить анализ сухого вещества дробным и систематическим методами.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Описать внешний вид контрольной экспериментальной задачи.
2. Выполнить предварительные испытания.
3. Выполнить дробное обнаружение определенных катионов.
4. Разделить друг от друга катионы I-VI групп и анионов I-III групп с использованием групповых реагентов.
5. Выполнить разделение и обнаружение внутри каждой группы катионов и анионов.
6. Составить отчет о выполнении анализа.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Все реагенты и реакции, используемые для разделения и обнаружения катионов и анионов.
2. Дробный и систематический анализ смеси катионов и анионов.
3. Способы перевода сухой соли в раствор.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Выполнять предварительные наблюдения и испытания смеси.
2. Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
3. Выполнять реакции обнаружения катионов и анионов и делать выводы по ним.
4. Оформить лабораторную работу с реакциями и выводами.

Студент должен представить преподавателю лабораторный журнал с оформленной работой и ответами на контрольные вопросы.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы и оборудование:

Все реактивы необходимые к лабораторным работам №3-13.

Учебные таблицы:

1. Классификация катионов по кислотно-основному методу.

2. Классификация анионов.
3. Частные реакции катионов первой-шестой аналитических групп.
4. Частные реакции анионов первой-третьей аналитических групп.
5. Алгоритм и схема хода анализа смеси катионов I-VI групп.
6. Алгоритмы и схемы хода анализа смеси катионов I, II, III, IV, V, VI групп.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Что такое экстракция? Какие преимущества имеет экстракция по сравнению с другими методами разделения?
2. Сформулируйте законы, лежащие в основе экстракционных методов.
3. Что такое экстрагент? Назовите экстрагенты, используемые в реакциях образования дитизоната цинка, надхромовой кислоты.
4. Какие требования предъявляются к органическим растворителям, применяемым для экстракции?
5. Перечислите органические растворители, наиболее часто используемые в экстракционном анализе.
6. Какие экстракционные реагенты Вы знаете? Являются ли эти реагенты специфическими?
7. Что такое реэкстракция? Как ее выполняют?
8. Назовите основные типы экстракционных систем, имеющих наибольшее значение в анализе.
9. Каковы закономерности экстракции хелатных комплексов?
10. Что такое константа распределения и коэффициент распределения? В каких случаях эти характеристики совпадают?
11. Как повысить специфичность (избирательность) экстракционных реакций?
12. Что такое маскировка? Приведите примеры использования этого приема в экстракции.
13. Почему при проведении экстракции необходимо энергично перемешивать раствор и экстрагент?
14. Перечислите правила работы с огнеопасными и летучими жидкостями.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000. 501-514с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 100-123 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. 1 ч. М.: Высшая школа, 1989.
5. Жаркова Г.М., Петухова Э.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. С.-Петербург: Наука, 1993. 298-307 с.
6. А.Г.Воскресенский, И.С.Солодкин. Практическое руководство по качественному анализу. М: Просвещение, 1972. 108-115с.

Анализ смесей катионов и анионов (качественный химический анализ вещества)

Главной задачей качественного химического анализа вещества состоит в том, чтобы с помощью проведения аналитических химических реакций установить, какие катионы и анионы содержатся в данном веществе, т. е. в том, чтобы открыть каждый из присутствующих катионов и анионов в их смеси.

Анализируемый объект может представлять собой либо твердое вещество (одна твердая фаза или смесь нескольких твердых фаз), либо водный раствор - с осадком или без осадка. Возможны, конечно, и растворы в неводных растворителях, однако анализируемые водные растворы на практике встречаются намного чаще, чем растворы в неводных растворителях.

Твердый анализируемый образец переводят в раствор, подбирая тот или иной растворитель или переводя образец в растворимое вещество, например, сплавлением с содой, поташом, гидросульфатом натрия, щелочами и т. д. Затем анализируют полученный раствор на присутствие

катионов и анионов.

Если анализируемый образец состоит из раствора с осадком, то осадок отделяют от исходного раствора и затем растворяют в подходящем растворителе (уксусная, хлороводородная, азотная, серная кислоты, царская водка, растворы аммиака, щелочей, комплексообразующих реагентов и т. д.). Если растворитель не найден, то анализируемый осадок переводят нагреванием либо сплавлением с тем или иным реагентом в растворимые продукты реакций и растворяют эти продукты в воде или в кислотах. Затем в исходном и полученном растворах открывают катионы и анионы.

В общем случае ход качественного химического анализа вещества включает следующие основные этапы:

- подготовка вещества к анализу и отбор *средней пробы*, а затем - *анализируемой пробы*;
- предварительные наблюдения и испытания: перевод анализируемого образца в раствор (его растворение);
- открытие катионов;
- открытие анионов.

Подготовка вещества к качественному химическому анализу

Твердый анализируемый объект внимательно осматривают, определяя его внешний вид, цвет, запах, степень измельчения (порошок, крупнозернистая или мелкозернистая смесь, сплошная масса и т. д.), наличие кристаллических или аморфных фаз. Затем образец рассматривают в лупу и под микроскопом. Во многих случаях уже такой внешний осмотр позволяет установить, является ли анализируемый объект однородным, содержит ли он одну или несколько твердых фаз - кристаллических или аморфных, каковы размеры частиц.

По окраске анализируемого образца иногда можно высказать предположения о наличии или отсутствии в нем тех или иных катионов. Если, например, анализируемый объект представляет собой бесцветную прозрачную или белую массу, то это указывает на отсутствие в нем значительных количеств окрашенных катионов - хрома(III) Cr^{3+} (сине-фиолетовый цвет), марганца(II) Mn^{2+} (светло-розовый), железа(III) Fe^{3+} (желто-бурый), кобальта(II) Co^{2+} (розовый), никеля(II) Ni^{2+} (зеленый), меди(II) Cu^{2+} (голубой). Если образец окрашен, то можно предположить содержание в нем одного или нескольких из вышеуказанных катионов. При наличии в анализируемом объекте нескольких различных окрашенных катионов его цвет может быть промежуточным между цветами индивидуальных окрашенных катионов, в зависимости от их относительного содержания и химической формы (соль, комплекс, оксид и т. д.).

Если анализируемый объект представляет собой однородное вещество, легко растворимое в воде, то его обычно непосредственно растворяют в воде, не растирая в порошок.

Если же анализируемый твердый образец неоднороден и не очень легко растворяется в воде, то его растирают до получения однородной массы, состоящей из мелких частиц. Мелкие частицы легче перемешиваются, обычно быстрее растворяются в воде, чем крупные частицы или монолитная масса образца. Анализируемая проба мелких частиц отбирается и взвешивается на весах проще, чем проба, состоящая из крупных частиц или монолитной массы.

После проведения тщательного осмотра, твердый образец растирают в порошок в агатовой, яшмовой (иногда - в фарфоровой) ступке или в специальных мельницах и просеивают полученный порошок через сито с определенным выбранным размером отверстий. Более крупные частицы, оставшиеся на сите, снова растирают и просеивают до тех пор, пока весь порошок пройдет через сито. Полученный порошок тщательно перемешивают (для достижения максимально возможной однородности всей массы) и отбирают *среднюю пробу*, например, методом квартования.

Для проведения полного качественного химического полумикроанализа обычно бывает достаточным взять среднюю пробу массой не более 0,1-0,3 г, а *аналитическую пробу* (отбираемую из средней пробы) - с еще меньшей массой - до 20-30 мг, в зависимости от природы анализируемого объекта и конкретной цели поставленной аналитической задачи.

Предварительные наблюдения и испытания

Окрашивание пламени газовой горелки. Платиновую или нихромовую проволоку с петлей (или с крючком) на конце предварительно очищают, погружая ее в разбавленную HCl, затем прокаливая в пламени газовой горелки и охлаждая до комнатной температуры. На кончик подготовленной таким путем платиновой или нихромовой проволоки, смоченной разбавленной HCl (иногда для тех же целей используют графитовый стержень), помещают несколько крупинок анализируемого вещества и вносят в пламя газовой горелки. Смачивание проволоки хлороводородной кислотой проводят для того, чтобы получить в пламени летучие хлориды катионов, присутствующих в пробе (если она содержит нелетучий или труднолетучий компонент).

По окрашиванию пламени судят о присутствии того или иного катиона в анализируемом образце. Желтое окрашивание пламени указывает на присутствие катионов натрия; фиолетовое – калия; кирпично-красное – кальция; карминово-красное – лития, стронция; зелено-желтое – бария; зеленое – бора; меди или висмута; бледно-синее – свинца, олова, мышьяка, сурьмы.

Если испытуемый образец содержит достаточно большое количество натрия, то интенсивная желтая окраска, которую дает в пламени натрий, может маскировать менее интенсивную окраску пламени другими катионами. В этом случае рекомендуется рассматривать пламя через синее стекло или синюю индиговую призму, не пропускающие желтые лучи.

Если испытуемый образец представляет собой раствор, то чаще всего поступают следующим образом. Вначале платиновую или нихромовую проволоку смачивают этим раствором и вносят в пламя горелки. При достаточно высокой концентрации раствора иногда уже в этих условиях наблюдается окрашивание пламени. Если окрашивание пламени отчетливо не наблюдается (возможно, из-за недостаточно высокой концентрации раствора), то отбирают небольшой объем анализируемого раствора, выпаривают его досуха в фарфоровой чашке на водяной бане и сухой остаток испытывают в пламени горелки, как описано выше.

Испытание на продукты термического разложения. По характеру продуктов термолитиза (прокаливания) пробы твердого анализируемого вещества иногда можно судить о наличии в анализируемом веществе некоторых катионов и анионов.

Для проведения этого теста небольшую порцию анализируемого вещества помещают на дно тугоплавкой пробирки (длиной ~7 см) или запаянной с одного конца трубки из тугоплавкого стекла (калильной трубки) и нагревают пробу, закрепив пробирку в горизонтальном положении, в пламени газовой горелки (*под тягой!*). При термическом разложении пробы выделяются газообразные продукты термолитиза, часть которых конденсируется на холодном конце пробирки (трубки).

Выделение фиолетовых паров иода и их конденсация в виде темных кристалликов указывает на возможность присутствия иодид-ионов или других иодсодержащих анионов.

Кроме фиолетовых паров иода могут выделяться бурые пары брома (возможно присутствие бромид-ионов и других бромсодержащих анионов), желто-бурые пары оксидов азота (возможно присутствие нитратов и нитритов), а также газообразные CO (возможно присутствие оксалатов), CO₂ (возможно присутствие карбонатов, оксалатов), Cl₂ (возможно присутствие хлорид-ионов и других хлорсодержащих анионов), SO₂ (возможно присутствие сульфитов, тиосульфатов), SO₃ (возможно присутствие сульфатов), NH₃ (возможно присутствие солей аммония), O₂ (возможно присутствие пероксидов, нитратов, хроматов, дихроматов и т. п.).

Появление капелек воды на стенках холодной части пробирки (трубки) свидетельствует о том, что либо анализируемый образец содержит кристаллизационную воду, либо вода образуется в процессе термолитиза пробы (с выделением воды разлагаются гидроксиды, кислые и основные соли, органические соединения).

По цвету возгона на стенках холодной части пробирки (трубки) можно высказать некоторые предположения о природе продуктов термолитиза:

Цвет возгона

Белый

Желтый

Зеркальный металлический налет

Возможные продукты термолитиза

Соли аммония, Hg₂Cl₂, HgCl₂, As₂O₃, Sb₂O₃

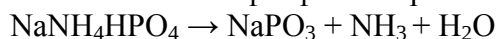
HgI₂, As₂S₃, S

Мышьяк или ртуть

Испытание на окрашивание фосфатных и боратных перлов. Предварительную информацию о возможном присутствии некоторых катионов в анализируемом образце можно получить, сравнивая окраску фосфатных или боратных перлов (стеклышек), образующихся при взаимодействии в пламени газовой горелки плава (продукта плавления) гидрофосфата натрия и аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ или буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с анализируемым веществом.

Для проведения этого теста небольшое количество $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ или буры вносят на кончике (в петле или в ушке) платиновой проволоки в пламя газовой горелки и прокалывают его до прекращения вспучивания массы и образования прозрачного стеклообразного плава - перла. Этим еще горячим перлом захватывают небольшое количество твердого анализируемого вещества, снова вносят в пламя горелки и прокалывают пробу. В результате получают прозрачный или окрашенный стеклообразный перл, цвет которого зависит от того, какие катионы присутствуют в анализируемом образце.

При нагревании гидрофосфата натрия и аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ в пламени газовой горелки он термически разлагается с образованием плава метафосфата натрия состава NaPO_3 :



Плав метафосфата натрия, взаимодействуя при высокой температуре соединениями металлов, содержащимися в анализируемом образце, дает бесцветные или окрашенные стеклообразные фосфатные перлы.

При нагревании буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в пламени газовой горелки она теряет воду и превращается в боратный плав. Этот плав, взаимодействуя при высокой температуре с соединениями металлов, содержащимися в анализируемом образце, дает бесцветные или окрашенные стеклообразные метаборатные перлы, включающие, например, $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$, $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ и т. д. Соединения металлов могут образовывать также растворы в стеклообразной боратной массе.

Цвет образующихся фосфатных или боратных перлов не зависит от природы исходного плава-основы (фосфат или бура). Он определяется природой катиона, температурой и тем, в какой части пламени газовой горелки получен перл - в окислительной (верхняя часть пламени) или в восстановительной (средняя внутренняя часть пламени). В горячем состоянии перл может иметь одну окраску, а при охлаждении - другую.

Действие разбавленной и концентрированной серной кислоты.

Действие разбавленной (1 моль/л) серной кислоты. Разбавленная серная кислота вытесняет слабые кислоты из их солей - карбонатов, сульфитов, тиосульфатов, сульфидов, цианидов, нитритов, ацетатов. Выделяющиеся слабые кислоты, неустойчивые в кислой среде, либо улетучиваются, либо разлагаются с образованием газообразных продуктов. Некоторые из этих продуктов обладают характерным цветом или запахом.

При наличии в анализируемом образце карбонатов выделяется газообразный диоксид углерода CO_2 (бесцветный и без запаха);

- при наличии сульфитов и тиосульфатов выделяется диоксид серы SO_2 с запахом горячей серы;

- при наличии сульфидов - сероводород H_2S с запахом тухлых яиц;

- при наличии цианидов - пары синильной кислоты HCN с запахом горького миндаля;

- при наличии нитритов - бурые пары диоксида азота NO_2 (находящиеся в равновесии с N_2O_4 : $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$);

- при наличии ацетатов - пары уксусной кислоты CH_3COOH с запахом уксуса.

Для проведения теста (*операции проводят только под тягой!*) отбирают анализируемую пробу массой - 0,010 г в пробирку и по каплям прибавляют к ней разбавленную серную кислоту. Выделение газов указывает на присутствие в анализируемой пробе вышеуказанных анионов слабых, неустойчивых в кислой среде кислот.

Действие концентрированной серной кислоты. Концентрированная серная кислота при взаимодействии с анализируемым веществом может выделять газообразные продукты реакций также из фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, тиоцианатов, оксалатов, нитратов.

При наличии в анализируемом веществе фторидов выделяются пары фтороводорода HF ;

- при наличии хлоридов - пары HCl и газообразный хлор Cl₂;
- при наличии бромидов - пары HBr и желтый газообразный бром Br₂;
- при наличии иодидов - фиолетовые пары иода I₂;
- при наличии тиоцианатов - газообразный диоксид серы SO₂;
- при наличии оксалатов бесцветные газообразные оксид CO и диоксид CO₂ углерода.

Соответствующий тест необходимо проводить только под тягой, с большой осторожностью, так как возможно разбрызгивание мелких капель концентрированной серной кислоты!

К небольшой массе твердого анализируемого вещества (-0,010 г) в пробирке медленно, осторожно, по каплям прибавляют концентрированную серную кислоту. Если наблюдается газовыделение, то это свидетельствует о присутствии в анализируемом образце вышеуказанных анионов.

Во избежание возможного разбрызгивания серной кислоты тест можно проводить по-другому. В пробирку, в которой проводилось испытание с разбавленной серной кислотой, после окончания газовыделения осторожно прибавляют по каплям уже концентрированную серную кислоту. Если после прибавления нескольких капель данного реагента снова наблюдается выделение газов и паров, то это указывает на возможное присутствие в исходной пробе фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, тиоцианатов, оксалатов, нитратов.

Перевод анализируемого образца в раствор (растворение)

Предварительные наблюдения и испытания позволяют сделать более или менее аргументированные предположения и выводы о наличии тех или иных катионов и анионов в анализируемом образце. Дальнейшее подтверждение этих предположений и выводов, а также прямые доказательства присутствия катионов и анионов получают при проведении дробного или систематического анализа. Для этого анализируемый твердый образец вначале переводят в раствор, подбирая подходящий растворитель.

Растворимость анализируемого вещества в различных растворителях исследуют, отбирая небольшие порции его (2-5 мг).

Растворение в воде. Вначале проверяют растворимость в воде при комнатной температуре и (в случае необходимости) при нагревании. Для этого 2-3 мг анализируемого вещества вносят в пробирку, прибавляют -1,5 мл дистиллированной воды и перемешивают смесь некоторое время. Если вещество при этом полностью растворилось в воде, то большую часть вещества, отобранную для анализа, растворяют в возможно минимальном объеме дистиллированной воды и полученный раствор анализируют далее. Небольшую часть исходной твердой анализируемой пробы оставляют для проведения повторных или проверочных тестов, если это окажется необходимым.

Анализируемое вещество может растворяться в воде не полностью. Для выяснения этого, произошло ли частичное растворение пробы в воде, смесь анализируемого вещества (2-3 мг) с водой. В пробирке тщательно перемешивают, центрифугируют, отбирают 2-3 капли центрифугата, наносят на часовое или предметное стекло и выпаривают досуха. Если после выпаривания на стекле образовался налет твердого вещества, то это означает, что часть твердой пробы растворилась в воде. В таком случае к большей части исходной пробы прибавляют дистиллированную воду, смесь тщательно перемешивают, центрифугируют и отделяют центрифугат от осадка. Последний промывают 3-4 раза *небольшим* объемом дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к центрифугату. Промывные воды и центрифугат, представляющие собой водную вытяжку растворившейся части пробы, подвергают дальнейшему анализу отдельно от осадка, который далее испытывают на растворимость в кислотах.

Растворение в кислотах. Растворимость в растворах кислот испытывают в том случае, когда анализируемое вещество нерастворимо или частично растворимо в воде. В первом случае проверяют растворимость в кислотах проб (2-3 мг) исходного твердого анализируемого вещества, во втором - проб (2-3 мг) осадка, оставшегося после отделения водной вытяжки.

Отдельно в разных пробирках испытывают растворимость проб в разбавленной уксусной кислоте, разбавленных и концентрированных HCl и HNO₃ при необходимости - также в царской водке (при комнатной температуре или при нагревании).

Для проведения теста (*только под тягой!*) в пробирки вносят по 2-3 мг анализируемой твердой фазы и прибавляют несколько капель соответствующей кислоты - разбавленной или концентрированной, наблюдая за тем, выделяются или не выделяются газообразные продукты реакций (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2). Если вещество не растворяется в кислоте при комнатной температуре, то испытывают его растворимость при нагревании.

При полном растворении пробы в той или иной кислоте для дальнейшего анализа используют полученный раствор.

В случае растворения пробы как в растворе HCl , так и в растворе HNO_3 , для последующего анализа отбирают полученный азотнокислый раствор, так как нитраты менее летучи, чем хлориды, которые частично могут быть потеряны на дальнейших стадиях анализа.

Если проба частично растворяется в уксусной кислоте, то анализируемый образец обрабатывают уксусной кислотой, отделяют центрифугированием нерастворившийся остаток от раствора и уксуснокислый центрифугат подвергают дальнейшему анализу отдельно от осадка. Осадок же испытывают на растворимость в HCl , HNO_3 , в царской водке, каждый раз отбирая для дальнейшего анализа соответствующий раствор в случае частичного растворения пробы в той или иной кислоте.

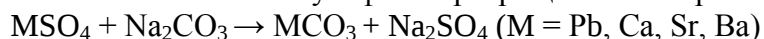
Таким образом, могут быть получены несколько растворов (водная вытяжка, растворы в разных кислотах), в которых предстоит открыть катионы и анионы. Это в целом облегчает ход анализа, так как уже на этапе растворения происходит частичное разделение некоторых катионов и анионов, которые могут мешать открытию друг друга, если они одновременно присутствуют в одном и том же растворе.

Когда анализируемый образец содержит сульфаты свинца и катионов третьей аналитической группы, нерастворимые в кислотах, их можно перевести в растворимые в кислотах карбонаты кипячением с насыщенным водным раствором соды Na_2CO_3 и поташа K_2CO_3 или же сплавлением со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 .

Правда, сульфат свинца частично растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием гидросульфата свинца $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$. Также и сульфат кальция частично растворим в концентрированной серной кислоте. Поэтому при обработке исходного твердого анализируемого образца концентрированной серной кислотой (см. выше) некоторое количество катионов свинца и кальция переходит в сернокислый раствор.

Перевод сульфатов свинца, кальция, стронция, бария в карбонаты.

а) *Кипячение с содой и поташом.* К смеси сульфатов PbSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 (возможно присутствие в осадке не всех четырех сульфатов, а только некоторых из них), нерастворимой в кислотах, прибавляют избыток насыщенного раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 (или же обеих солей), смесь нагревают на водяной бане -5-10 мин. Сульфаты превращаются в карбонаты:



Сульфат натрия переходит в раствор, а карбонаты свинца, кальция, стронция и бария остаются в осадке. Смесь центрифугируют, центрифугат сливают с осадка. Обычно однократное нагревание осадка сульфатов с насыщенным карбонатным раствором бывает недостаточным для полного превращения сульфатов в карбонаты. Поэтому операцию повторяют 2-3 раза. Каждый раз отделяют раствор от осадка, который тщательно промывают дистиллированной водой и проверяют наличие сульфат-иона в промывных водах реакцией с хлоридом бария BaCl_2 . При отсутствии сульфат-иона не наблюдается помутнение раствора (образование осадка BaSO_4) после прибавления раствора BaCl_2 к отделенной от основного осадка промывной жидкости.

Полученную таким путем смесь карбонатов растворяют в разбавленной (2 моль/л) уксусной кислоте. Образовавшийся уксуснокислый раствор анализируют в дальнейшем на присутствие в нем катионов Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

б) *Сплавление со смесью соды и поташа.* К осадку сульфатов, помещенному в фарфоровую чашку или фарфоровый тигель (лучше - в платиновый тигель), прибавляют примерно десятикратный избыток (по массе) смеси твердых соды и поташа. Сплавляют всю массу. При сплавлении сульфаты превращаются в карбонаты, как и при кипячении (см. выше). Полученный плав несколько раз повторно кипятят с дистиллированной водой, выщелачивая из плава растворимые в воде соли - сульфаты и карбонаты натрия и калия. После каждого кипячения

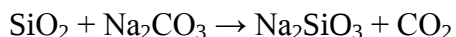
раствор отделяют от осадка.

Выщелачивание кипячением с дистиллированной водой повторяют до тех пор, пока в жидкости, отделенной от остатка плава, не будет наблюдаться образование белой мути BaSO_4 после прибавления к ней раствора хлорида бария (отрицательная реакция на сульфат-ионы).

Полученный промытый водой остаток плава, состоящий уже из карбонатов свинца, кальция, стронция, бария, растворяют в разбавленной уксусной кислоте и анализируют уксуснокислый раствор на присутствие катионов Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

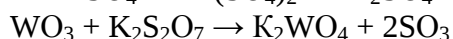
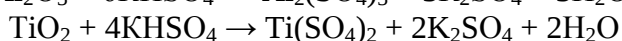
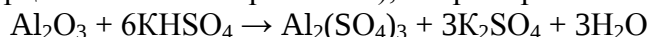
Сплавление твердого вещества с реагентами. Для перевода твердого анализируемого образца, нерастворимого в воде и в кислотах, в продукты реакции, растворяющиеся в воде или в кислотах, его сплавляют как с карбонатами натрия NaHCO_3 , Na_2CO_3 или калия K_2CO_3 , так и при необходимости - с другими реагентами: щелочами, гидросульфатом калия KHSO_4 , пиросульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, а также со смесями соды с окислителями (KClO_3 , KNO_3 , NaBiO_3 , Na_2O_2) и с некоторыми другими реагентами (сера, цианид калия KCN и т. д.). При таком сплавлении компоненты твердого анализируемого образца, нерастворимые в воде и в кислотах, превращаются в продукты реакций, растворяющиеся в кислотах.

Так, например, диоксид кремния и нерастворимые силикаты при сплавлении (лучше - в платиновом тигле) со смесью соды и поташа превращаются в растворимые силикаты натрия или калия и соответствующие карбонаты:

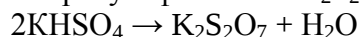


После охлаждения плав обрабатывают водой. Силикат натрия переходит в раствор, а нерастворимые в воде карбонаты сохраняются в остатке. Последний обрабатывают раствором HCl . Карбонаты металлов растворяются. В остатке присутствует небольшое количество примесной кремниевой кислоты (в виде студенистой массы), которую можно удалить нагреванием с концентрированной HCl (повторным выпариванием). Кремниевая кислота при этом обезвоживается и переходит в нерастворимый остаток, который отделяют от раствора. Раствор подвергают анализу на присутствие катионов.

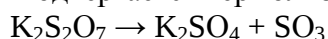
Малорастворимые оксиды алюминия Al_2O_3 , железа(III) Fe_2O_3 , титана(IV) TiO_2 , циркония(IV) ZrO_2 , хрома(III) Cr_2O_3 и т. д. можно превратить в растворимые продукты реакции сплавлением с KHSO_4 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, (в кварцевых тиглях с крышками), например:



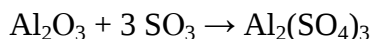
При нагревании KHSO_4 переходит в пиросульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



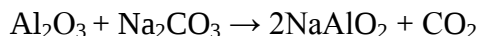
Образовавшийся пиросульфат калия подвергается термолизу:



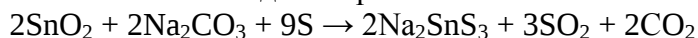
Выделяющийся SO_3 реагирует с оксидами металлов и переводит их в растворимые сульфаты, например:



Некоторые оксиды металлов превращаются в растворимые соли также при сплавлении с содой, например:



Диоксид олова сплавляют со смесью соды с серой:



При этом образуется растворимая тиосоли Na_2SnS_3 .

Во многих других случаях описаны способы и методики перевода нерастворимых образцов в растворимые продукты реакций сплавлением твердых фаз с различными реагентами.

Открытие катионов

После растворения исходного анализируемого образца получают один или несколько растворов, в которых открывают катионы, проводя дробный или систематический анализ катионов методами, описанными выше. При этом учитывают данные предварительных наблюдений и ис-

пытаний.

Открытие анионов

Анионы открывают в растворах, полученных при растворении исходного анализируемого объекта, методами, охарактеризованными выше. Обычно систематический анализ анионов не проводят, а используют дробный метод их обнаружения с учетом сведений предварительных наблюдений и испытаний, а также данных, полученных при открытии катионов.

«АНАЛИЗ СУХОЙ СОЛИ»

Выполнение анализа сухой соли

Студент получает у преподавателя сухую соль и задание: установить присутствие в нем катиона и аниона. После перевода сухой соли в раствор и выполнения анализа студент сообщает результаты преподавателю. Если результат правильный, преподаватель сообщает студенту название соли. По выполненному анализу лекарственного препарата студент оформляет отчет.

Соль может содержать 1 катион и 1 анион из следующих:

катионы: I группы - NH_4^+ , K^+

II группы - Pb^{2+}

III группы - Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

IV группы - Zn^{2+} , Al^{3+}

V группы - Mg^{2+}

VI группы - Cd^{2+}

анионы: I группы - SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}

II группы - Cl^- , Br^- , I^-

III группы - NO_3^- , CH_3COO^-

Анализ следует провести как «сухим», так и «мокрым» способами по определенному плану и отразить в отчете всю последовательность операций.

1. Внешний вид соли (описание физических свойств)

1.1. Цвет: _____

1.2. Форма кристаллов, их однородность (рассмотреть под микроскопом): _____

1.3. Запах: _____

Предполагаемый состав по внешнему виду: _____

2. Предварительные испытания сухой соли

2.1. Цвет пламени горелки при внесении в него образца соли: _____

2.2. Действие кислот и щелочей (указать цвет и запах выделяющихся продуктов).

Соль следует поместить в фарфоровую чашку, а после прибавления кислоты или щелочи накрыть стеклянной воронкой. Эффект наблюдать через воронку.

2.2.1. Действие кислот:

а) 2 н. CH_3COOH : _____

б) 2 н. HCl : _____

в) 2 н. H_2SO_4 : _____

г) конц. H_2SO_4 : _____

2.2.2. Действие щелочи (20% NaOH): _____

Предполагаемый состав на основании результатов предварительных испытаний:

3. Дробные обнаружения из сухой соли (с кратким описанием операции)

3.1. Катион NH_4^+ (в газовой камере с NaOH): _____

3.2. Анионы:

а) CO_3^{2-} (действием 2 н. HCl в газовой камере или между предметными стеклами)

б) CH_3COO^- (по образованию газообразной уксусной кислоты при растирании с KHSO_4).

ВЫВОД: в соли содержится: _____

4. Растворимость сухой соли в воде
(при комнатной температуре или нагревании)

В склянку поместить $\approx 0,15$ г соли (специальной мерной ложкой) и медленно вращательными движениями произвести растворение, прибавляя 3 раза воду по 2 мл.

4.1. Полная

4.2. Частичная

4.3. Практически не растворяется

4.4. Цвет водного раствора, прозрачный или мутноватый: _____

4.5. Значение pH водного раствора*: _____

4.6. Цвет нерастворимой части: _____

* - если раствор сильно щелочной ($\text{pH} > 10$) возможно присутствие еще одного аниона (CO_3^{2-}).

5. Растворимость водонерастворимой сухой соли в других кислотах

5.1. Растворимость (полная или частичная, температура растворения, цвет раствора) в 2 н. CH_3COOH : _____

5.2. То же в 2н. HCl : _____

Анализ раствора на присутствие катионов

«+» -осадок; «-» - осадок растворился; «-» - нет осадка

№	Цель поиска	Реагенты	Эффект		Вывод	Что выполнить далее
1.	катионы II-VI гр.	Na_2CO_3 до $\text{pH}=11-12$	+		есть катионы II-VI гр.	выяснить присутствие кат. II гр.
			-		нет катионов II-VI гр.	провести обнаружение кат. I гр.
2.	катионы II гр.	HCl + этанол, дать постоять	+		есть Pb^{2+}	раствор с осадком сохранить, подтвердить присутствие Pb^{2+}
			-		нет Pb^{2+}	выяснить присутствие кат. III гр.
3.	катионы III гр.	H_2SO_4 + этанол	+		есть кат. III гр.	провести обнаружение кат. III гр.
			-		нет кат. III гр.	выяснить присутствие кат. IV-VI гр.гр.
4.	катионы IV-VI гр.	в одну пробирку NaOH до $\text{pH}=13$, в другую пробирку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.)	NaOH^*	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	возможно, присутствует	
			+	+	Mg^{2+}	подтвердить присутствие Mg^{2+}
			+	-	Cd^{2+}	подтвердить присутствие Cd^{2+}
			-	+	Al^{3+}	подтвердить присутствие Al^{3+}
			-	-	Zn^{2+}	подтвердить присутствие Zn^{2+}

*)

	Al^{3+}	Zn^{2+}	Mg^{2+}	Cd^{2+}
NaOH изб.	-	-	+	+
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изб.	+	-	+	-

Обнаружение или подтверждение присутствия катионов в растворе

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Вывод	Уравнение реакции
I	NH_4^+	NaOH	в газовой камере			
	K^+	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	м/кр.			
		$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	в пробирке			
II	Pb^{2+}	раствор с осадком нагреть				
		KI	в пробирке			
		K_2CrO_4	в пробирке			
III	Ba^{2+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}, t$	в пробирке			
	Sr^{2+}	CaSO_4 , насыщ., t	в пробирке			
	Ca^{2+}	H_2SO_4	м/кр.			
		$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	в пробирке			
IV	Al^{3+}	ализарин	на фильтров-й бумаге			
	Zn^{2+}	дитизон	на фильтров-й бумаге			
		Na_2S	в пробирке			
		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	в пробирке			
V	Mg^{2+}	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$	м/кр.			
VI	Cd^{2+}	Na_2S	в пробирке			

Анализ растворов на присутствие анионов

«+» -осадок; «-» - нет осадка

№	Цель поиска	Реагенты	Эффект	Вывод	Что выполнить далее
1.	анионы I гр.	BaCl ₂ , дать постоять, при отсутствии осадка потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой + NaOH до pH=9-10	+	есть анионы I гр.	провести обнаружение анионов I гр.
			-	нет анионов I гр.	выяснить присутствие анионов II гр.
2.	анионы II гр.	AgNO ₃ + HNO ₃ до pH ≤ 2	+	есть анионы II гр.	провести обнаружение анионов II гр.
			-	нет анионов II гр.	провести обнаружение анионов III гр.

Обнаружение или подтверждение присутствия анионов

№ гр.	Анионы	Реагенты	Объект, реакция	Эффект	Вывод	Уравнение реакции
I	SO ₄ ²⁻	BaCl ₂ + HCl (HNO ₃) до pH≤2	раствор соли (в пробирке)			
	CO ₃ ²⁻	H ₂ SO ₄ или HCl	сухая соль (между двумя предметными стеклами)			
	PO ₄ ³⁻	магнезиальная жидкость	раствор соли, м/кр.			
		молибденовая жидкость	раствор соли (в пробирке)			
II	I ⁻	Cl ₂ (хлорамина) и хлороформ	раствор соли (в пробирке)			
	Br ⁻	Cl ₂ (хлорамина) и хлороформ	раствор соли (в пробирке)			
	Cl ⁻	AgNO ₃ ; NH ₃ ·H ₂ O; HNO ₃	раствор соли (в пробирке)			
III	NO ₃ ⁻	дифениламин	раствор соли (в углублении капельной пластинки)			
	CH ₃ COO ⁻	KHSO ₄	сухая соль (в фарфоровой ступке)			

Итоговый вывод работы:

катион: _____ анион: _____

соль: _____

Занятие №15

Тема занятия: «ЭКСТРАКЦИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ КАТИОНОВ»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: На основе знания теории и техники экстракционных процессов и химико-аналитических свойств ионов уметь обнаруживать ионы в растворе, используя экстракционные реакции, и выполнять анализ смеси катионов экстракционным методом.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №8.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №10: «Обнаружение ионов с помощью экстракционных реакций».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Проверка результатов, составление и защита отчетов.
7. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

Количество часов: 5 ч.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Теоретические основы экстракции. Законы, лежащие в основе экстракции: закон распределения; ЗДМ в применении к гетерогенным системам. Типы экстракционных систем. Закономерности экстракции хелатных комплексов и ионных ассоциатов. Экстракция как эффективный метод разделения.
2. Основные понятия: экстрагент, экстракционный реагент, экстракт, реэкстракция. Количественные характеристики экстракции: константа распределения, коэффициент распределения, фактор извлечения, фактор разделения. Связь между количественными характеристиками.
3. Органические реагенты, применяемые в качественном анализе катионов IV – VI групп.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения реакций образования хелатных комплексов катионов IV – VI аналитических групп с органическими реагентами.
2. Выполнять аналитические реакции ионов с применением экстракции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Что такое экстракция? Какие преимущества имеет экстракция по сравнению с другими методами разделения?
2. Сформулируйте законы, лежащие в основе экстракционных методов.
3. Что такое экстрагент? Назовите экстрагенты, используемые в реакциях образования дитизоната цинка, надхромовой кислоты.
4. Какие требования предъявляются к органическим растворителям, применяемым для экстракции?
5. Перечислите органические растворители, наиболее часто используемые в экстракционном анализе.
6. Какие экстракционные реагенты Вы знаете? Являются ли эти реагенты специфическими?
7. Что такое реэкстракция? Как ее выполняют?
8. Назовите основные типы экстракционных систем, имеющих наибольшее значение в анализе.
9. Каковы закономерности экстракции хелатных комплексов?

10. Что такое константа распределения и коэффициент распределения? В каких случаях эти характеристики совпадают?
11. Напишите формулу, связывающую фактор извлечения и коэффициент распределения.
12. Как повысить специфичность (избирательность) экстракционных реакций?
13. Что такое маскировка? Приведите примеры использования этого приема в экстракции.
14. Почему при проведении экстракции необходимо энергично перемешивать раствор и экстрагент?
15. Перечислите правила работы с огнеопасными и летучими жидкостями.

Лабораторная работа № 10.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РЕАКЦИЙ

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Выполнение экстракционных реакций ионов.
2. Анализ смеси катионов VI аналитической группы экстракционным методом.

Экстракция является высокоэффективным и универсальным методом разделения веществ. Особенно ярко преимущества экстракции проявляются в сочетании с другими физико-химическими методами исследования. В количественном анализе широкое распространение получили методы анализа, основанные на сочетании экстракции с фотометрией, флуориметрией, а также с электрохимическими методами анализа. Изучение теоретических основ экстракции, а также получение практических навыков работы по этому методу необходимо при изучении таких дисциплин, как количественный анализ, токсикологическая химия, фармацевтическая химия, заводская технология, фармакогнозия.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Посуда:

1. Воронки делительные вместимостью 50 мл, закрепленные в штативе.

Реактивы:

1. амиловый спирт;
2. диэтиловый эфир;
3. бензол;
4. 1%-ный раствор 8-оксихинолина в хлороформе;
5. 20%-ный раствор ацетилацетона в хлороформе;
6. 0,02%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде;
7. 0,002%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде;

Дитизон должен быть предварительно очищен по следующей методике: 1 г дитизона растворяют в 100 мл хлороформа и фильтруют. Хлороформный раствор обрабатывают несколькими порциями по 20 мл 0,2 моль/л водного раствора аммиака. Дитизон переходит в водную фазу, окрашивая ее в оранжевый цвет. Аммиачные фракции объединяют и подкисляют 2 моль/л раствором HCl. Дитизон, выпавший в осадок, извлекают несколькими порциями хлороформа объемом 10 мл. Хлороформные экстракты объединяют, промывают несколько раз водой и удаляют хлороформ, упаривая раствор в фарфоровой чашке на водяной бане при медленном нагревании. Реагент хранят в темной плотно закрытой склянке.

8. 1%-ный раствор ЭДТА;
9. 10-ный раствор гидроксиламина солянокислого;
10. 0,2%-ный раствор метилового фиолетового;
11. 5%-ный раствор калия фторида;
12. 20%-ный раствор калия или натрия тартрата;
13. 1%-ный раствор диметилглиоксима в этаноле;

14. насыщенный раствор диметилглиоксима в хлороформе;
15. насыщенный раствор калия перманганата;
16. 30%-ный раствор натрия гидроксида;
17. натрия ацетат кристаллический;
18. калий или аммоний тиоцианат кристаллический;
19. калий нитрит кристаллический;
20. натрий тиосульфат кристаллический.

1. Обнаружение Cr^{3+}

Кислота надхромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$ образуется, как известно, при действии водорода пероксида на кислый раствор, содержащий дихромат-ионы. Окисление хрома(III) до дихромат-иона в кислой среде можно провести калия перманганатом:



В присутствии органических растворителей – амилового спирта или диэтилового эфира – кислота надхромовая переходит в органический слой, окрашивая его в сине-фиолетовый цвет. Реакцию используют для дробного обнаружения хрома в присутствии всех других катионов.

Методика

В центрифужную пробирку помещают 2-3 капли исследуемого раствора, подкисляют 2 моль/л раствором HNO_3 , прибавляют избыток раствора KMnO_4 и нагревают несколько минут на водяной бане. Окраска раствора должна быть ярко-малиновой. Если такой окраски нет, добавляют еще KMnO_4 и нагревают. Центрифугируют, осадок отбрасывают, центрифугат хорошо охлаждают, прибавляют 8-10 капель диэтилового эфира, несколько капель раствора H_2O_2 и энергично встряхивают содержимое пробирки. Экстракт окрашивается в синий цвет.

2. Обнаружение Co^{2+}

Тиоцианат-ион образует с Co^{2+} комплексный ион состава $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Полученный комплекс в водном растворе очень непрочен ($\beta = 1.10^3$). Плотность его повышается в менее полярных, чем вода, растворителях, например, в амиловом спирте. Реакции мешает ион Fe^{3+} , образующий с тиоцианат-ионом окрашенный в кроваво-красный цвет комплекс. Мешающее действие Fe^{3+} устраняется за счет связывания его в прочный бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

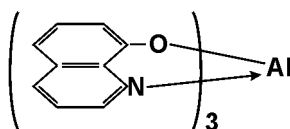
Можно также использовать раствор хлорида олова(II). В этом случае устраняется мешающее действие не только Fe^{3+} , но и Cu^{2+} , которые восстанавливаются до Fe^{2+} и Cu^+ . Реакция может быть использована для дробного открытия Fe^{3+} , Cu^{2+} и Co^{2+} .

Методика

В пробирку помещают 1 мл дистиллированной воды по 1 капле растворов солей кобальта, меди и железа(III), добавляют NH_4NCS в виде сухой соли. Раствор окрашивается в кроваво-красный цвет, что свидетельствует о присутствии железа(III). Добавляют раствор KF до исчезновения кроваво-красной окраски и наблюдают коричневатую-желтую окраску раствора, свидетельствующую о наличии меди(II). Прибавляют несколько капель раствора олова(II) хлорида, 6-8 капель амилового спирта, встряхивают содержимое пробирки. Экстракт окрашивается в синий цвет.

3. Обнаружение Al^{3+}

Al^{3+} образует с 8-оксихинолином в уксусной среде окрашенное в желтый цвет внутрикомплексное соединение, плохо растворимое в воде и хорошо растворимое в ряде органических растворителей:

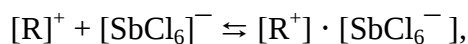


Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли алюминия, добавляют кристаллический натрия ацетат до pH 5, равный объем 10%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе и экстрагируют в течение 1 – 2 мин. Органический слой окрашивается в желтый цвет.

4. Обнаружение сурьмы(V)

Сурьма(V) в среде соляной кислоты образует комплексный анион $[\text{SbCl}_6]^-$, способный экстрагироваться неполярными растворителями в виде ионных ассоциатов с катионами некоторых органических красителей:



где $[\text{R}]^+$ – катион метилового фиолетового или родамина 6Ж.

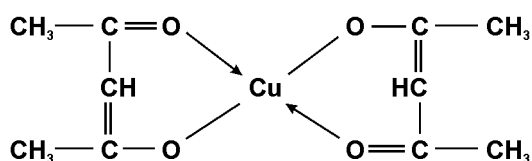
Методика

В пробирку помещают каплю раствора сурьмы(III), 6 капель концентрированного раствора HCl, несколько кристаллов NaNO_2 или KNO_2 , перемешивают и выдерживают 1 мин. Добавляют около 0,5 г (1 лопаточку) кристаллической мочевины для разрушения избытка нитрит-иона, 10 капель дистиллированной воды. 3 капли 0,2%-ного раствора метилового фиолетового и 6 капель бензола. Энергично встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет.

Вместо метилового фиолетового можно применять родамин 6Ж. Экстракт в этом случае имеет розовую окраску.

5. Обнаружение Cu^{2+}

Cu^{2+} с ацетилацетоном в азотнокислой среде образует внутрикомплексное соединение, имеющее следующую структуру:

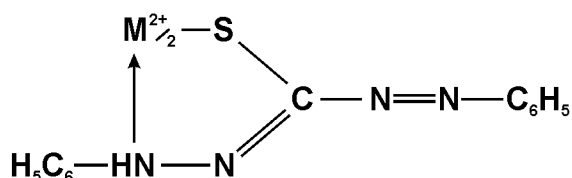


Этот хелатный комплекс экстрагируется хлороформом, окрашивая его в сине-зеленый цвет. Реакция чувствительна, но недостаточно специфична.

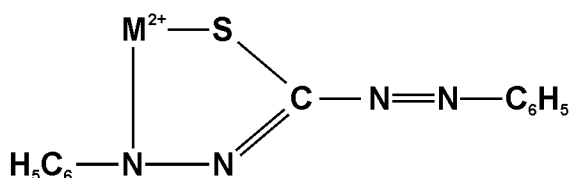
6. Реакция с дитизоном

Внутрикомплексное соединение с дитизоном образует многие катионы тяжелых металлов. Состав комплексов зависит от pH среды и концентрации реагента.

Одна из возможных структур однозамещенных дитизонатов



Одна из возможных структур двухзамещенных дитизонатов



где M – атом металла-комплексобразователя.

Экстракция в виде дитизонатов характерна для катионов, обладающих сродством к сере, т.е. образующих малорастворимые сульфиды. Катионы, дающие экстрагируемые дитизонаты, можно разделить на три группы:

- 1) Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} ;
- 2) Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ;
- 3) Pb^{2+} , Cd^{2+} .

Извлечение дитизонатов ионов этих групп проводят, соответственно, из кислых (0,5-1 моль/л HCl), уксуснокислых и щелочных растворов. Селективность разделения может быть повышена с помощью маскирования мешающих ионов.

6.1. Обнаружение Hg^{2+}

К 2-3 каплям раствора HgCl_2 добавляют 2 моль/л раствор кислоты азотной до $\text{pH}=1$ по универсальному индикатору и 4-5 капель раствора дитизона в CCl_4 , встряхивают. Органический слой окрашивается в оранжевый цвет.

6.2. Обнаружение Zn^{2+}

К нескольким каплям раствора соли цинка имеющего $\text{pH}=5$, добавляют равный объем раствора дитизона в CCl_4 , встряхивают. Экстракт окрашивается в красный цвет. Обрабатывают экстракт 10 каплями 30%-ного раствора NaOH .

Водная фаза окрашивается в красный цвет (отличие дитизоната цинка от дитизонатов других металлов).

6.3. Обнаружение Cd^{2+}

К 2-3 каплям раствора соли кадмия(II) прибавляют несколько капель 20%-ного раствора натрия тартрата, 2-3 капли 30%-ного раствора NaOH и экстрагируют разбавленным раствором дитизона в CCl_4 . В присутствии кадмия(II) органический слой окрашивается в красный цвет. При добавлении к раствору 20-25 капель 1%-ного раствора ЭДТА и встряхивании органическая фаза становится оранжево-коричневой.

Лабораторная работа № 10.
ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Посуда:

1. Воронки делительные вместимостью 50 мл, закрепленные в штативе.

Реактивы:

1. амиловый спирт;
2. диэтиловый эфир;
3. бензол;
4. 1%-ный раствор 8-оксихинолина в хлороформе;
5. 20%-ный раствор ацетилацетона в хлороформе;
6. 0,02%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде;
7. 0,002%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде;

Дитизон должен быть предварительно очищен по следующей методике: 1 г дитизона растворяют в 100 мл хлороформа и фильтруют. Хлороформный раствор обрабатывают несколькими порциями по 20 мл 0,2 моль/л водного раствора аммиака. Дитизон переходит в водную фазу, окрашивая ее в оранжевый цвет. Аммиачные фракции объединяют и подкисляют 2 моль/л раствором HCl. Дитизон, выпавший в осадок, извлекают несколькими порциями хлороформа объемом 10 мл. Хлороформные экстракты объединяют, промывают несколько раз водой и удаляют хлороформ, упаривая раствор в фарфоровой чашке на водяной бане при медленном нагревании. Реагент хранят в темной плотно закрытой склянке.

8. 1%-ный раствор ЭДТА;
9. 10-ный раствор гидроксиламина солянокислого;
10. 0,2%-ный раствор метилового фиолетового;
11. 5%-ный раствор калия фторида;
12. 20%-ный раствор калия или натрия тартрата;
13. 1%-ный раствор диметилглиоксима в этаноле;
14. насыщенный раствор диметилглиоксима в хлороформе;
15. насыщенный раствор калия перманганата;
16. 30%-ный раствор натрия гидроксида;
17. натрия ацетат кристаллический;
18. калий или аммоний тиоцианат кристаллический;
19. калий нитрит кристаллический;
20. натрий тиосульфат кристаллический.

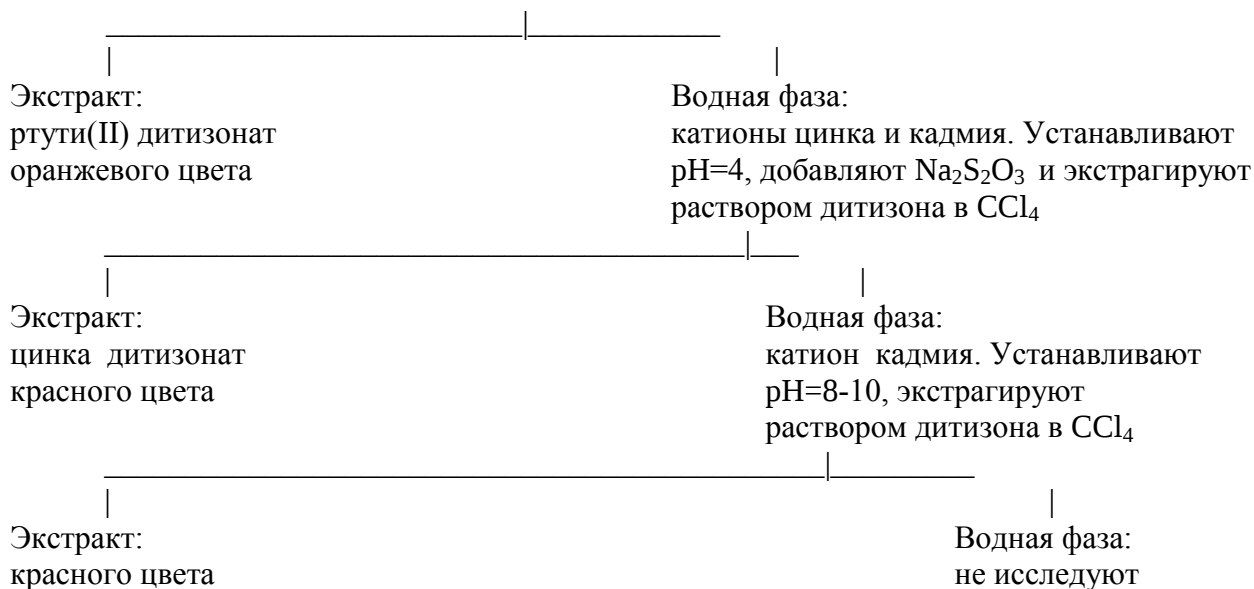
1. Анализ смеси катионов цинка, кадмия и ртути(II)

Для разделения катионов цинка, кадмия и ртути(II) можно использовать один экстракционный реагент – раствор дитизона CCl_4 .

Избирательность разделения достигается путем регулирования pH водной фазы и введения комплексообразующих реагентов.

Схема разделения катионов Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}

В растворе устанавливают $\text{pH} = 1-2$, экстрагируют раствором дитизона в CCl_4



Методика

В делительную воронку помещают 4-5 мл дистиллированной воды и по одной капле растворов солей цинка, кадмия и ртути(II). Добавляют 2 моль/л раствор HNO_3 до $\text{pH} = 1-2$ по универсальному индикатору и 1 мл раствора дитизона в CCl_4 . Встряхивают 3 мин, органическую фазу сливают, а водную оставляют в той же воронке. Оранжевый цвет экстракта свидетельствует о наличии ртути(II).

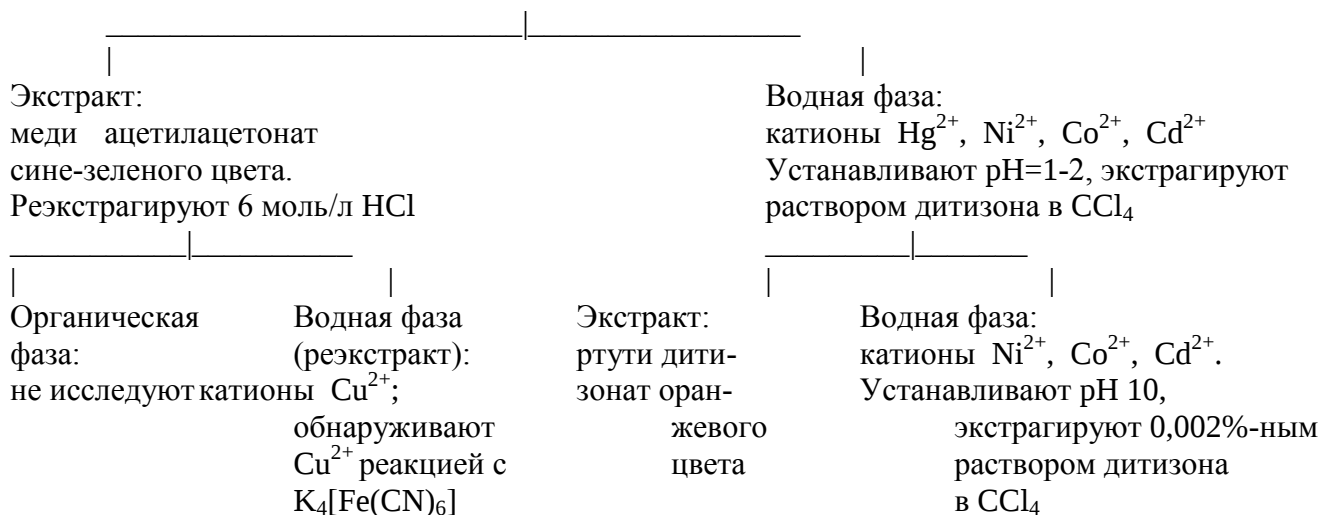
К водной фазе, оставшейся в делительной воронке, добавляют сухой натрия ацетат до $\text{pH} = 4-5$, несколько кристаллов натрия тиосульфата и 1 мл раствора дитизона в CCl_4 . Экстрагируют 3 мин. Цинка дитизонат окрашивает органический слой в красный цвет. Разделяют фазы, сливая органический слой в пробирку. Для проверки наличия цинка в органической фазе экстракт обрабатывают 10 каплями 30%-ного раствора NaOH . В присутствии цинка водная фаза окрашивается в красный цвет (отличие цинка дитизоната от дитизонатов всех других катионов).

К водной фазе, оставшейся в делительной воронке, добавляют 2-3 капли 20%-ного раствора натрия тартрата, 2-3 капли 30%-ного раствора NaOH (до $\text{pH} = 8-10$ по универсальному индикатору) и экстрагируют, добавив 1 мл 0,002%-ного раствора дитизона в CCl_4 . Органический слой окрашивается в красный цвет.

2. Анализ смеси катионов VI аналитической группы

Схема разделения катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}

В растворе устанавливают pH = 5-7, экстрагируют ацетилацетоном



2.1. Предварительное обнаружение Ni^{2+} и Co^{2+}

К 1-2 каплям испытуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора соли олова(II) в HCl и сухую соль NH_4NCS . Экстрагируют изоамиловым спиртом. В присутствии кобальта экстракт окрашивается в синий цвет.

К капле испытуемого раствора добавляют 2 капли 20%-ного раствора натрия-калия тертрата, 2 капли 10%-ного раствора $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и раствор аммиака до pH ≈ 9 . Экстрагируют насыщенным раствором диметилглиоксима в хлороформе. В присутствии никеля экстракт имеет желтую окраску (при высоких концентрациях Ni^{2+} экстракт окрашен в розовый цвет).

2.2. Обнаружение и отделение меди(II)

В делительную воронку помещают 4-5 мл исследуемого раствора и экстрагируют медь(II) 20%-ным раствором ацетилацетона в хлороформе, встряхивая воронку не менее 1 минуты. После разделения фаз органический слой отделяют и помещают в пробирку. В присутствии меди экстракт имеет сине-зеленую окраску. В этом случае к водной фазе в делительной воронке добавляют еще 1 мл раствора ацетилацетона в хлороформе и снова встряхивают 1 мин. Экстракты, содержащие ацетилацетонат меди, объединяют (о.ф.1). В водной фазе, оставшейся в делительной воронке, находятся катионы Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} (в.ф.1.).

Для доказательства присутствия меди в экстракте (о.ф.1.) в пробирку добавляют 20-30 капель 6 моль/л раствора HCl и встряхивают. Отбирают часть резэкстракта с помощью глазной пипетки. Доказывают в нем наличие катиона меди реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (капельный вариант).

2.3. Обнаружение и отделение ртути(II)

К водной фазе делительной воронке (в.ф.1) добавляют 2 моль/л раствор HNO_3 до pH =1 по универсальной индикаторной бумаге, 1 мл 0,02%-ного раствора дитизона в CCl_4 и встряхивают 3 мин. Органическую фазу сливают в пробирку (о.ф.2), а водную оставляют в делительной воронке (в.ф.2). Оранжевый цвет экстракта свидетельствует о наличии ртути(II). Для подтверждения содержания ртути(II) органическую фазу 2 переносят в другую делительную воронку, промывают водой, резэкстрагируют ртуть 2 мл 1 моль/л раствора KI с добавлением 4 капель раствора 1 моль/л H_2SO_4 при энергичном встряхивании. Разделяют фазы и, к резэкстракту добавляют 2 моль/л раствор аммиака до pH = 8, после чего экстрагируют раствором дитизона. Оранжевая окраска свидетельствует о наличии дитизоната ртути(II).

2.4. Обнаружения кадмия

К водной фазе 2 в делительной воронке, содержащей катионы кадмия, кобальта и никеля, добавляют 4-5 капель 20%-ного раствора натрия тартрата, 2 капли раствора диметилглиоксима в этаноле и 2-5 капель 30%-ного раствора NaOH до pH = 8-10. Экстрагируют 0,002%-ным раствором дитизона в CCl₄. В присутствии кадмия органический слой окрашивается в красный цвет. При добавлении к экстракту в отдельной пробирке 20-25 капель 1%-ного раствора ЭДТА и встряхивании органическая фаза приобретает темно-зеленую окраску.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Можно ли применять для экстракции в качестве органического растворителя такие вещества как хлороформ; этиловый спирт; амиловый спирт; ацетон? Ответ поясните.
2. Как можно обнаружить Co^{2+} в присутствии Fe^{3+} и Cu^{2+} реакцией с калия тиоцианатом
3. Напишите реакцию образования ртути дитизоната. В какой цвет окрашен этот хелатный комплекс?
4. В каких условиях образуется кадмия дитизонат? Напишите уравнение соответствующей реакции и укажите ее аналитический эффект.
5. Назовите хелатные комплексы меди, имеющие аналитическое значение. В какой цвет окрашены эти соединения?
6. Почему при обнаружении Cr^{3+} по реакции образования надхромовой кислоты образующуюся кислоту необходимо экстрагировать органическим растворителем?
7. Как отличить цинка дитизонат от дитизонатов других металлов?
8. Предложите экстракционный вариант разделения меди и кадмия; меди и ртути; ртути и цинка; ртути и кадмия.
9. Какие органические красители могут быть использованы в качестве реагентов для открытия сурьмы?
10. Что такое экстракция? Покажите на примере анализа катионов VI группы
11. Какие вещества и в каких реакциях используются как маскирующие реагенты?
12. Хелатное соединение одинаково хорошо извлекается растворителем А, имеющим плотность 1,04 г/см³, и растворителем В с плотностью 1,32 г/см³. Какой из растворителей следует использовать?

Занятие №16

Тема занятия: «ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: На основе знаний теоретических основ хроматографического анализа приобрести навыки качественного анализа смесей методом ТСХ.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №9.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №11: «Анализ смеси аминокислот» и лабораторной работы №12 «Разделение и идентификация смеси лекарственных веществ, производных фенола».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

Количество часов: 5ч.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Сущность метода тонкослойной хроматографии.
2. Сорбенты, применяемые в ТСХ.
3. Основные этапы получения хроматограммы.
4. Способ идентификации веществ на хроматограмме с применением стандартных веществ (свидетелей).

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Вычислять значения (R_f и R_s).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Кем и когда предложен хроматографический метод анализа? Назовите ученых, внесших вклад в развитие и применение тонкослойной хроматографии.
2. Что такое хроматография?
3. Какие классификации хроматографических методов применяются?
4. Каковы области применения хроматографических методов анализа? Каковы преимущества ТСХ перед другими методами разделения?
5. Как осуществляется качественный анализ смесей веществ при помощи тонкослойной хроматографии?
6. Каков механизм разделения веществ в ТСХ?
7. Что такое подвижная фаза (элюент)? Как осуществляется ее выбор?
8. Что такое неподвижная фаза? Какие вещества чаще всего используются для приготовления закрепленного слоя сорбента?
9. Как обнаружить зоны адсорбции на хроматограмме?
10. Что такое R_f ? Какие факторы влияют на ее величину?
11. Что такое R_s ? От каких факторов зависит ее величина? Как выбирают стандартное вещество?

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Пластинки с закрепленным слоем сорбента.

Посуда:

1. Цилиндры мерные вместимостью 5 мл, 10 мл;
2. Цилиндры мерные с притертой пробкой на 25 мл, 50 мл;
3. Пипетки мерные на 5 мл.

Прочее:

1. Чашки Петри;
2. Камеры для хроматографирования с пришлифованной крышкой;
3. Предметные стекла;
4. Стеклянные капилляры;
5. Пульверизаторы;
6. Пипетки;
7. Бумага наждачная;
8. Карандаши;
9. Линейки;
10. Ножницы;

Лабораторная работа № 11. «АНАЛИЗ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ»

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление пластинок с закрепленным слоем силикагеля.
2. Освоение техники нанесения веществ на пластинку с последующим хроматографированием и обнаружением их.
3. Расчет основных хроматографических параметров (R_f и R_s).
4. Идентификация состава смеси.

Реактивы:

1. Кислота глютаминовая, 0,1%-ный раствор в этаноле;
2. Фенилаланин, 0,1%-ный раствор в этаноле;
3. Нингидрин, 0,2%-ный раствор в н-бутаноле;
4. Н-бутанол;
5. Кислота уксусная, концентрированная;
6. Этанол, 96°.

1. Подготовка пластинки с закрепленным слоем сорбента

Разделение смеси аминокислот производят на пластинках с закрепленным слоем сорбента размером 30 x 50 (мм). Мягким карандашом, стараясь не повредить слой сорбента, намечают линии «фитиля», старта и финиша на расстоянии 5 мм, 10 мм, и 45 мм от края пластинки соответственно. Сгибают пластинку по линии «фитиля» под углом 90°. (См. рис. 1).

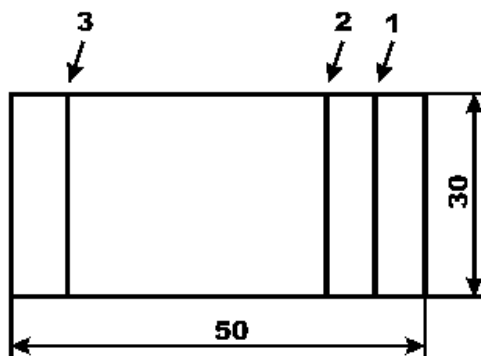


Рис. 1. Подготовка пластинки с закрепленным слоем сорбента.
Линии: 1 – «фитиля», 2 – старта, 3 – финиша.

2. Приготовление подвижной фазы

В мерном цилиндре смешивают 4 мл этанола, 1 мл концентрированной уксусной кислоты, и 1 мл н-бутанола, смесь перемешивают.

3. Подготовка хроматографической камеры

В качестве камеры для хроматографирования используют чашку Петри, в которую помещают подставку из фольги высотой 5 мм. В камеру помещают подвижную фазу и закрывают крышкой.

4. Нанесение анализируемых веществ

Стекланными капиллярами, стараясь не повредить слой сорбента, на линию старта наносят на равном расстоянии (7 мм друг от друга и от краев пластинки) растворы глютаминовой кислоты, фенилаланина и контрольной смеси. Диаметр пятен проб не должен превышать 2-3 мм. Удаляют растворитель, подсушивая пластинку на воздухе около 5 минут.

5. Элюирование

Пластинку с пробами веществ помещают в камеру. Верхний край пластинки поддерживается подставкой, нижний – фитилем. Уровень подвижной фазы в камере около 2-3 мм. Пластинку вынимают из камеры после достижения ПФ линии финиша и подсушивают на воздухе (под тягой!).

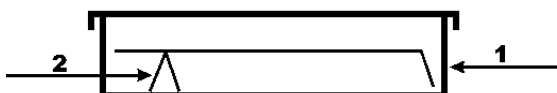


Рис. 2. Установка пластинки с закрепленным слоем сорбента в камере.
1 – фитиль, 2 – подставка.

6. Обнаружение хроматографических зон

Проводят, погружая на 1-2 с. пластинку в раствор нингидрина (слой сорбента внизу!). Раствор нингидрина предварительно наливают в чистую чашку Петри до уровня не более 5 мм. Пластинку держат за отогнутый уголок пинцетом. После чего ее вновь просушивают на воздухе, а затем помещают на слой асбеста, осторожно подогревая с помощью горелки (осторожно! не обугливать крахмал) до появления цветных пятен.

7. Обработка хроматограммы

Вычисляют значение R_f для всех обнаруженных хроматографических зон.

8. Запись результатов анализа. Форма протокола

На величину значений R_f влияет множество факторов: природа сорбента, толщина и способ приготовления его слоя, форма камеры и степень ее насыщения, длина пробега фронта растворителя, состав и качество растворителей подвижной базы и др.

Для получения воспроизводимых результатов разделения необходимо точное фиксирование условий эксперимента.

При ведении протокольных записей рекомендуется использовать следующую форму:

Работа № _____
Название работы _____
Состав сорбента _____
Размер пластинки _____
Способ приготовления слоя _____
Длина пробега фронта подвижной фазы _____
Состав подвижной фазы _____
Время элюирования _____
Детектирующий реагент _____

Анализируемые вещества	R_f	R_s	Окраска хроматографических зон
Стандарты 1. 2. 3. и т.д. Компоненты смеси 1. 2. и т.д.			

9. Вывод о составе анализируемой смеси (делают на основе анализа величин R_f и R_s хроматографических зон «свидетелей» и контрольной задачи):

Лабораторная работа № 12: «РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ СМЕСИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА»

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Кислота салициловая, 0,5%-ный раствор в 96° этаноле;
2. Кислота аминсалициловая, 0,5%-ный раствор в этаноле;
3. Кислота ацетилсалициловая, 0,5%-ный раствор в этаноле;
4. Контрольные задачи №1, №2, №3, содержащие смеси фенолокислот;
5. Хлороформ;
6. Этанол 96° (или метанол);
7. Диоксан;
8. Железо-аммониевые квасцы, насыщенный раствор в 70° этаноле.

1. Подготовка пластинки с закрепленным слоем сорбента

Разделение проводят на готовых пластинках с закрепленным слоем сорбента размером 50 x 70 мм. Мягким карандашом осторожно намечают на расстоянии 15 мм от края пластинки линию старта, линию финиша – 10 мм от верхнего края пластинки и линию сгиба «фитиля» на расстоянии 5 мм от нижнего края пластинки. На линию старта отмечают точки нанесения свидетелей и контрольной задачи – на расстоянии 10 мм от края пластинки и друг от друга.

Сгибают «фитиль» под углом 90° по отношению к основной поверхности пластинки.

2. Приготовление подвижной фазы

10 мл хлороформа, 2 мл 96° этанола, и 1 мл диоксана отмеривают мерными цилиндрами и помещают в колбу с притертой пробкой, перемешивают.

3. Подготовка камеры для хроматографирования

В качестве камеры для хроматографирования используют чашку Петри, в которую помещают заранее приготовленную из алюминиевой фольги подставку высотой 5 мм и 5-6 мл подвижной фазы.

4. Нанесение стандартных растворов (свидетелей) и контрольной задачи

Капиллярами, стараясь не повредить слой сорбента, наносят на линию старта на расстоянии 10 мм друг от друга контрольную задачу и 3 свидетеля. Диаметр нанесенных пятен 3-4 мм. Пластинку с нанесенными пробами просушивают на воздухе до удаления этанола.

5. Проявление (элюирование)

В данной работе применяют горизонтальный способ подачи подвижной фазы. Уровень подвижной фазы в камере не должен превышать 2-3 мм. Верхний край пластинки поддерживается подставкой, нижний – «фитилем».

Пластинку вынимают из камеры после достижения активной фазой линии финиша, подсушивают на воздухе до полного удаления подвижной фазы.

6. Обнаружение (детектирование) хроматографических зон

Высушенную на воздухе пластинку погружают на 1-2 секунды в насыщенный раствор железно-аммониевых квасцов (слой сорбента внизу!). Отмечают окраску и положение зон адсорбции салициловой и аминсалициловой кислот. Пластинку вновь подсушивают на воздухе до удаления этанола и подогревают на газовой горелке

(не обугливать, осторожно!) для обнаружения ацетилсалициловой кислоты.

7. Обработка результатов анализа

Линейкой измеряют расстояния между точками нанесения на стартовую линию свидетелей и контрольной задачи и серединой каждой соответствующей хроматографической зоны. Вычисляют значения R_f и R_s .

Стандартное вещество – ацетилсалициловая кислота.

8. Запись результатов анализа

Форма протокола.

На величину значений R_f влияет множество факторов: природа сорбента, толщина и способ приготовления его слоя, форма камеры и степень ее насыщения, длина пробега фронта растворителя, состав и качество растворителей подвижной базы и др.

Для получения воспроизводимых результатов разделения необходимо точное фиксирование условий эксперимента.

При ведении протокольных записей рекомендуется использовать следующую форму:

Работа № _____

Название работы _____

Состав сорбента _____

Размер пластинки _____

Способ приготовления слоя _____

Длина пробега фронта подвижной фазы _____

Состав подвижной фазы _____

Время элюирования _____

Детектирующий реагент _____

Анализируемые вещества	R_f	R_s	Окраска хроматографических зон
Стандарты 1. 2. 3. и т.д. Компоненты смеси 1. 2. и т.д.			

9. Вывод о составе анализируемой смеси (делают на основе анализа величин R_f (или R_s), формы и окраски хроматографических свидетелей (стандартных веществ) и контрольной задачи):
