

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



МЕЛЬНИК СИЛЬВИЯ, БУДУ ГРИГОРИЙ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

КИШИНЭУ 2025

CZU 543.2(075.8)

Aprobat la ședința Consiliului de Management al Calității (proces verbal nr. 4 din 14.03.2024)

Aprobat la ședința Comisiei științifico-metodică de profil Farmacie (proces verbal nr. 1 din 15.02.2024)

Autori:

Silvia MELNIC, doctor în științe chimice, conferențiar universitar,

Grigore BUDU, doctor în științe chimice, conferențiar universitar.

Recenzenți:

Vladimir VALICA, doctor habilitat în științe farmaceutice, profesor universitar, USMF „Nicolae Testemițanu” din Republica Moldova

Constantin CHEPTĂNARU, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, USMF „Nicolae Testemițanu” din Republica Moldova

Tipografia Notograf Prim

str. M. Sadoveanu, nr. 8/3, of. 18, Chișinău,

notografprim@gmail.com

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII DIN REPUBLICA MOLDOVA

Мельник, Сильвия.

Аналитическая химия : качественный химический анализ / Мельник Сильвия, Буду Григорий ; Государственный медицинский и фармацевтический университет им. Николае Тестемицану Республики Молдова. – Кишинэу : [Б. и.], 2025 (Notograf Prim). – 268 p. : scheme, tab.

Referințe bibliogr.: p. 268 (18 tit.). – [50] ex.

ISBN 978-9975-84-240-2.

543.2(075.8)

M 482

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	15
------------------	----

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ, АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ	17
1.2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	20
1.3. ДРОБНЫЙ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	21
1.4. МАКРО-, МИКРО-, ПОЛУМИКРО- И УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗ ...	22
1.5. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	23
1.6. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ.....	26
1.7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	28
1.8. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 1.....	28

АНАЛИЗ КАТИОНОВ

2. АНАЛИЗ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	29
2.2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	30
2.2.1. Аналитические реакции обнаружения катиона калия (K^+)	30
2.2.1.1. Реакция с гидротартратом натрия – $NaHC_4H_4O_6$ (фармакопейная)	31
2.2.1.2. Реакция с винной кислотой – $H_2C_4H_4O_6$	32
2.2.1.3. Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия – $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (фармакопейная)	33
2.2.1.4. Реакция с гексанитрокупратом (II) натрия и свинца – $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	33
2.2.1.5. Реакция окрашивания пламени	34
2.2.2. Аналитические реакции обнаружения катиона натрия (Na^+) ..	35
2.2.4. Аналитические реакции обнаружения катиона аммония (NH_4^+)	41
2.2.4.1. Реакция со щелочами (фармакопейная)	41
2.2.4.2. Реакция с реактивом Несслера (фармакопейная).....	42
2.2.4.3. Способы удаления солей аммония.....	43

2.3.	АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	45
2.3.1.	Предварительные испытания.	45
2.3.2.	Систематический анализ.	46
2.4.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	48
2.5.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 2.	49

3. АНАЛИЗ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

3.1.	ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	51
3.2.	ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	51
3.2.1.	Реакции катионов второй аналитической группы с групповым реактивом – разбавленным раствором HCl.	51
3.2.1.1.	Реакции катиона серебра (Ag^+)	52
3.2.1.2.	Реакции катиона ртути(I) (Hg_2^{2+})	52
3.2.1.3.	Реакции катиона свинца (Pb^{2+})	53
3.2.2.	Реакции катионов второй аналитической группы со щелочами	53
3.2.2.1.	Реакции катиона серебра (Ag^+)	53
3.2.2.2.	Реакции катиона ртути(I) (Hg_2^{2+})	54
3.2.2.3.	Реакции катиона свинца (Pb^{2+})	54
3.2.3.	Реакции катионов второй аналитической группы с раствором аммиака	54
3.2.3.1.	Реакции катиона серебра (Ag^+)	54
3.2.3.2.	Реакции катиона ртути(I) (Hg_2^{2+})	55
3.2.3.3.	Реакции катиона свинца (Pb^{2+})	55
3.2.4.	Реакции катионов второй аналитической группы с H_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	55
3.2.5.	Реакции катионов второй аналитической группы с KI.	56
3.2.5.1.	Реакции катиона серебра (Ag^+)	56
3.2.5.2.	Реакции катиона ртути(I) (Hg_2^{2+}):	56
3.2.5.3.	Реакции катиона свинца (Pb^{2+})	57
3.2.6.	Реакции катионов второй аналитической группы с K_2CrO_4	57
3.3.	РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	58
3.3.1.	Аналитические реакции обнаружения катиона серебра (Ag^+) ..	58
3.3.1.1.	Реакция с разбавленным раствором соляной кислоты (фармакопейная)	59
3.3.1.2.	Реакция с формальдегидом – CH_2O (реакция «серебряного зеркала») (фармакопейная)	59

3.3.1.3.	Каталитическая реакция.....	60
3.3.2.	Аналитические реакции обнаружения катиона ртути(I) (Hg_2^{2+})	61
3.3.2.1.	Реакция с разбавленным раствором соляной кислоты – HCl	61
3.3.2.2.	Реакция восстановления Hg_2^{2+} до металлической ртути хлоридом олова(II).....	61
3.3.2.3.	Реакция восстановления Hg_2^{2+} металлической медью... ..	62
3.3.2.4.	Реакция с раствором аммиака – NH_3	63
3.3.3.	Аналитические реакции обнаружения катиона свинца (Pb^{2+}) ..	63
3.3.3.1.	Реакция с йодидом калия – KI (<i>фармакопейная</i>)	64
3.3.3.2.	Реакция с разбавленной серной кислотой – H_2SO_4	64
3.4.	АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ. ...	65
3.4.1.	Предварительные испытания (дробный анализ)	65
3.4.2.	Систематический анализ.....	66
3.5.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	68
3.6.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 3.	69

4. АНАЛИЗ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

4.1.	ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	71
4.2.	ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	72
4.2.1.	Реакции катионов третьей аналитической группы с групповым реактивом – разбавленным раствором серной кислоты H_2SO_4	72
4.2.2.	Реакции катионов третьей аналитической группы с общими и избирательными реактивами	73
4.3.	РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	74
4.3.1.	Аналитические реакции обнаружения катиона бария (Ba^{2+})... ..	74
4.3.1.1.	Реакция с дихроматом калия – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	74
4.3.1.2.	Реакция с разбавленной серной кислотой – H_2SO_4 (<i>фармакопейная</i>)	76
4.3.1.3.	Реакция окрашивания пламени	77
4.3.2.	Аналитические реакции обнаружения катиона кальция (Ca^{2+}) ..	77
4.3.2.1.	Реакция с оксалатом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (<i>фармакопейная</i>)	78
4.3.2.3.	Реакция с разбавленной серной кислотой – H_2SO_4	79
4.3.2.4.	Реакция окрашивания пламени (<i>фармакопейная</i>)	81

4.3.3.	Аналитические реакции обнаружения катиона стронция (Sr^{2+})	81
4.3.3.1.	Реакция с гипсовой водой – насыщенный раствор CaSO_4	81
4.3.3.2.	Реакция окрашивания пламени	82
4.4.	АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ...	82
4.4.1.	Ход анализа раствора катионов III аналитической группы (раствор не содержит осадка)	82
4.4.2.	Ход анализа раствора катионов III аналитической группы (раствор содержит осадок)	85
4.5.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	86
4.6.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 4.	86
5.	АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП	
5.1.	ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I – III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (АНАЛИЗИРУЕМЫЙ РАСТВОР НЕ СОДЕРЖИТ ОСАДКА)	88
5.1.1.	Предварительные испытания.	88
5.1.2.	Систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп	89
5.2.	ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I – III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (АНАЛИЗИРУЕМАЯ СИСТЕМА СОДЕРЖИТ ОСАДОК) ...	91
5.3.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	92
5.4.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 5.	93
6.	АНАЛИЗ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	
6.1.	ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	95
6.2.	ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	96
6.2.1.	Реакции с NaOH (или КОН)	96
6.2.2.	Реакции с избытком NH_3 (концентрированный раствор аммиака)	97
6.2.3.	Реакции с сероводородом H_2S (или сульфидом аммония)	100
6.2.4.	Реакции с карбонатом натрия – Na_2CO_3	101
6.2.5.	Реакции с гидрофосфатом натрия – Na_2HPO_4	101
6.3.	РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	102
6.3.1.	Аналитические реакции обнаружения катиона алюминия (Al^{3+})	102
6.3.1.1.	Реакция с нитратом кобальта (II) – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (фармакопейная)	102

6.3.1.2. Реакция с ализирином	103
6.3.1.3. Реакция с избытком щелочи и кристаллическим хлоридом аммония ($\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	104
6.3.1.4. Реакция с 8-оксихинолином.	105
6.3.2. Аналитические реакции обнаружения катиона цинка (Zn^{2+}) ..	106
6.3.2.1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (<i>фармакопейная</i>).	106
6.3.2.2. Реакция с сероводородом – H_2S (Na_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) (<i>фармакопейная</i>)	107
6.3.2.3. Реакция с нитратом кобальта (II) – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	107
6.3.2.4. Микрорентгенофлуоресцентная реакция с тетрааммеркуротом аммония – $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (или смесью HgCl_2 и NH_4SCN).	108
6.3.3. Аналитические реакции обнаружения катиона хрома (Cr^{3+}) ..	109
6.3.3.1. Реакция окисления ионов Cr^{3+} до надхромовой кислоты – H_2CrO_6	109
6.3.4. Аналитические реакции обнаружения катиона мышьяка (III) ($\text{As}(\text{III})$).	110
6.3.4.1. Реакция с сероводородом – H_2S (<i>фармакопейная</i>).	111
6.3.4.2. Реакция с нитратом серебра – AgNO_3 (<i>фармакопейная</i>)	112
6.3.4.3. Реакция восстановления арсенита металлическим Zn до AsH_3	112
6.3.4.4. Реакция с раствором йода – I_2	114
6.3.5. Аналитические реакции обнаружения катиона мышьяка (V) ($\text{As}(\text{V})$)	114
6.3.5.1. Реакция с сероводородом – H_2S (<i>фармакопейная</i>).	115
6.3.5.2. Реакция с нитратом серебра – AgNO_3 (<i>фармакопейная</i>)	116
6.3.5.3. Реакция восстановления арсената металлическим цинком – Zn	116
6.3.5.4. Реакция с магниевой смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} +$ NH_3) (<i>фармакопейная</i>).	117
6.3.5.5. Реакция с молибдатом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	117
6.3.6. Аналитические реакции обнаружения катиона олова(II) (Sn^{2+})	118
6.3.6.1. Реакция с хлоридом ртути(II) – HgCl_2	118
6.3.6.2. Реакция с нитратом висмута – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	114
6.3.7. Аналитические реакции обнаружения катиона олова(IV) ($\text{Sn}(\text{IV})$).	115
6.3.7.1. Реакция с сероводородом – H_2S	119
6.3.7.2. Реакция восстановления $\text{Sn}(\text{IV})$ до Sn^{2+}	120

	6.3.7.3. Микрорентгенофлуоресцентная реакция с аммиаком – NH_3	121
6.4.	АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (ХОД АНАЛИЗА)	121
	6.4.1. Дробный анализ смеси катионов IV аналитической группы. . .	121
	6.4.2. Систематический метод анализа смеси катионов IV аналитической группы (ход анализа)	122
6.5.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	124
6.6.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 6.	125

7. АНАЛИЗ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

7.1.	ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	127
7.2.	ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	127
	7.2.1. Реакции со щелочами – NaOH (или KOH)	128
	7.2.2. Реакции с раствором аммиака – NH_3	130
	7.2.3. Реакции с сероводородом – H_2S	131
	7.2.4. Реакции с карбонатом натрия Na_2CO_3 и гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4	131
7.3.	РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	132
	7.3.1. Аналитические реакции обнаружения катиона железа (II) (Fe^{2+})	132
	7.3.1.1. Реакция с гексацианоферратом (III) калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (фармакопейная)	132
	7.3.1.2. Реакция с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или H_2S (фармакопейная)	133
	7.3.1.3. Реакция с диметилглиоксимом – $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2(\text{OH})_2$ (реактив Чугаева)	133
	7.3.2. Аналитические реакции обнаружения катиона железа(III) (Fe^{3+})	134
	7.3.2.1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	134
	7.3.2.2. Реакция с тиоцианатом калия – KSCN (или NH_4SCN) .	135
	7.3.3. Аналитические реакции обнаружения катиона марганца(II) (Mn^{2+})	135
	7.3.3.1. Реакция окисления оксидом свинца(IV) – PbO_2	136
	7.3.3.2. Реакция окисления персульфатом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	137
	7.3.3.3. Реакция окисления висмутатом натрия – NaBiO_3	137
	7.3.3.4. Реакция окисления пероксидом водорода H_2O_2 в щелочной среде	138

7.3.4.	Аналитические реакции обнаружения катиона висмута (Bi^{3+})	138
7.3.4.1.	Реакция с водой – H_2O	138
7.3.4.2.	Реакция со станнитом натрия – $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$	139
7.3.4.3.	Реакция с иодидом калия – KI	139
7.3.4.4.	Реакция с сероводородом – H_2S (или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) (фармакопейная)	140
7.3.5.	Аналитические реакции обнаружения катиона магния (Mg^{2+})	140
7.3.5.1.	Реакция с гидрофосфатом натрия – Na_2HPO_4 (фармакопейная)	141
7.3.5.2.	Реакция с 8-оксихинолином	142
7.3.6.	Аналитические реакции обнаружения катиона сурьмы ($\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Sb}(\text{V})$)	142
7.3.6.1.	Реакция с водой – H_2O	143
7.3.6.2.	Реакция с сероводородом – H_2S	144
7.3.6.3.	Реакция с металлами	144
7.3.6.4.	Реакция катиона $\text{Sb}(\text{III})$ с тиосульфатом натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	145
7.4.	АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (ХОД АНАЛИЗА)	146
7.4.1.	Дробный метод обнаружения катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и Bi^{3+}	146
7.4.2.	Обнаружение катионов $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{V})$, и Mg^{2+} в ходе систематического метода анализа	146
7.5.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	148
7.6.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 7	149

8. АНАЛИЗ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

8.1.	ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	151
8.2.	ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	151
8.2.1.	Реакции со щелочами – NaOH (или KOH)	152
8.2.2.	Реакции с концентрированным раствором аммиака – NH_3	152
8.2.3.	Реакции с сероводородом – H_2S (или сульфидом натрия Na_2S)	153
8.2.4.	Реакции с солями слабых кислот (Na_2CO_3 , Na_2HPO_4)	155
8.3.	РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	155
8.3.1.	Аналитические реакции обнаружения катиона меди (Cu^{2+})	155
8.3.1.1.	Реакция с раствором аммиака – NH_3 (фармакопейная)	156
8.3.1.2.	Реакция восстановления металлами (фармакопейная)	156

8.3.1.3.	Реакция с гексацианоферратом(II) калия – $K_4[Fe(CN)_6]$	157
8.3.1.4.	Реакция с тиосульфатом натрия – $Na_2S_2O_3$	157
8.3.1.5.	Реакция с иодидом калия – KI	158
8.3.2.	Аналитические реакции обнаружения катиона ртути(II) (Hg^{2+})	158
8.3.2.1.	Реакция со щелочами (<i>фармакопейная</i>)	159
8.3.2.2.	Реакция с иодидом калия – KI (<i>фармакопейная</i>)	159
8.3.2.3.	Реакция с сероводородом – H_2S или Na_2S (<i>фармакопейная</i>)	160
8.3.2.4.	Реакция восстановления металлической медью – Cu	160
8.3.2.5.	Реакция с дифенилкарбазидом (или дифенилкарбазоном)	161
8.3.3.	Аналитические реакции обнаружения катиона никеля (Ni^{2+})	161
8.3.3.1.	Реакция с раствором аммиака – NH_3	162
8.3.3.2.	Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева)	162
8.3.4.	Аналитические реакции обнаружения катиона кобальта (Co^{2+})	163
8.3.4.1.	Реакция с тиоцианатом аммония – NH_4SCN	164
8.3.4.2.	Реакция с α -нитрозо- β -нафтолом (реактив Ильинского)	165
8.3.4.3.	Реакция с нитратом цинка – $Zn(NO_3)_2$ (или нитратом алюминия $Al(NO_3)_3$)	166
8.3.5.	Аналитические реакции обнаружения катиона кадмия (Cd^{2+})	166
8.3.5.1.	Реакция с сероводородом – H_2S	167
8.3.5.2.	Реакция с тетраиодовисмутатом калия – $K[BiI_4]$	167
8.4.	АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (ХОД АНАЛИЗА)	168
8.4.1.	Предварительные испытания (дробный анализ)	168
8.4.2.	Систематический метод анализа смеси катионов VI группы	169
8.5.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	170
8.6.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 8.	171

9. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV – VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

9.1.	ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ	173
9.2.	ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ (ДРОБНЫЙ АНАЛИЗ)	173
9.3.	ХОД СИСТЕМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ IV– VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП	175
9.3.1.	Обнаружение ионов Sb(III) и Sb(V)	175
9.3.2.	Отделение катионов IV аналитической группы	175
9.3.3.	Отделение катионов V и VI аналитических групп	176

9.4.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	177
9.5.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 9.	178

АНАЛИЗ АНИОНОВ

10. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ. ГРУППОВЫЕ РЕАКТИВЫ ...180

11. АНАЛИЗ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ		
11.1.	РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	183
11.1.1.	Аналитические реакции обнаружения сульфат-аниона (SO_4^{2-})	183
11.1.1.1.	Реакция с хлоридом бария – BaCl_2 (<i>фармакопейная</i>). ..	183
11.1.1.3.	Микрокристаллоскопическая реакция с хлоридом кальция – CaCl_2	184
11.1.1.4.	Реакция с ацетатом свинца – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	184
11.1.2.	Аналитические реакции обнаружения сульфит-аниона (SO_3^{2-})	185
11.1.2.1.	Реакция с минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl) ..	185
11.1.2.3.	Реакция восстановления металлическим цинком – Zn	187
11.1.2.4.	Реакция с хлоридом стронция – SrCl_2	187
11.1.2.5.	Реакция с нитропруссидом натрия – $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$..	188
11.1.3.	Аналитические реакции обнаружения тиосульфат-аниона ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	188
11.1.3.1.	Реакция с минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4) (<i>фармакопейная</i>)	189
11.1.3.2.	Реакция с нитратом серебра – AgNO_3 (<i>фармакопейная</i>)	189
11.1.3.3.	Реакция окисления йодной водой.	190
11.1.4.	Аналитические реакции обнаружения карбонат-аниона (CO_3^{2-})	190
11.1.4.1.	Реакция с кислотами (<i>фармакопейная</i>)	191
11.1.4.2.	Реакция с сульфатом магния – MgSO_4 (<i>фармакопейная</i>)	192
11.1.5.	Аналитические реакции обнаружения оксалат-аниона ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	192
11.1.5.1.	Реакция с хлоридом кальция – CaCl_2	193
11.1.5.2.	Реакция с перманганатом калия – KMnO_4	193

11.1.6.	Аналитические реакции обнаружения фосфат-аниона (PO_4^{3-})	194
11.1.6.1.	Реакция с нитратом серебра – AgNO_3 (фармакопейная)	194
11.1.6.2.	Реакция с магниальной смесью (фармакопейная) ..	195
11.1.6.3.	Реакция с молибдатом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	195
11.1.7.	Аналитические реакции обнаружения тетраборат-аниона ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)	196
11.1.8.	Аналитические реакции обнаружения арсенат- и арсенит- анионов (AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-})	198
11.1.9.	Аналитические реакции обнаружения хромат-аниона (CrO_4^{2-})	198
11.1.10.	Аналитические реакции обнаружения бромат-аниона (BrO_3^-)	199
11.2.	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	200
11.3.	ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВАМ 10 – 11	200

12. АНАЛИЗ АНИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

12.1.	РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	202
12.1.1.	Аналитические реакции обнаружения хлорид-аниона (Cl^-) ..	202
12.1.1.1.	Реакция с нитратом серебра AgNO_3 (фармакопейная)	202
12.1.1.2.	Реакция с сильными окислителями (MnO_2 , KMnO_4 , и др.)	204
12.1.1.3.	Реакция с концентрированной серной кислотой – H_2SO_4	205
12.1.2.	Аналитические реакции обнаружения бромид-аниона (Br^-) ..	205
12.1.2.1.	Реакция с нитратом серебра – AgNO_3 (фармакопейная)	205
12.1.2.2.	Реакция с окислителями (фармакопейная)	206
12.1.2.3.	Реакция с концентрированной серной кислотой – H_2SO_4	207
12.1.3.	Аналитические реакции обнаружения иодид-аниона (I^-)	207
12.1.3.1.	Реакция с нитратом серебра – AgNO_3 (фармакопейная)	207
12.1.3.2.	Реакция с ацетатом свинца – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	208
12.1.3.3.	Реакция с окислителями (фармакопейная)	208
12.1.3.4.	Реакция с концентрированной серной кислотой – H_2SO_4	209
12.1.4.	Аналитические реакции обнаружения цианид-аниона (CN^-)	210
12.1.4.1.	Реакция гидролиза	211

12.1.4.2. Реакция с сульфатом железа(II) – FeSO_4	211
12.1.4.3. Реакция с полисульфидом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$	212
12.1.5. Аналитические реакции обнаружения тиоцианат-аниона (SCN^-)	213
12.1.5.1. Реакция с хлоридом железа(III) – FeCl_3	213
12.1.6. Аналитические реакции обнаружения сульфид-аниона (S^{2-}) .	214
12.1.6.1. Реакция с минеральными кислотами.	215
12.1.6.2. Реакция с солями кадмия	215
12.1.6.3. Реакция с нитропруссидом натрия – $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	216
12.1.6.4. Реакция с окислителями	216
12.1.7. Аналитические реакции обнаружения йодат-аниона (IO_3^-) .	217
12.1.7.1. Реакция с сульфатом железа(II) – FeSO_4	217
12.1.7.2. Реакция с ацетатом свинца – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	218
12.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	218
12.3. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 12.	218

13. АНАЛИЗ АНИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

13.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	220
13.1.1. Аналитические реакции обнаружения нитрат-аниона (NO_3^-)	220
13.1.1.1. Реакция восстановления металлической медью – Cu	220
13.1.1.2. Реакция восстановления металлическим Al или Zn .	221
13.1.1.3. Реакция с дифениламином (<i>фармакопейная</i>)	222
13.1.1.4. Реакция с антипирином.	222
13.1.1.5. Реакция с сульфатом железа(II) – FeSO_4	223
13.1.2. Аналитические реакции обнаружения нитрит-аниона (NO_2^-)	223
13.1.2.1. Реакция с серной кислотой – H_2SO_4 (<i>фармакопейная</i>)	224
13.1.2.2. Реакция восстановления с иодидом калия – KI	224
13.1.2.3. Реакция окисления перманганатом калия – KMnO_4 .	225
13.1.2.4. Реакция с антипирином (<i>фармакопейная</i>)	225
13.1.2.5. Реакция с сульфатом железа(II) – FeSO_4	226
13.1.3. Аналитические реакции обнаружения ацетат-аниона (CH_3COO^-)	227
13.1.3.1. Реакция с серной кислотой – H_2SO_4	227
13.1.3.2. Реакция с этиловым спиртом – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (<i>фармакопейная</i>)	227
13.1.3.3. Реакция с хлоридом железа(III) – FeCl_3 (<i>фармакопейная</i>)	228
13.1. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	229
13.2. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 13.	229

14. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ I – III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

14.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ	230
14.2. ОБНАРУЖЕНИЕ АНИОНОВ.....	233
14.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	240
14.4. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 14.....	240

15. АНАЛИЗ СМЕСИ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

15.1. ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К АНАЛИЗУ И ВЗЯТИЕ СРЕДНЕЙ ПРОБЫ	242
15.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ИСПЫТАНИЯ ТВЁРДОГО ОБРАЗЦА.....	242
15.2.1. Предварительные наблюдения	243
15.2.2. Предварительные испытания	243
15.3. РАСТВОРЕНИЕ ИССЛЕДУЕМОГО ОБРАЗЦА В ВОДЕ И КИСЛОТАХ	247
15.4. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРОВ ИССЛЕДУЕМОЙ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ.....	247
15.4.1. Обнаружение катионов.....	247
15.4.2. Обнаружение анионов.....	248
15.5. РАСТВОРЕНИЕ ОБРАЗЦА НЕРАСТВОРИМОГО В КИСЛОТАХ И ЕГО АНАЛИЗ	248
15.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	249
15.6.1. Ход анализа смеси лекарственных неорганических веществ .	249
15.6.1.1. Подготовка вещества к анализу и взятие средней пробы.....	249
15.6.1.2. Предварительные наблюдения и испытания твёрдого образца.....	249
15.6.1.3. Растворение пробы анализируемого образца лекарственных веществ.....	250
15.6.1.4. Анализ водорастворимой фракции	250
15.6.1.5. Анализ кислотно-растворимой фракции	253
15.7. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 15.....	254

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	268
--------------------------------	-----

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия — это наука, изучающая методы и инструменты химического анализа. Химический анализ включает в себя ряд процедур, позволяющих получить информацию о химическом составе исследуемого образца.

Аналитическая химия подразделяется на два основных раздела: качественный и количественный химический анализ. Задачей качественного анализа является обнаружение составных частей неизвестного вещества или смеси веществ. Количественный анализ, в свою очередь, определяет количественные соотношения этих составных частей.

Методы аналитической химии классифицируются следующим образом: методы отбора проб, методы разложения проб, методы разделения компонентов, методы обнаружения и методы количественного определения. Методы обнаружения и определения имеют много общего. В зависимости от измеряемого свойства эти методы могут быть химическими, физическими или биологическими.

Аналитическая химия является неотъемлемой частью химии и тесно связана с другими науками, особенно с физикой. Она разрабатывает методы анализа на основе принципов и закономерностей этих дисциплин, а также предоставляет методики для других научных областей. Аналитическая химия имеет как фундаментальный, так и прикладной аспекты. Важно отличать фундаментальную аналитическую химию от прикладной аналитической службы, развитие которой возможно только на основе исследований.

Аналитическая химия тесно связана с различными отраслями науки и промышленности. Ее методы применяются в сельском хозяйстве, геологии, металлургии, физике, биохимии, медицине и фармации. Каждая отрасль имеет свою прикладную аналитическую службу, занимающуюся определением качества сырья и продукции.

Методы химического анализа широко применяются в медицине в биохимических и фармацевтических лабораториях для

изучения обмена веществ в организме, определения химического состава органов, тканей и продуктов жизнедеятельности, а также для исследования лекарственных веществ. Фармацевтический анализ занимается определением качества лекарств. В настоящее время химико-аналитический контроль широко используется для контроля качества фармацевтических препаратов и процессов их производства. В производстве лекарств контроль всех стадий осуществляется с помощью аналитических методов. Важными направлениями прикладной фармацевтической аналитической службы являются токсикологический и судебно-химический анализ.

В данный учебник включен материал по химическим методам качественного анализа неорганических веществ. Приведены аналитические реакции обнаружения и разделения катионов и анионов. В основу методов анализа смеси катионов положена кислотно-щелочная классификация катионов. В настоящее время программа аналитической химии большинства вузов предусматривает изучение химических методов анализа неорганических веществ именно на основе этой классификации. Авторы надеются, что учебник «Аналитическая химия. Качественный химический анализ» будет полезен студентам фармацевтического факультета и других факультетов, где изучается аналитическая химия, а также лицеистам реального профиля как дополнительная литература.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Качественный анализ — это процесс исследования вещества, позволяющий определить химические элементы, ионы, функциональные группы или молекулы, входящие в состав исследуемого образца. При изучении неизвестного вещества сначала проводится качественный анализ, а затем количественный. В зависимости от состава исследуемой смеси выделяют несколько типов качественного химического анализа:

- Анализ неорганических веществ: включает определение катионов и анионов.
- Анализ органических веществ: включает элементный анализ (обнаружение и определение элементов) и функциональный анализ (исследование функциональных групп, состоящих из нескольких химических элементов и обладающих определенными свойствами).
- Молекулярный анализ: анализ отдельных химических соединений.

Главная цель качественного анализа состоит в обнаружении катионов, функциональных групп, молекул или элементов, входящих в состав исследуемой пробы, с использованием химических, физических и физико-химических методов анализа.

1.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ, АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

Свойства веществ, с помощью которых можно отличить одни вещества от других, называются аналитическими. Таковыми являются цвет, запах, форма кристаллов, способность образовывать цветные соединения, газы, осадки при взаимодействии с определёнными реагентами.

Химические реакции, при которых возникает аналитический эффект (выделение газа, изменение цвета, выпадение осадка и т.д.),

называют аналитическими реакциями и реактивы, применяемые для их проведения, называют аналитическими реагентами (реактивами).

Аналитические реакции могут выполняться сухим путём и мокрым путём. В первом случае анализируемое вещество и реагенты берут в твёрдом виде и осуществляют реакцию, нагревая их до высокой температуры; во втором случае реакции проводят в растворах.

Примеры реакций, выполняемых сухим путём:

а) реакции, выполняемые методом растирания (твёрдофазные реакции).

Метод растирания был разработан Флавианом Михайловичем Флавицким, который преподавал в Казанском университете. В 1901 году он изобрел карманную лабораторию, запатентованную во многих странах мира. Этот портативный прибор содержал 36 неорганических солей и позволял, работая с очень малыми количествами веществ, определять не только 13 катионов и 19 анионов, но и выполнять качественный анализ многих других веществ.

Так, например, при смешивании и измельчении твёрдых CoSO_4 и NH_4SCN образуется комплексное соединение синего цвета.



б) реакции образования окрашенных перлов (стёкол).

При сплавлении тетрабората натрия (буры) или гидрофосфата натрия с солями некоторых металлов образуются окрашенные стекловидные вещества (перлы).

в) реакция окрашивания пламени (пиротехнические).

При введении крупинки сухого образца в пламя газовой горелки или при испарении раствора на нихромовой проволоке наблюдают окрашивание пламени.

Следует отметить, что реакции, выполняемые сухим путём, играют вспомогательную роль и используются обычно при предварительных испытаниях.

Чаще всего в качественном анализе применяют реакции, выполняемые мокрым путём, то есть в растворах. Эти реакции со-

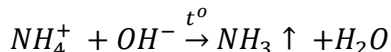
проводятся каким-либо внешним эффектом (выпадение осадка или его растворение, выделение газа, изменение цвета и др.).

Большинство химических реакций между неорганическими веществами в растворах есть реакции между ионами. Следовательно, результатом качественного химического анализа является обнаружение ионов.

Различают:

- специфические реактивы (соответственно специфические реакции);
- избирательные реактивы (соответственно избирательные реакции);
- общие реактивы (соответственно общие реакции).

Специфические реактивы – аналитические реактивы, которые дают характерные внешний эффект только с одним ионом, и, таким образом, позволяют обнаружить его в присутствии других. Например, при добавлении щёлочи к раствору соли аммония выделяется газ с характерным запахом:



Другие катионы такого аналитического эффекта не дают. Следовательно, щелочь (NaOH, KOH) является специфическим реактивом на катион NH_4^+ , а соответствующая реакция – специфической реакцией.

Избирательные реактивы – реактивы, которые в определённых условиях взаимодействуют с ограниченным числом ионов, давая похожий аналитический эффект. Например, иодиды щелочных металлов являются избирательными реактивами для катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} (во всех случаях образуются осадки с различными свойствами); раствор HCl является избирательным реактивом для катионов Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} (все они осаждаются этим реактивом).

Избирательные реактивы применяют для обнаружения ионов и для их разделения.

Общие реактивы – реактивы, которые реагируют с большим числом ионов, давая похожий аналитический эффект. Примеры: щёлочи, карбонаты, фосфаты и сульфиды щелочных металлов.

Чаще всего эти реактивы применяют для разделения групп ионов. Примеры: KOH, HCl, H₂SO₄.

Избирательные или общие реактивы, которые применяются для разделения аналитических групп ионов, называются групповыми реактивами. Примеры: H₂S, (NH₄)₂S, HCl, H₂SO₄, NaOH и др.

Аналитические реакции (специфические, избирательные и иногда общие), которые применяются для обнаружения ионов в анализируемом растворе, называются реакциями обнаружения, а реакции, которые рекомендованы государственной фармакопеей для обнаружения компонентов лекарственных веществ, называются фармакопейными реакциями.

1.2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Выполнение каждой аналитической реакции требует соблюдения определённых условий её проведения, важнейшими из которых являются: концентрация реагирующих веществ, среда раствора (кислая, щелочная, нейтральная), температура (некоторые реакции должны проводиться при низкой температуре, а другие при высокой), присутствие дополнительных реагентов, способствующих протеканию реакции в желаемом направлении и т. д.

Одним из важных требований к аналитическим реакциям является их высокая чувствительность. **Чувствительностью реакции** называют самую малую концентрацию ионов, которую можно открыть с помощью данной реакции при определенных условиях её выполнения. Чем меньше количество ионов может быть определено с помощью данного реактива, тем более чувствительна эта реакция.

Количественно чувствительность реакций характеризуется с помощью следующих показателей:

- Открываемый минимум, $m_{\min}$, мкг;
- Минимальная (предельная) концентрация, $C_{\min}$, г/мл;
- Предельное разбавление, W, мл/г;
- Индекс чувствительности, pD.

Открываемый минимум – это наименьшая масса вещества (иона), которая может быть определена с помощью данной реакции в минимальном объеме раствора. Эта величина очень мала, её обычно выражают в микрограммах (мкг).

Минимальная (предельная) концентрация – это наименьшая концентрация ионов или анализируемого вещества, при которой данная реакция все еще может давать положительный результат в небольшой порции анализируемого раствора. Она представляет собой отношение массы (1 г) анализируемого вещества к массе (г) или объему (мл) растворителя. Например, $C_{\min} = 1:10000$ означает, что 1 г вещества содержится в 10000 мл воды.

Предельное разбавление – это объем раствора, содержащего 1 г анализируемого вещества. Представляет собой величину обратную минимальной (предельной) концентрации.

Математически эти вышеуказанные параметры связаны друг с другом следующим уравнением:

$$m_{\min} = C_{\min} \times V_{\min} \times 10^6 = \frac{1}{W} \times V_{\min} \times 10^6$$

где $V_{\min}$ – минимальный объем анализируемого раствора (чаще всего объем одной капли), в мл.

Таким образом, аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум и предельная концентрация анализируемого раствора и чем больше предельное разбавление.

Индекс чувствительности связан с минимальной (предельной) концентрацией и предельным разбавлением следующим образом:

$$pD = -\lg C_{\min} = -\lg \frac{1}{W} = \lg W$$

1.3. ДРОБНЫЙ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Обнаружение ионов посредством специфических реакций, осуществляемое в отдельных порциях исследуемого раствора в произвольной последовательности, называется **дробным анализом**. Этот

метод применим и тогда, когда нет специфических реакций, если в данном конкретном случае отсутствуют мешающие ионы или влияние присутствия посторонних ионов можно устранить.

Систематический анализ представляет собой определённую последовательность выполнения аналитических реакций, разработанную таким образом, чтобы обнаружение каждого иона производилось лишь после удаления всех мешающих этому обнаружению ионов. В этом случае, наряду с реакциями обнаружения, используются и реакции отделения (осаждением, разложением, связыванием в устойчивый комплекс и т.д.).

Обычно анализ раствора, содержащего смеси ионов, начинают с предварительного испытания, которое включает в себя и дробный анализ, и только после этого переходят к систематическому методу анализа. При этом после любого разделения ионов проверяют полностью ли удалены мешающие ионы (полнота осаждения, полнота удаления).

1.4. МАКРО-, МИКРО-, ПОЛУМИКРО- И УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗ

При выполнении качественного анализа нужна определенная масса образца.

В зависимости от количества вещества, взятого для анализа, различают следующие методы:

- Макроанализ,
- Микроанализ,
- Полумикроанализ,
- Ультрамикроанализ.

В макроанализе для исследования берут 0,5–1 г твердого вещества в 10–15 мл раствора. Аналитические реакции выполняются в обычных пробирках, и работа ведется с 1–2 мл раствора. Осадки можно отделять фильтрованием через бумажные фильтры.

В микроанализе для исследования берут 0,001–0,01 г твердого вещества в 0,1–0,5 мл раствора. В этом случае используются чув-

ствительные реакции, которые проводятся на фильтровальной бумаге, предметных стеклах или фарфоровых плитках, беря 1–2 капли раствора вещества и соответствующего реагента. Этот метод, называемый методом капельного анализа, был предложен российским ученым Н. Тананаевым. Результат анализа определяется по цвету пятна на фильтровальной бумаге и характеру окрашивания раствора или полученного осадка на плитке. Часто полученные кристаллы на предметных стеклах исследуют под микроскопом. Форма кристаллов указывает на присутствие данного иона в анализируемом растворе. Этот вариант микроанализа называется методом микрокристаллоскопии.

Полумикроанализ занимает промежуточное место между макро- и микроанализом. Для исследования берут в 10–20 раз меньше вещества (0,01–0,1 г) по сравнению с макроанализом. Используются те же аналитические реакции, что и в макроанализе, но они проводятся в меньших пробирках. Отделение осадка проводят с помощью центрифуги.

В ультрамикроанализе для исследования берут менее 1 мг твердого вещества или объем раствора меньше 10^{-3} мл. В этом случае используются специальные устройства, операции часто наблюдаются через лупу или микроскоп.

В аналитической практике чаще применяют полумикроанализ и микроанализ.

1.5. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Нагревание. Нагревать растворы в пробирках на открытом пламени горелки нельзя. Если реакция проходит при нагревании, то раствор (или раствор с осадком), находящийся в пробирке, помещают на водяную баню, заполненную кипящей дистиллированной водой.

Упаривание растворов с целью их концентрирования или выпаривания досуха и прокаливания сухого остатка проводится в фарфоровых чашках на песочных банях под тягой. Перенесение

сухого остатка в пробирку производится только после охлаждения чашки (иначе произойдёт разбрызгивание!) путём ополаскивания её небольшим количеством воды или кислоты.

Осаждение. При проведении осаждения в пробирке исходный объём раствора не должен превышать 2 мл. После создания нужных условий (кислотность, маскирующий агент, температура) осадитель вводят по каплям и перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой. Если осаждение используется для разделения или удаления ионов, то следует обязательно проверить полноту осаждения. Для этого после центрифугирования к прозрачному раствору над осадком осторожно из пипетки добавляют 1-2 капли осадителя. Если раствор остаётся прозрачным, то осаждение полное; если же раствор мутнеет, то проводят повторное добавление осадителя и после центрифугирования системы вновь проверяют полноту осаждения. Если осаждение используется как реакция обнаружения иона, то объём раствора составляет 2–3 капли, а выделившийся осадок после центрифугирования и промывания исследуют дополнительно.

Центрифугирование. Для отделения раствора от осадка в полумикроанализе используют не фильтрование, а центрифугирование. В гнезда электрической центрифуги вставляют не менее двух центрифужных пробирок (Рис. 1), в одной из которых – исследуемая система, а в другой – вода (как противовес). Центрифугу плотно закрывают крышкой и включают в сеть. Через 3-4 минуты, не открывая крышки, прибор отключают от сети и только после полной остановки центрифуги крышку открывают и вынимают пробирки. Прозрачный раствор (центрифугат) сливают с осадка или отбирают пипеткой.

Промывание осадка. Осадок адсорбирует на

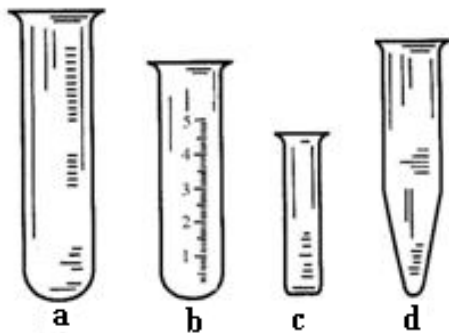


Рис. 1. Пробирки: а, b, с – цилиндрические; d – конические (центрифужные)

своей поверхности вещества, находящиеся в растворе, что может привести к ошибкам при анализе как раствора, так и осадка. Для очищения от адсорбированных примесей используют промывание кристаллических осадков водой, аморфных – раствором электролита – коагулянта (чаще всего NH_4NO_3). После центрифугирования раствор отделяют, а осадок заливают 1–2 мл промывной жидкости (или воды), перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. Раствор сливают с осадка и повторяют промывание ещё раз. Если анализируют раствор, то промывные воды присоединяют к центрифугату.

Растворение осадка. Эту операцию проводят для дальнейшего анализа твёрдой фазы или при изучении свойств малорастворимого соединения. В первом случае необходимо предварительное центрифугирование и промывание осадка. Растворение осадка проводят, добавляя кислоту (щелочь, аммиак) небольшими порциями и перемешивая систему стеклянной палочкой. Очень большого избытка растворяющего реагента (например, кислоты) следует избегать, так как это приводит к увеличению объёма (а, следовательно, к разбавлению раствора) и необходимости в дальнейшем приводить систему к нужному значению pH.

Выполнение пробирочных реакций. Большинство аналитических реакций в химических методах анализа выполняются в цилиндрических пробирках (Рис. 1). Для этой цели 2–3 капли исследуемого раствора переносят в пробирку, создают необходимые условия, добавляют 2–3 капли реагента, не касаясь пипеткой стенок пробирки, перемешивают стеклянной палочкой и через 1–2 минуты наблюдают эффект реакции.

Выполнение микрокристаллоскопических реакций. На предметное стекло наносят стеклянной палочкой каплю исследуемого раствора, рядом помещают каплю реагента и затем стеклянной палочкой соединяют обе капли. Если надо нагревать (для испарения раствора), то это делают осторожно, только до образования каёмки. Спустя 1–2 минуты рассматривают форму и цвет кристаллов под микроскопом. Тубус микроскопа следует отпустить так, чтобы объектив находился на расстоянии 0,5 см от предметного стекла,

и, смотря в окуляр, медленно поднимают тубус до получения отчётливого изображения.

Выполнение капельных реакций. Капельные реакции – осуществляют на пластинках или фильтровальной бумаге: на полоску бумаги наносят каплю анализируемого вещества, затем – каплю реагента и наблюдают аналитический сигнал в виде пятна характерной окраски (Рис. 2).

Капельный анализ основан на использовании капиллярно-поверхностных свойств пористых тел, в частности бумаги. Различная капиллярная активность и сорбируемость ионов обуславливает распределение их на бумаге по зонам, то есть приводит к разделению. Повышению селективности реакции способствует и использование «подложки» – вспомогательного реагента-осадителя, который образует с обнаруженными ионами малорастворимые соединения. В зависимости от величины произведения растворимости (ПР) эти соединения также распределяются по зонам, что позволяет в дальнейшем проводить обнаружение ионов без предварительного их разделения. И в первом, и во втором случаях при нанесении реагента на бумаге появляется окрашенное в соответствующий цвет кольцо или в случае смесей несколько концентрически расположенных окрашенных в разные цвета зон.

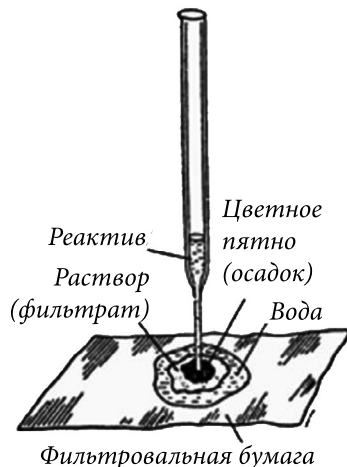


Рис. 2. Выполнение капельной реакции

1.6. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

Систематический метод анализа основан на разделении ионов на аналитические группы. Сложную по составу систему разделяют с помощью групповых реагентов на группы и подгруппы, а затем проводят обнаружение ионов внутри каждой аналитической

группы отдельно. При этом следует строго соблюдать определённую последовательность действий, как при разделении аналитических групп, так и при обнаружении ионов внутри группы.

В химических методах разделения чаще всего применяют процесс осаждения в сочетании с реакциями комплексообразования и окисления-восстановления. В зависимости от того какие общие или избирательные реактивы используются для разделения аналитических групп катионов различают: сероводородную, аммиачно-фосфатную и кислотно-щелочную классификации катионов и соответствующие систематические методы анализа.

Кислотно-щелочной метод анализа основан на применении в качестве групповых реактивов кислот, оснований и других веществ с кислотными или основными свойствами. Согласно этому методу все катионы разделены на шесть аналитических групп:

I группа: K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ . Эта группа не имеет группового реактива.

II группа: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Групповой реактив – разбавленный раствор соляной кислоты. Хлориды этих катионов нерастворимы в воде и кислотах.

III группа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Групповой реактив – разбавленный раствор серной кислоты. Сульфаты этих катионов нерастворимы в воде, кислотах и щелочах.

IV группа: Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$. Групповой реактив – избыток раствора щелочи NaOH или KOH (раствор с молярной концентрацией ≈ 4 моль/л). Гидроксиды этих катионов растворимы в избытке щёлочи с образованием гидроксокомплексов.

V группа: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$, Mg^{2+} . Групповой реактив – избыток раствора щелочи NaOH или KOH. Гидроксиды этих катионов нерастворимы в избытке щёлочи и аммиаке.

VI группа: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} . Групповой реактив – избыток концентрированного раствора аммиака. Гидроксиды этих катионов растворимы в избытке аммиака.

1.7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Задание 1. Выполните аналитические реакции:

- а) сухим путём (реакции растирания, окрашивания пламени и образования перлов);
- б) мокрым путём (реакции осаждения, комплексообразования, микрокристаллоскопические, капельные и реакции с выделением газа).

Задание 2. Выполните основные операции качественного химического анализа (осаждение, фильтрование, центрифугирование, выпаривание и др.).

1.8. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 1

I. Ответьте на следующие вопросы:

1. В чем состоит сущность качественного химического анализа?
2. Какие методы анализа могут быть использованы для обнаружения веществ?
3. На чем основаны методы химического анализа?
4. Как классифицируют методы качественного химического анализа в зависимости от массы исследуемого образца?
5. Как называются методы качественного анализа, если реакции проводятся в растворах, и если реагенты находятся в твердом состоянии?
6. Какие типы реакций используются в химическом анализе?
7. Что называется аналитическим эффектом?
8. Что представляют собой общие, избирательные и специфические реагенты (реакции)? Приведите примеры.
9. Что такое предел обнаружения?
10. Перечислите способы повышения чувствительности реакции.
11. На чём основаны дробный и систематический методы анализа?
12. Объясните суть микрокристаллоскопических реакций.
13. Для чего используется центрифугирование? Как называется прозрачный раствор над осадком после этой операции?
14. Зачем выполняется тест для проверки полноты осаждения? Какова техника выполнения этой операции?

АНАЛИЗ КАТИОНОВ

2. АНАЛИЗ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К катионам I группы относят ионы щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) и комплексный катион аммония NH_4^+ .

Атомы щелочных металлов имеют законченные 2- или 8-электронные оболочки, подобные оболочкам инертных (благородных) газов. На внешнем электронном уровне находится 1 электрон, поэтому в сложных (гетероатомных) соединениях они проявляют только одну степень окисления +1. Электронные оболочки типа инертного газа не позволяют образовывать ковалентных связей, поэтому ионы щелочных металлов не образуют комплексных соединений. Для них характерны соединения с ионной связью (например, $NaCl$, KNO_3) хорошо растворимые в воде. Особенно важна для анализа растворимость в воде их сульфидов, гидроксидов, карбонатов и хлоридов, что отличает первую группу катионов от всех остальных аналитических групп.

Первая группа не имеет группового реагента. Гидроксиды калия, натрия и лития являются сильными основаниями, а их соли со слабыми кислотами в воде гидролизуются и их растворы имеют слабощелочную реакцию. Соли же этих катионов, образованные сильными кислотами, не подвергаются гидролизу и их растворы имеют нейтральную реакцию. Ионы Na^+ и K^+ стойки к действию окислителей и восстановителей.

Ион NH_4^+ относится к первой аналитической группе катионов, так как по химическим свойствам близок к катиону калия, их ионные радиусы близки. Раствор аммиака в воде – слабое основание, поэтому растворы солей аммония, образованные сильными кислотами имеют слабокислую среду (результат гидролиза катиона ам-

мония). Соли аммония, в отличие от солей других катионов первой аналитической группы, разлагаются при нагревании. Это свойство используются в систематическом методе анализа смеси катионов для удаления иона NH_4^+ .

В водных растворах гидратированные ионы щелочных металлов и NH_4^+ бесцветны, поскольку они не поглощают кванты света в видимой области спектра. Соли этих ионов имеют цвет, если в их состав входят окрашенные анионы. Например: Na_2CrO_4 – желтый, KMnO_4 – фиолетовый. Другое дело атомы щелочных металлов, образующиеся из ионов при нагревании в пламени горелки. Для перехода из основного в возбужденное состояние (переход электрона на более высокий энергетический уровень) атомам щелочных металлов необходима сравнительно небольшая энергия. Примерно через 10^{-8} с происходит переход в основное состояние (электрон возвращается на нижний энергетический уровень). За счет выделения избыточной энергии в видимой области спектра пламя становится карминово-красным (Li^+), желтым (Na^+) или фиолетово-розовым (K^+).

Соли, в состав которых входят катионы I аналитической группы, широко используются в медицине, входят в состав многих лекарственных веществ.

2.2. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

2.2.1. Аналитические реакции обнаружения катиона калия (K^+)

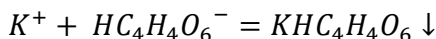
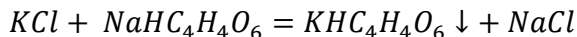
Калий играет фундаментальную роль в организме человека, и его участие во всех метаболических процессах обеспечивает нормальное функционирование сердечной мышцы и мозга. В организме взрослого человека весом 70 кг общее содержание калия составляет примерно 150 граммов. Этот элемент имеет огромное значение для нервной проводимости, мышечных сокращений, кислотно-щелочного баланса, осмотического давления, протеинового анаболизма и образования гликогена. Оптимальный уровень ио-

нов калия также поддерживает необходимую концентрацию ионов магния в организме, что обеспечивает нормальное функционирование и физиологические процессы. Таким образом, роль калия в организме невозможно переоценить, и его наличие является ключевым для поддержания здоровья и оптимального функционирования организма человека.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы калия: хлорид калия (KCl) используют в качестве регулятора деятельности сердца; бромид калия (KBr) – успокаивающее и снотворное средство; йодид калия (KI) – регулирует функцию щитовидной железы. Также в медицине применяют карбонат калия (K_2CO_3), ацетат калия (CH_3COOK), аспартат калия и другие соли калия.

2.2.1.1. Реакция с гидротартратом натрия – $NaHC_4H_4O_6$ (фармакопейная)

Гидротартрат натрия, $NaHC_4H_4O_6$, образует с ионом K^+ белый кристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$, растворимый в сильных кислотах и щелочах, в воде при нагревании и нерастворимый в CH_3COOH . Соединения K^+ легко образуют пересыщенные растворы. Поэтому для ускорения кристаллизации осадков необходимо потереть стеклянной палочкой внутреннюю стенку пробирки, в которой протекает реакция.



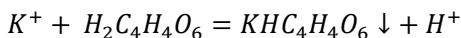
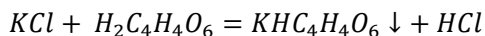
Ион NH_4^+ мешает обнаружению ионов K^+ , т.к. дает аналогичный белый осадок $NH_4HC_4H_4O_6$.

Выполнение реакции. В пробирку внесите 4–5 капель раствора соли калия, и такое же количество капель раствора реагента. Для ускорения реакции рекомендуется реакционную смесь охладить под струей водопроводной воды и потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой. Образуется белый кристаллический осадок.

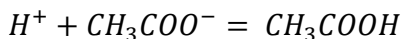
Условия проведения реакции: а) $\text{pH} = 5-7$; б) на холоде; в) отсутствие катиона NH_4^+ , а так же катионов высших аналитических групп (обычно они образуют белый осадок с аналогичными свойствами); г) достаточная концентрация ионов калия в растворе; д) потереть стенки пробирки стеклянной палочкой.

2.2.1.2. Реакция с винной кислотой – $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

Катионы калия при реакции с винной кислотой $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в присутствии ацетата натрия CH_3COONa образуют малорастворимый в воде гидротартрат калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, выпадающий в виде белого кристаллического осадка:



При проведении реакции с винной кислотой в качестве побочного продукта образуется минеральная кислота, в результате создается кислая среда, и образующийся осадок гидротартрата калия растворяется. Поэтому рекомендуют данную реакцию проводить в присутствии ацетата натрия (CH_3COONa), который нейтрализует минеральную кислоту, образуя уксуснокислую среду, в которой осадок не растворяется:



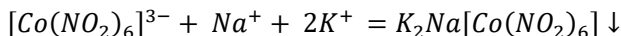
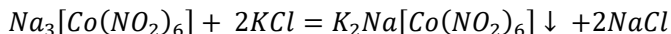
Добавление этилового спирта так же уменьшает растворимость осадка.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли калия, 2–3 капли раствора ацетата натрия, 2 капли раствора винной кислоты. Стенки пробирки необходимо потереть стеклянной палочкой. Через некоторое время выделяется белый кристаллический осадок.

Условия проведения реакции: а) $\text{pH} = 5-7$; б) присутствие ацетата натрия; в) на холоде; г) отсутствие катиона NH_4^+ , а так же катионов высших аналитических групп; д) достаточная концентрация ионов калия в растворе; е) потереть стенки пробирки стеклянной палочкой.

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

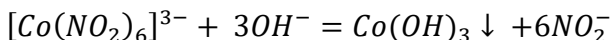
Гексанитрокобальтат(III) натрия (кобальтинитрит натрия) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ образует с ионами калия в нейтральной или слабокислой ($\text{pH} = 5$) среде желтый осадок состава $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте. Ион NH_4^+ мешает обнаружению ионов K^+ , т.к. дает осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ того же цвета.

Выполнение реакции. 1–2 капли раствора соли калия поместите в коническую пробирку и добавьте 1–2 капли раствора кобальтинитрита натрия и, если осадок не выпадет, дайте смеси постоять 2–3 минуты. Образуется хорошо различимый осадок желтого цвета.

Условия проведения реакции: а) $\text{pH} = 4\text{--}7$. Ни в коем случае pH не должен быть больше 7, поскольку в щелочной среде реактив разлагается с образованием темно-бурого осадка $\text{Co}(\text{OH})_3$:



б) отсутствие катиона NH_4^+ , а так же катионов высших аналитических групп; в) для проведения реакции следует использовать только свежеприготовленный раствор реактива (темно-желтого цвета); г) для ускорения реакции нужно потереть стенки пробирки стеклянной палочкой.

Эта реакция обнаружения катиона K^+ является более чувствительной, чем реакция с гидротартратом натрия или винной кислотой.

2.2.1.4. Реакция с гексанитрокупратом (II) натрия и свинца – $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

Гексанитрокупрат (II) натрия и свинца, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, реагент ярко-зеленого цвета, в нейтральной среде образует с ионом

K^+ черные кубические кристаллы (Рис. 3). Для ускорения реакции можно добавить несколько кристалликов $NaNO_2$. Ионы аммония мешают обнаружению катиона калия.

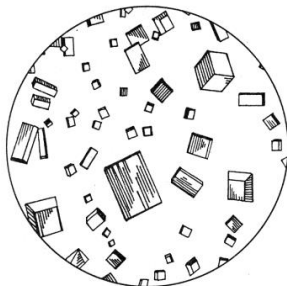
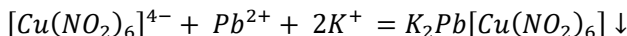
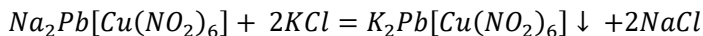


Рис. 3. Кубические кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора KCl и выпаривают её досуха. После охлаждения добавляют 1 каплю раствора реактива. Через 2–3 минуты наблюдают под микроскопом форму и цвет образующихся кристаллов.

Условия проведения реакции: а) $pH = 6-7$; б) на холоде; в) отсутствие катионов NH_4^+ , которые так же образуют с этим реактивом чёрные кристаллы.

2.2.1.5. Реакция окрашивания пламени (фармакопейная)

Соли калия окрашивают бесцветное пламя горелки в бледно-фиолетовый цвет.

Выполнение реакции. Тщательно очищают нихромовую проволоку внесением в раствор соляной кислоты и прокаливанием до полного исчезновения окраски пламени (горячая зона пламени находится в верхнем конусе). Раскалённой проволокой прикасаются к кристаллам соли калия и вносят её вместе с прилипшими крупинками соли в бесцветное пламя газовой горелки. Наблюдают бледно-фиолетовое окрашивание. Реакции мешают соли натрия, которые окрашивают пламя в жёлтый цвет и маскирует фиолетовую окраску.

В присутствии солей натрия окраску пламени рассматривают через синее стекло или через плоский флакон с раствором индиго.

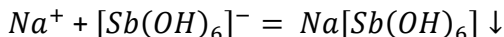
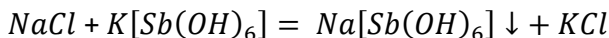
2.2.2. Аналитические реакции обнаружения катиона натрия (Na^+)

Являясь одним из наиболее распространенных элементов в организме человека, натрий играет крайне важную роль, влияя на множество жизненно важных процессов. В организме взрослого человека содержится примерно 92 грамм натрия, которые равномерно распределены между различными составляющими организма. Во внеклеточной жидкости находится около 40 % от общего количества натрия, а остальные доли присутствуют в костной ткани, соединительной ткани и хрящевой ткани. Он необходим для поддержания правильного осмотического давления, как во внеклеточных, так и внутриклеточных жидкостях, а также для регулирования кислотно-щелочного баланса. Более того, натрий оказывает влияние на работу практически всех систем организма. Особую роль натрий играет в тандеме с калием, вместе они отвечают за нормальное функционирование нервной системы, передачу нервных импульсов и сокращение мышц. Таким образом, натрий является неотъемлемым элементом для поддержания здоровья и нормального функционирования организма.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы натрия: хлорид натрия (NaCl) – используют для приготовления физиологических растворов; сульфат натрия (Na_2SO_4) (глауберова соль) – в качестве слабительного и как противоядие при отравлении солями бария и свинца; гидрокарбонат натрия (NaHCO_3) – при повышенной кислотности желудочного сока, для ингаляций и полосканий, тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) – в качестве лекарственного средства дезинтоксикационного и антигистаминного действия. Также в медицинской и фармацевтической практике используют тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), йодид натрия (NaI), бромид натрия (NaBr), нитрит натрия (NaNO_2), гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4), бензоат натрия ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$), салицилат натрия ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$) и другие.

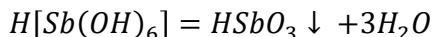
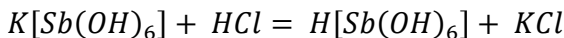
2.2.2.1. Реакция с гексагидроксоантимонатом (V) калия – $K[Sb(OH)_6]$

Катионы натрия образуют с гексагидроксоантимонатом(V) калия – $K[Sb(OH)_6]$ – в нейтральном или слабощелочном растворе белый мелкокристаллический осадок гексагидроксоантимоната(V) натрия – $Na[Sb(OH)_6]$:



Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно или вообще не выпадает. В сильно щелочной среде осадок не образуется, а из сильно кислых растворов выделяется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты $HSbO_3$, который можно ошибочно принять за осадок гексагидроксоантимоната натрия. Реакцию проводят при комнатной температуре. В присутствии нитрат-ионов NO_3^- выделение осадка замедляется. Реакция малочувствительна и удаётся лишь при больших концентрациях катионов натрия. Мешают катионы лития, аммония, магния. Соединения Na^+ также легко образуют пересыщенные растворы. Поэтому для ускорения кристаллизации их осадков необходимо потереть стеклянной палочкой внутреннюю стенку пробирки, в которой протекает реакция.

Условия проведения реакции: а) высокая концентрация ионов натрия Na^+ ; б) охлаждение раствора; в) потирание внутренней стенки пробирки стеклянной палочкой; г) $pH=7-9$, нейтральная или слабощелочная среда. Ни в коем случае раствор не должен содержать сильные кислоты, поскольку они приводят к разложению реактива с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты:



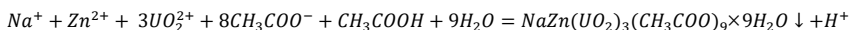
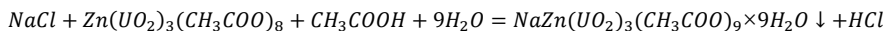
е) отсутствие в растворе катионов аммония, лития и катионов высших аналитических групп. Вследствие гидролиза катиона

аммония среда раствора становится кислой и образуется аморфный осадок HSbO_3 , другие катионы образуют с гексагидроксоантимонатом(V) калия осадки, например $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4–5 капель раствора соли натрия, и такое же количество капель раствора реагента. Для ускорения реакции рекомендуется реакцию смесь охладить под струей водопроводной воды и потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой. Образуется белый кристаллический осадок.

2.2.2.2. Реакция с цинкуранилацетатом – $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ (фармакопейная)

Цинкуранилацетат (раствор $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ в разбавленной уксусной кислоте) образует с ионами натрия желтый кристаллический осадок цинкуранилацетата натрия:



Под микроскопом эти кристаллы представляют собой правильные тетраэдры или октаэдры.

Выполнение реакции. На чистое и сухое предметное стекло помещают 1 каплю раствора хлорида натрия, 1 каплю воды и 1 каплю раствора цинкуранилацетата. Осторожно смешивают капли стеклянной палочкой и через 2–3 минуты рассматривают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов, которые представляют собой правильные октаэдры или тетраэдры желтоватого цвета (Рис. 4).

Эта реакция чувствительнее реакции с $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Кроме того она очень специфична для катиона Na^+ . Присутствие катионов I аналити-

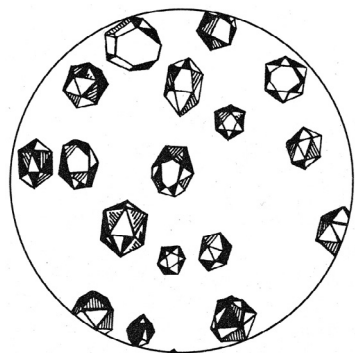


Рис. 4. Кристаллы $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \times 9\text{H}_2\text{O}$

ческой группы и большинства катионов высших групп (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и др.), если их концентрация не очень велика, не мешают обнаружению иона натрия.

2.2.2.3. Реакция окрашивания пламени (фармакопейная)

Соли и другие соединения натрия окрашивают пламя газовой горелки в ярко-желтый цвет. Реакция очень чувствительна.

Выполнение реакции. На нихромовой проволоке (или на кончике графитового стержня) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли натрия (например, NaCl). Пламя окрашивается в ярко-желтый цвет.

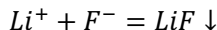
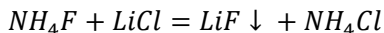
2.2.3. Аналитические реакции обнаружения катиона лития (Li^+)

Литий – элемент, который обычно отсутствует в организме человека. Препараты, содержащие соли лития, принадлежат к группе психотропных лекарственных средств, известных как нормотимики. Эти препараты были открыты в 1949 году и представляют собой исторически первые средства данного класса, которые по сей день остаются важными для лечения и контроля психических расстройств. Таким образом, препараты лития играют важную роль в области психиатрии и остаются одними из наиболее эффективных лекарственных средств для лечения, например, биполярного аффективного расстройства, помогая тем самым улучшить качество жизни пациентов, страдающих этим расстройством.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы лития: хлорид лития (LiCl) и карбонат лития (Li_2CO_3) – используют для лечения психических заболеваний, подагры и мочекаменной болезни. Также в медицине находят применение цитрат лития, никотинат лития и другие.

2.2.3.1. Реакция с фторидом аммония – NH_4F

Фторид-ионы F^- осаждают из водных растворов солей лития белый аморфный осадок малорастворимого в воде фторида лития LiF :



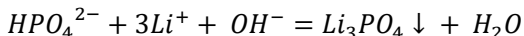
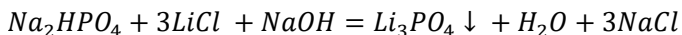
Проведению реакции мешают катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , также дающие осадки фторидов. Растворимость фторида лития в воде уменьшается в присутствии аммиака. Эта реакция применяется не только для обнаружения катиона Li^+ , но и для его отделения от других катионов I аналитической группы.

Условия проведения реакции: а) $pH = 9-10$; б) присутствие аммиака; в) нагревание; г) отсутствие катионов других аналитических групп.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4–5 капли раствора соли лития, 2–3 капли концентрированного раствора аммиака и 5–6 капель раствора фторида аммония NH_4F . Смесь нагревают. Медленно выпадает аморфный осадок фторида лития. Осадок растворяется в уксусной кислоте.

2.2.3.2. Реакция с гидрофосфатом натрия – Na_2HPO_4

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в щелочной среде образует с катионами лития белый осадок фосфата (ортофосфата) лития Li_3PO_4 :



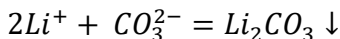
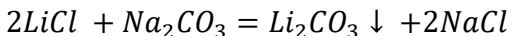
Для увеличения полноты осаждения при проведении реакции добавляют этанол, поскольку в водно-этанольной среде растворимость фосфата лития уменьшается. Фосфат лития растворим в растворах кислот и солей аммония. Реакцию проводят обычно в щелочной среде для связывания выделяющихся ионов водорода. Мешают все катионы, образующие нерастворимые (малорастворимые) в воде фосфаты.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4–5 капель раствора соли лития, прибавляют столько же капель раствора щелочи, несколько капель этанола и 5–6 капель раствора гидрофосфата на-

трия. Через 5 мин выпадает белый мелкокристаллический осадок, растворимый в уксусной кислоте.

2.2.3.3. Реакция с карбонатом натрия или карбонатом калия – Na_2CO_3 (K_2CO_3)

Карбонат-ионы CO_3^{2-} осаждают из водных нейтральных или щелочных растворов солей лития белый осадок карбоната лития Li_2CO_3 :



Карбонат лития частично растворим в воде, вследствие чего катионы лития осаждаются из раствора не полностью. Поэтому для проведения реакции используют концентрированные растворы солей лития и растворимых карбонатов. Реакцию предпочтительно проводить при нагревании, так как растворимость карбоната лития в воде уменьшается с ростом температуры. Карбонат лития растворяется в кислотах. Проведению реакции мешают все катионы, образующие малорастворимые в воде карбонаты.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 4–5 капель концентрированного раствора соли лития, прибавляют примерно столько же концентрированного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 (или K_2CO_3) и нагревают смесь. Выпадает белый мелкокристаллический осадок карбоната лития Li_2CO_3 .

2.2.3.4. Реакция окрашивания пламени

Соли лития окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет.

Выполнение реакции. На нихромовой проволоке (или на кончике графитового стержня) вносят в пламя газовой горелки несколько кристаллов соли лития. Пламя окрашивается в карминово-красный цвет. Если пламя окрашивается в желтый цвет из-за присутствия следов катионов натрия, то его рассматривают через синее стекло (синее стекло поглощают желтые лучи).

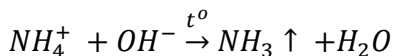
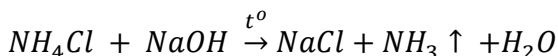
2.2.4. Аналитические реакции обнаружения катиона аммония (NH_4^+)

Соли аммония широко используют в медицинской практике. Например, иодид аммония иногда используются в качестве компонента в препаратах, способствующих разжижению мокроты, что может быть полезно при заболеваниях дыхательной системы, таких как бронхит и затрудненное дыхание. Хлорид аммония служит слабым диуретиком, способствующим выведению избыточного количества воды; также используется для поддержания кислотности мочи при лечении некоторых заболеваний мочевыводящих путей. Некоторые соли аммония, такие как ацетат аммония, могут использоваться в качестве антидотов при отравлении определенными субстанциями или передозировке лекарствами. Они помогают нейтрализовать токсические эффекты некоторых веществ и способствуют их выведению из организма. Соли аммония могут быть добавлены в некоторые дерматологические препараты, такие как мази и кремы, для их местного применения. Они могут обладать местными антисептическими и противогрибковыми свойствами.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы аммония: нашатырный спирт ($\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) – используют при обморочных состояниях; хлорид аммония (NH_4Cl) – как диуретическое средство; йодид аммония (NH_4I) – при заболеваниях дыхательной системы; бромид аммония (NH_4Br) – входит в состав лекарств седативного действия.

2.2.4.1. Реакция со щелочами (фармакопейная)

Едкие щелочи (NaOH , KOH) выделяют из растворов солей аммония, при нагревании, газообразный аммиак: его легко обнаружить по изменению окраски кислотно-основного индикатора – лакмуса.



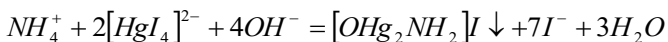
Выполнение реакции. 2–3 капли раствора соли аммония вносят в пробирку, осторожно, не касаясь стенок пробирки, добавляют 3–4 капли раствора NaOH или KOH, закрывают пробирку ватным тампоном и кладут сверху полоску красной лакмусовой бумаги, смоченную дистиллированной водой. Пробирку с полученной реакционной смесью нагревают на водяной бане, и выделяющийся аммиак обнаруживают по окрашиванию влажной красной лакмусовой бумаги в синий цвет.

Эта реакция является абсолютно специфической и позволяет подробно обнаруживать ион аммония в присутствии катионов всех аналитических групп.

Выделяющийся газообразный аммиак может быть также обнаружен: а) по характерному запаху; б) по окрашиванию влажной универсальной индикаторной бумаги в синий цвет; в) по почернению полоски фильтровальной бумаги, смоченной в растворе нитрата ртути (I).

2.2.4.2. Реакция с реактивом Несслера (*фармакопейная*)

Реактив Несслера (раствор $K_2[HgI_4]$ в KOH) в присутствии NH_4^+ -ионов образует характерный красно-бурый аморфный осадок:



Реактив Несслера позволяет открывать очень малые количества катионов аммония, при этом наблюдают образование осадка жёлто-бурого цвета.

Эта реакция чрезвычайно чувствительна, но по сравнению с реакцией с едкими щелочами она менее специфична. Проведению реакции мешают все катионы, которые образуют цветные осадки со щелочами (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.) или разлагают реактив Несслера (Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+}). Однако её можно сделать специфичной, если предварительно осадить щёлочью все ионы, которые образуют осадки с KOH.

Реакцию следует проводить в щелочной среде, поскольку в кислой среде реактив разрушается с образованием красного осадка HgI_2 .

Выполнение реакции. 1–2 капли раствора соли аммония помещают в пробирку, добавляют 5 капель воды и 2–3 капли реактива Несслера. Так как образующийся осадок растворим в избытке соли аммония, то для проведения реакции рекомендуют прибавлять к разбавленному раствору соли аммония избыток раствора реактива.

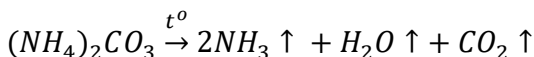
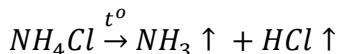
Реакцию с реактивом Несслера используют в анализе лекарственных веществ для определения как ионов аммония, так и амиака.

2.2.4.3. Способы удаления солей аммония

Соли аммония мешают обнаружению катионов калия и натрия, в этих случаях соли аммония предварительно удаляют. Существуют различные методы удаления солей аммония. Чаще всего применяют следующие методы: а) термическое разложение; б) кипячение с едкими щелочами; в) превращение иона аммония в гексаметилен-тетрамин, г) окисление иона NH_4^+ .

а) Термическое разложение солей аммония

Соли аммония при нагревании в фарфоровой чашке или тигле разлагаются с образованием летучих соединений. В зависимости от природы аниона различают несколько типов термического разложения. Соли летучих кислот разлагаются при нагревании на газовой горелке:

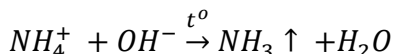


Соли аммония нелетучих кислот ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) разлагаются до конца при температуре 600 °С.



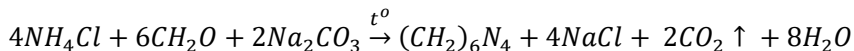
Процесс разложения солей аммония проводят следующим образом: в чашку или тигель переносят анализируемый раствор и выпаривают досуха на газовой горелке. Остаток смачивают концентрированной соляной кислотой и прокаливают до прекращения выделения белого дыма. Температура не должна превышать 800 °С, так как при этой температуре соли калия и натрия начинают улетучиваться или сплавляться с материалом тигля. Смачивание сухих солей аммония концентрированной соляной кислотой благоприятствует их термическому разложению, так как при этом соли нелетучих кислот превращаются в NH_4Cl . После охлаждения и проверки полноты удаления солей аммония (крупинка сухого остатка растворяется в воде и выполняется реакция с реактивом Несслера), весь сухой остаток растворяется в небольшом количестве воды и в полученном растворе обнаруживают катионы калия и натрия.

б) Кипячение с едкими щелочами. При нагревании с едкими щелочами, карбонатами калия или натрия, соли аммония разлагаются с выделением аммиака:



в) Превращение иона аммония в гексаметилентетрамин

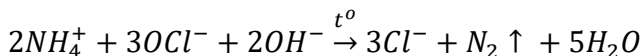
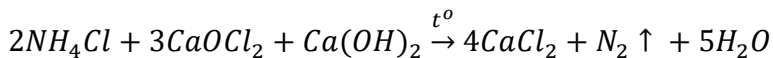
Соли аммония взаимодействуют с формальдегидом в щелочной среде с образованием гексаметилентетрамина:



Выполнение реакции. К нескольким каплям исследуемого раствора, содержащего соль аммония, прибавляют равный объём 40 %-ного раствора CH_2O и двойной объём раствора Na_2CO_3 до щелочной реакции по фенолфталеину. При нагревании соли аммония превращаются в растворимое соединение $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

г) Окисление солей аммония до свободного азота N_2

Белильная известь CaOCl_2 и другие сильные окислители окисляют соли аммония до свободного азота:



Выполнение реакции. К 5–10 каплям исследуемого раствора, содержащего соль аммония, прибавляют 0,5 г CaOCl_2 и 2 мл воды. Содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой до прекращения выделения газа N_2 , после чего добавляют ещё немного белильной извести. Если после перемешивания не выделяется газ, то удаление солей аммония считается полным.

2.3. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

2.3.1. Предварительные испытания

а) **Определение pH анализируемого раствора.** Анализ раствора, содержащего смесь катионов I аналитической группы, начинают с определения pH (с помощью универсальной индикаторной бумаги). Слабокислая среда раствора указывает на присутствие аммониевых солей сильных кислот, а щелочная среда позволяет предположить наличие в растворе калиевых или натриевых солей слабых кислот.

б) Обнаружение иона NH_4^+ дробным методом

Берут в пробирку 5–7 капель исследуемого раствора, добавляют раствор NaOH или KOH и нагревают на водяной бане. Если в растворе есть соли аммония, то будет выделяться аммиак, который можно распознать по характерному запаху или одним из вышеописанных способов. Параллельно можно проводить качественную реакцию обнаружения иона аммония с реактивом Несслера. Образование красно-бурого осадка подтверждает присутствие в анализируемом растворе иона аммония.

в) Обнаружение иона Li^+

К 3–4 каплям исследуемого раствора добавляют эквивалентное количество раствора NH_4F и NH_3 (до получения раствора с $\text{pH} = 9\text{--}10$), потом нагревают несколько минут на водяной бане. В присутствии катиона лития образуется белый осадок LiF .

2.3.2. Систематический анализ

В случае, если в анализируемом растворе обнаружены катионы NH_4^+ и Li^+ или хотя бы один из них, то их надо сначала удалить, а потом переходить к обнаружению катионов K^+ и Na^+ .

а) Удаление иона Li^+

10–15 капель анализируемого раствора обрабатывают эквивалентным количеством раствора NH_4F и NH_3 ($\text{pH} = 9\text{--}10$), нагревают 5–7 минут на водяной бане и после охлаждения центрифугируют осадок LiF . После проверки достижения полноты осаждения, осадок отбрасывают, а из центрифугата удаляют ион NH_4^+ .

б) Удаление иона NH_4^+

Центрифугат, полученный после удаления осадка LiF , переливают в фарфоровую чашку, нагревают досуха и прокаливают до прекращения выделения белого дыма. После проверки полноты удаления солей аммония, сухой остаток растворяют в минимальном количестве воды и полученный раствор испытывают на присутствие ионов K^+ и Na^+ . Подробнее процесс удаления иона NH_4^+ описан в предыдущем разделе. Там же приведены и другие методы разложения солей аммония.

в) Обнаружение иона K^+

К 2–3 каплям раствора, полученного после удаления ионов Li^+ и NH_4^+ , добавляют 3–4 капли раствора гексанитрокобальтата(III) натрия ($\text{pH} = 4\text{--}7$). Образование желтого кристаллического осадка свидетельствует о наличии в растворе иона K^+ . Катион калия можно обнаружить и реакцией с гидротартратом натрия или с гексани-трокупратом натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

г) Обнаружение иона Na^+

В отдельной порции раствора, полученного после удаления ионов Li^+ и NH_4^+ , обнаруживают ион Na^+ реакцией с $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или с помощью микрокристаллоскопической реакции с цинкуранилацетатом.

Для подтверждения полученных результатов анализа дополнительно выполняют реакции окрашивания пламени катионами калия, натрия и лития.

Ниже приведена схема систематического анализа смеси катионов (Рис.5).

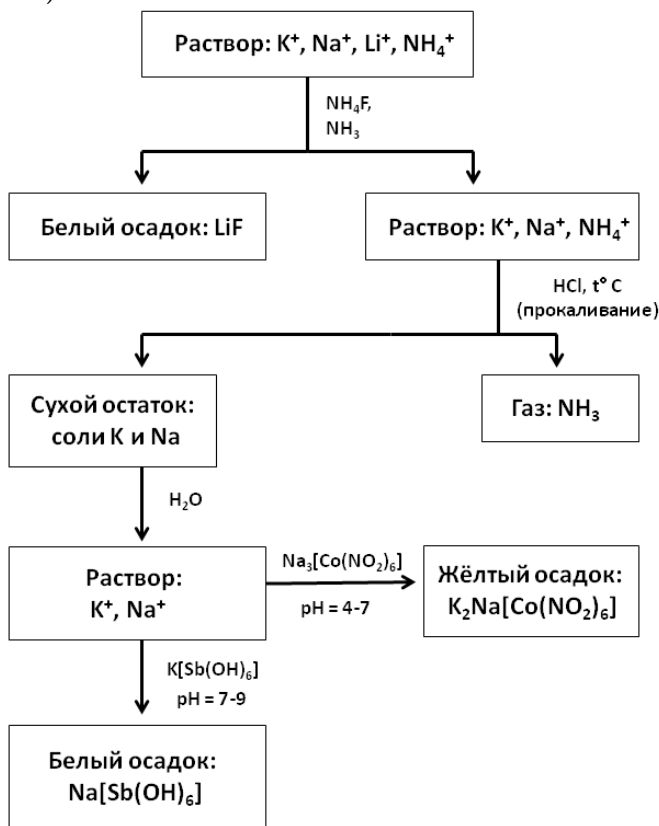


Рис. 5. Схема систематического анализа смеси катионов I аналитической группы

2.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Выполните аналитические реакции обнаружения катионов I аналитической группы. Отчёт представьте в виде Таблицы 1.

Таблица 1

Реакции обнаружения катионов первой аналитической группы

Катион	Реактив	Условия проведения реакции	Уравнение реакции	Аналитический эффект
K^+	$NaHC_4H_4O_6$ гидротартрат натрия	а) Высокая концентрация ионов калия; б) На холоде; в) $pH = 4-7$; г) Отсутствие катиона NH_4^+ и катионов высших групп.	$K^+ + HC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow$	белый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах и в воде при нагревании
K^+				...

2. Выполните учебную задачу по анализу раствора, в котором содержится неизвестное количество катионов I аналитической группы.

Отчет оформляют по следующей схеме:

1. Предварительные испытания:
 - а) Обнаружение иона NH_4^+ ;
 - б) Обнаружение иона Li^+ ;
2. Систематический анализ:
 - а) Отделение иона Li^+ ;
 - б) Удаление иона NH_4^+ ;
 - в) Обнаружение ионов K^+ и Na^+ ;
3. Выводы

2.5. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 2

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Общая характеристика катионов I аналитической группы.
2. Реакции обнаружения катионов калия, натрия, аммония и лития.
3. Фармакопейные реакции катионов I аналитической группы.
4. Способы удаления катиона аммония.
5. Анализ смеси катионов I аналитической группы.
6. Назовите лекарственные вещества, содержащие катионы I аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Напишите уравнения реакций обнаружения катиона калия с винной кислотой и гидротартратом калия. Укажите условия проведения этих реакций.
2. Почему рекомендуют проводить реакцию обнаружения иона калия с гидротартратом натрия в нейтральной среде?
3. Укажите условия проведения реакции обнаружения катиона калия с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Напишите уравнение реакции.
4. Опишите микрокристаллоскопическую реакцию иона калия с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Напишите уравнение реакции. Нарисуйте форму кристаллов.
5. Почему необходимо удалить из анализируемого раствора катионы аммония перед проведением реакции обнаружения катиона K^+ ?
6. Опишите реакции окрашивания пламени горелки солями калия, натрия и лития.
7. Опишите микрокристаллоскопическую реакцию иона натрия с двойным ацетатом уранила и цинка. Каковы условия проведения этой реакции? Напишите уравнение реакции.
8. Напишите уравнение реакции обнаружения катиона натрия с гексагидроксоантимонатом(V) калия. Укажите условия проведения этой реакции.
9. Почему рекомендуют проводить реакцию обнаружения иона натрия с $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ в нейтральной среде, избегая щелочную и кислую среду?
10. С помощью какой специфической реакции можно обнаружить катион натрия в присутствии катионов K^+ и NH_4^+ ? Укажите

аналитический эффект этой реакции.

11. С помощью какой реакции можно обнаружить катион K^+ в присутствии катионов натрия не прибегая к химическим реактивам?
12. При помощи какой специфической реакции можно обнаружить катион аммония в присутствии катионов высших аналитических групп?
13. Какая качественная химическая реакция используется для обнаружения следов катиона аммония в анализируемом образце? Напишите уравнение этой реакции.
14. В чем разница между реактивом Несслера и тетраiodомеркуратом калия?
15. Как можно обнаружить катионы калия и аммония при их совместном присутствии?
16. Какие существуют способы связывания и удаления иона аммония из раствора? Подтвердите ответ уравнениями химических реакций.
17. Напишите уравнения химических реакций, которые имеют место при разложении следующих солей: хлорид аммония, нитрат аммония, нитрит аммония, сульфат аммония.
18. Какую химическую реакцию можно использовать как для обнаружения, так и для отделения катиона лития? Напишите уравнение этой реакции. Укажите условия ее проведения.
19. Как можно обнаружить катионы натрия и лития при их совместном присутствии?
20. Напишите уравнения диссоциации в водных растворах следующих солей: $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$, $K_2[HgI_4]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $K[Sb(OH)_6]$.
21. Предложите ход анализа смеси катионов: а) Li^+ , NH_4^+ , Na^+ ; б) Li^+ , K^+ , Na^+ ; в) NH_4^+ , K^+ , Na^+ .
22. Какие химические реакции могут подтвердить подлинность лекарств, содержащих калий?
23. Какие химические реакции могут подтвердить подлинность лекарств, содержащих натрий?
24. Какие химические реакции могут подтвердить подлинность лекарств, содержащих аммоний?

3. АНАЛИЗ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К катионам второй аналитической группы относятся катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , которые образуют малорастворимые хлориды. Групповой реактив – это разбавленный раствор HCl .

При осаждении катионов этой группы соляной кислотой следует избегать использования большого избытка реактива, так как могут образоваться растворимые комплексные соединения $\text{H}[\text{AgCl}_2]$, $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$. В горячей воде растворимость хлорида свинца сильно увеличивается, в то время как растворимость AgCl и Hg_2Cl_2 практически остаётся неизменной. Это свойство хлоридов используется при отделении катиона Pb^{2+} от остальных катионов этой группы. Необходимо учитывать, что хлорид свинца частично растворяется и в холодной воде, поэтому ион Pb^{2+} невозможно полностью осадить групповым реактивом. Для катионов второй аналитической группы характерны реакции комплексобразования. Для ионов Hg_2^{2+} характерны и реакции диспропорционирования.

Большинство солей этих катионов нерастворимы в воде. Растворяются в воде только нитраты и ацетаты. Соединения серебра, ртути и свинца очень ядовиты и вызывают сильные отравления при попадании в организм. Однако некоторые соединения катионов второй аналитической группы применяют в медицине в качестве препаратов, обладающих бактерицидными или вяжущими свойствами.

3.2. ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

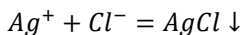
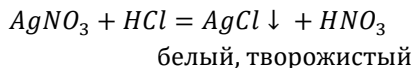
3.2.1. Реакции катионов второй аналитической группы с групповым реактивом – разбавленным раствором HCl

При действии разбавленной HCl на катионы II аналитической группы образуются белые малорастворимые хлориды AgCl , Hg_2Cl_2 ,

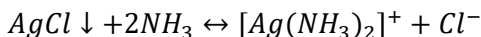
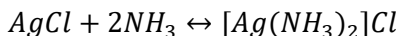
$PbCl_2$. Они нерастворимы в воде и разбавленных HNO_3 и H_2SO_4 , однако могут частично растворяться в избытке HCl с образованием комплексных хлоридных ионов.

3.2.1.1. Реакции катиона серебра (Ag^+)

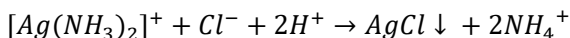
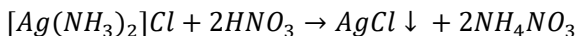
Растворимые хлориды (HCl , $NaCl$, KCl и т.д.) образуют с ионами серебра белый творожистый осадок хлорида серебра:



Хлорид серебра $AgCl$ растворим в избытке водного раствора аммиака с образованием комплексного соединения $[Ag(NH_3)_2]Cl$:



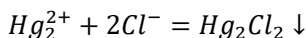
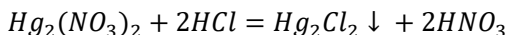
При добавлении к полученному раствору $[Ag(NH_3)_2]Cl$ азотной кислоты (до кислой реакции) снова образуется осадок $AgCl$ (белая муть):



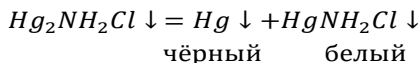
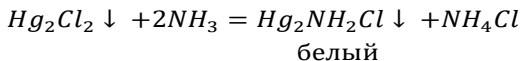
Хлорид серебра так же легко растворим в водных растворах $(NH_4)_2CO_3$ и KCN с образованием комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]Cl$ и $K[Ag(CN)_2]$, а также в растворе $Na_2S_2O_3$ с образованием $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

3.2.1.2. Реакции катиона ртути(II) (Hg^{2+})

Катионы Hg^{2+} при взаимодействии с хлорид-ионами Cl^- в растворах образуют белый осадок каломели Hg_2Cl_2 :

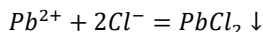
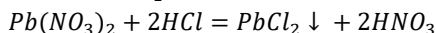


При прибавлении к осадку каломели раствора аммиака он темнеет вследствие выделения тонкодисперсной металлической ртути:



3.2.1.3. Реакции катиона свинца (Pb^{2+})

Катионы свинца образуют с хлорид-ионами (при $pH < 7$) белый осадок хлорида свинца $PbCl_2$:



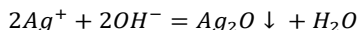
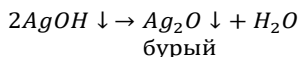
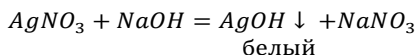
Хлорид свинца заметно растворим в воде, поэтому катионы Pb^{2+} осаждаются из растворов хлорид-ионами не полностью. Осадок хлорида свинца очень хорошо растворяется в горячей воде, а при охлаждении раствора из него снова выпадает хлорид свинца, но уже в форме игл. Из разбавленных щелочных растворов выпадает осадок гидроксида свинца; из концентрированных щелочных растворов осадок хлорида свинца не выпадает.

3.2.2. Реакции катионов второй аналитической группы со щелочами

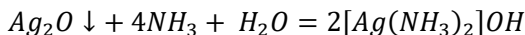
Катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} образуют с гидроксидами щелочных металлов осадки оксидов и гидроксидов.

3.2.2.1. Реакции катиона серебра (Ag^+)

При действии раствора щёлочи на катион серебра образуется белый осадок гидроксида серебра, который быстро разлагается с образованием оксида серебра бурого цвета.

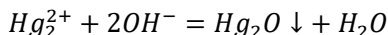
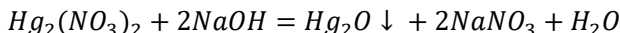


Осадок оксида серебра Ag_2O растворяется в азотной кислоте и в растворе аммиака:



3.2.2.2. Реакции катиона ртути(I) (Hg_2^{2+})

Щелочи (NaOH , KOH) выделяют из растворов, содержащих катионы Hg_2^{2+} , черный осадок оксида ртути(I) Hg_2O :

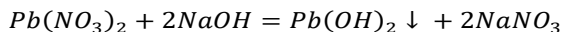


чёрный

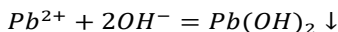
Осадок чёрного цвета Hg_2O растворяется в азотной и концентрированной уксусной кислотах, и нерастворим в растворе аммиака.

3.2.2.3. Реакции катиона свинца (Pb^{2+})

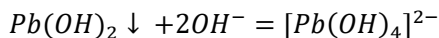
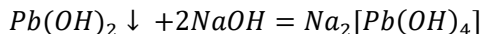
При действии раствора щёлочи катион свинца образует белый осадок гидроксида свинца, который проявляет амфотерные свойства.



белый



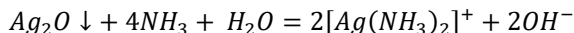
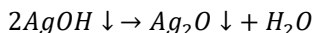
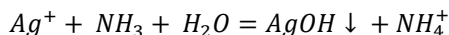
Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ нерастворим в растворе аммиака, но растворяется в избытке щёлочи, образуя гидроксокомплекс $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.



3.2.3. Реакции катионов второй аналитической группы с раствором аммиака

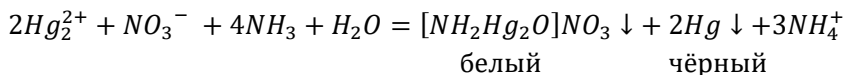
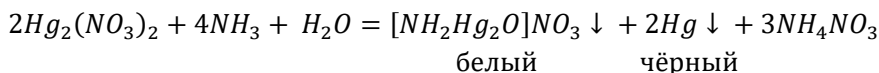
3.2.3.1. Реакции катиона серебра (Ag^+)

Водный раствор аммиака взаимодействует с солями серебра с образованием бурого осадка оксида серебра, который растворяется в избытке реактива.



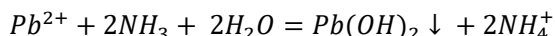
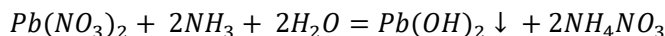
3.2.3.2. Реакции катиона ртути(I) (Hg_2^{2+})

Соли одновалентной ртути образуют с раствором аммиака чёрный осадок металлической ртути и белый осадок амидного комплекса $Hg(I)$:



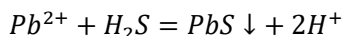
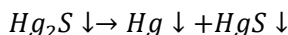
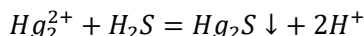
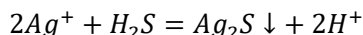
3.2.3.3. Реакции катиона свинца (Pb^{2+})

Соли свинца взаимодействуют с раствором аммиака, образуя белый осадок $Pb(OH)_2$, нерастворимый в избытке реактива.

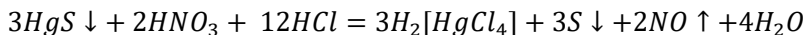
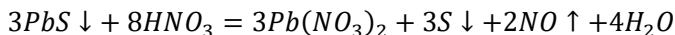


3.2.4. Реакции катионов второй аналитической группы с H_2S или $(NH_4)_2S$

Сероводород или сульфид аммония осаждают катионы II аналитической группы, образуя чёрные осадки:



Сульфиды серебра и свинца растворимы в азотной кислоте, а HgS – только в «царской водке».

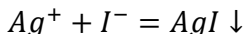
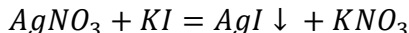


Поэтому не рекомендуют осаждать катионы второй аналитической группы сероводородом – H₂S – в азотнокислой среде.

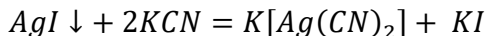
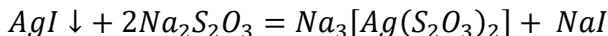
3.2.5. Реакции катионов второй аналитической группы с KI

3.2.5.1. Реакции катиона серебра (Ag⁺)

Йодид калия взаимодействует с солями серебра с образованием жёлтого осадка, нерастворимого в азотной кислоте, растворе карбоната аммония и растворе аммиака.

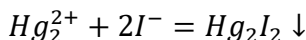


Осадок AgI легко растворяется в растворах тиосульфата натрия и цианида калия с образованием комплексных соединений:



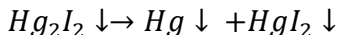
3.2.5.2. Реакции катиона ртути(II) (Hg₂²⁺):

Добавление раствора KI к раствору соли ртути(II) приводит к образованию зеленоватого осадка Hg₂I₂:



Осадок Hg₂I₂ легко распадается с образованием тонкодисперсной металлической ртути черного цвета и осадок HgI₂ красного цвета. Поэтому правильнее утверждать, что аналитическим эффектом

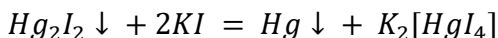
этой реакции является образование осадка грязно-зеленого цвета.



В избытке реактива осадок полностью чернеет, так как HgI_2 растворяется, с образованием тетраиодомеркурата(II) калия, и в пробирке остаётся лишь чёрный осадок металлической ртути.

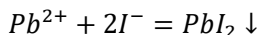
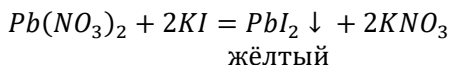


Представляем суммарную реакцию химического превращения осадка Hg_2I_2 :



3.2.5.3. Реакции катиона свинца (Pb^{2+})

Иодиды щелочных металлов (KI, NaI) осаждают соли свинца с образованием желтого осадка иодида свинца:



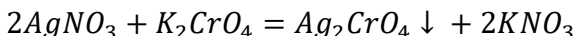
Осадок PbI_2 растворим при нагревании в воде и в избытке реактива, с образованием тетраиодоплюмбат(II)-ионов $[PbI_4]^{2-}$.



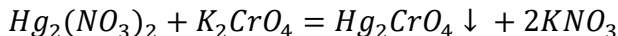
Осадок иодида свинца так же растворяется в HCl и в щелочах с образованием комплексных соединений $H_2[PbCl_4]$ и $Na_2[Pb(OH)_4]$.

3.2.6. Реакции катионов второй аналитической группы с K_2CrO_4

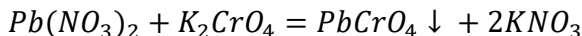
При взаимодействии катионов Ag^+ с хромат-ионами CrO_4^{2-} в нейтральной среде ($pH \sim 6,5 - 7,5$) выделяется осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:



Катионы Hg^{2+} образуют с хромат-ионами CrO_4^{2-} кирпично-красный осадок хромата ртути(I) Hg_2CrO_4 :



Катионы свинца образуют с хромат-ионами CrO_4^{2-} и дихромат-ионами $Cr_2O_7^{2-}$ в уксуснокислой среде желтый кристаллический осадок хромата свинца $PbCrO_4$:



Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водном аммиаке, но растворяется в щелочах с образованием комплексов $[Pb(OH)_4]^{2-}$.

Проведению этих реакций мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} и др.).

Катионы II аналитической группы можно так же осадить с помощью Na_2CO_3 и Na_2HPO_4 , которые образуют нерастворимые карбонаты и фосфаты.

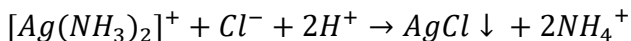
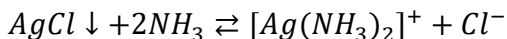
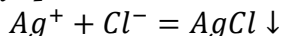
3.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

3.3.1. Аналитические реакции обнаружения катиона серебра (Ag^+)

Серебро и его производные являются веществами с аstringентным (сужающим поры), антисептическим и бактерицидным эффектом. Нитрат серебра используется в виде водного раствора и мази. При концентрации менее 1 % он способствует заживлению ран. При концентрации 1 % оказывает аstringентное действие, а при концентрациях свыше 10 % – едкий эффект. Протеинат Ag , представляющий собой коллоидный раствор серебра, является антисептическим средством и оказывает как бактериостатическое, так и бактерицидное действие.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы серебра: нитрат серебра ($AgNO_3$), сульфат серебра (Ag_2SO_4), цитрат серебра и др.

3.3.1.1. Реакция с разбавленным раствором соляной кислоты (*фармакопейная*)

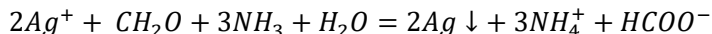
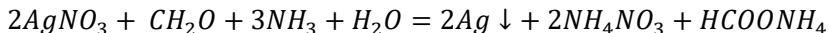


Выполнение реакции. К 4–5 каплям раствора нитрата серебра добавляют 3–4 капли разбавленного раствора соляной кислоты. Наблюдают образование белого творожистого осадка. Затем осторожно по каплям при перемешивании добавляют концентрированный раствор NH_3 до полного растворения осадка. К полученному раствору добавляют 3–4 капли концентрированного раствора азотной кислоты. Наблюдают образование белого осадка $AgCl$ (в виде белой мути).

Эту реакцию можно использовать в анализе не только для обнаружения катиона серебра, но и для его отделения от других катионов II аналитической группы.

3.3.1.2. Реакция с формальдегидом – CH_2O (реакция «серебряного зеркала») (*фармакопейная*)

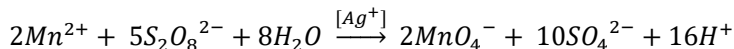
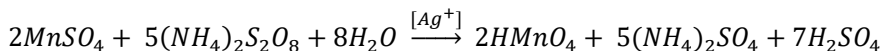
В присутствии в анализируемых растворах восстановителей, катионы Ag^+ восстанавливаются до металлического серебра, которое, осаждаясь на стенках чистой пробирки, образует тонкую блестящую пленку – «серебряное зеркало». В качестве восстановителя часто применяют разбавленный раствор формальдегида в аммиачной 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 $[Ag(NH_3)_2]^+$. Этот комплекс при взаимодействии с формальдегидом дает металлическое серебро. Реакцию можно описать схемой:



Выполнение реакции. В чистую, тщательно вымытую (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 , несколько капель разбавленного раствора формальдегида и слегка нагревают пробирку (избегать сильного нагревания!). Стенки пробирки покрываются тонкой блестящей зеркальной пленкой металлического серебра.

3.3.1.3. Каталитическая реакция

Катионы Ag^+ , катализируют реакцию окисления иона Mn^{2+} до MnO_4^- персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Раствор при этом окрашивается в малиновый цвет. В отсутствии ионов Ag^+ , а также при избытке Mn^{2+} , вместо MnO_4^- образуется бурый осадок $MnO(OH)_2$.



Выполнение реакции. В пробирку кладут небольшое количество твердого $(NH_4)_2S_2O_8$, приливают 5–6 мл раствора азотной (или серной) кислоты, 5–10 капель раствора $AgNO_3$ (как катализатор), содержимое пробирки нагревают до 60–70 °С. Затем вносят в пробирку на кончике стеклянной палочки очень небольшое количество исследуемого раствора, который при наличии в нем катиона Mn^{2+} окрашивает жидкость в пробирке в розово-малиновый цвет (окисление Mn^{2+} до MnO_4^-).

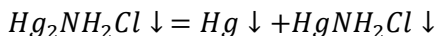
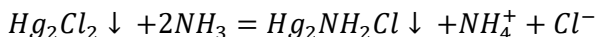
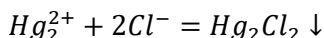
Эта реакция очень чувствительная и позволяет обнаруживать в анализируемом растворе следы катиона Ag^+ .

Данную каталитическую реакцию можно использовать и для обнаружения ионов Mn^{2+} в анализируемом растворе.

3.3.2. Аналитические реакции обнаружения катиона ртути(I) (Hg_2^{2+})

Все соли ртути являются ядовитыми, поэтому при обращении с ними необходима особая осторожность. Несмотря на их токсичность, многие из них находили применение в медицине. Каломель Hg_2Cl_2 широко применялась как слабительное, противомикробное и противовоспалительное средство. В настоящее время большинство неорганических соединений ртути постепенно заменяются в медицине органическими соединениями ртути, которые менее токсичны и меньше раздражают ткани. Органические антисептики на основе соединений ртути подходят для лечения слизистых оболочек. Они обладают не худшим терапевтическим эффектом, чем неорганические соединения.

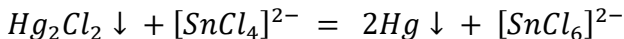
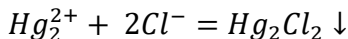
3.3.2.1. Реакция с разбавленным раствором соляной кислоты – HCl



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ прибавляют 2–3 капли разбавленного раствора соляной кислоты. Выпадает белый осадок каломели. Осадок разделяют на две части. К одной части прибавляют концентрированную азотную кислоту – осадок растворяется. К другой части прибавляют несколько капель раствора аммиака – осадок чернеет.

3.3.2.2. Реакция восстановления Hg_2^{2+} до металлической ртути хлоридом олова(II)

Катионы ртути 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):



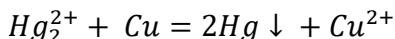
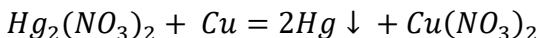
Мешают катионы ртути(II) Hg^{2+} , которые также восстанавливаются до металлической ртути.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 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.

Реакцию можно провести и капельным способом на полоске фильтровальной бумаге.

3.3.2.3. Реакция восстановления Hg_2^{2+} металлической медью

Катионы Hg_2^{2+} восстанавливаются металлической медью до металлической ртути, образуя с медью амальгаму меди:



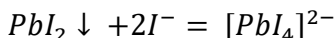
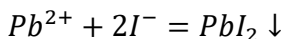
Мешают катионы ртути(II) Hg^{2+} , дающие такой же эффект. При нагревании ртуть улетучивается (отличие от аналогичной реакции с солями серебра).

Выполнение реакции. На очищенную (промытую раствором аммиака и затем дистиллированной водой или протертую наждаком) медную поверхность (например, на медную монету) наносят 1 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. Если медную монету полностью погрузить в раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, а затем после извлечения из раствора через некоторое время протереть мягкой тканью или сухой фильтровальной бумагой, то вся монета становится блестящей.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы свинца: оксид свинца(II)(PbO), ацетат свинца ((CH₃COO)₂Pb).

3.3.3.1. Реакция с йодидом калия – KI (фармакопейная)

Иодид калия образует с ионами свинца желтый осадок иодида свинца, растворимый в избытке реактива:

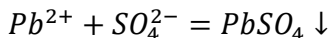
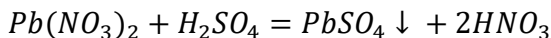


Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–5 капель раствора нитрата свинца Pb(NO₃)₂, прибавляют 3 капли раствора иодида калия KI. Выпадает желтый осадок иодида свинца. К смеси прибавляют несколько капель воды, подкисленной уксусной кислотой, и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остывать на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые чешуйчатые кристаллы иодида свинца (реакция «золотого дождя»).

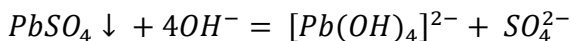
Эта характерная для Pb²⁺ реакция применяется для обнаружения ионов свинца только в отсутствии остальных катионов II аналитической группы.

3.3.3.2. Реакция с разбавленной серной кислотой – H₂SO₄

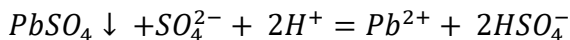
Катионы Pb²⁺ при взаимодействии в растворе с сульфат-ионами SO₄²⁻ образуют белый осадок сульфата свинца



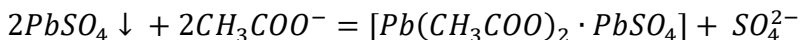
Осадок растворяется при нагревании в щелочах (в отличие от осадков сульфата кальция, стронция и бария):



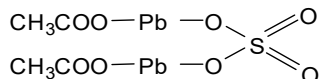
Растворяется также в концентрированной серной кислоте:



Растворяется в 30%-ном растворе ацетата аммония:



Структура образующегося комплексного соединения:



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

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $Pb(NO_3)_2$, прибавляют 3–4 капли разбавленного раствора серной кислоты. Выпадает белый осадок сульфата свинца. Осадок делят на две части, помещая их в две разные пробирки. К одной части прибавляют раствор щелочи, к другой – 30 %-ный раствор ацетата аммония. Осадок растворяется в обоих случаях.

3.4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

3.4.1. Предварительные испытания (дробный анализ)

а) Обнаружение иона серебра Ag^+ . В отдельной порции анализируемого раствора обнаруживают ион Ag^+ с помощью каталитической реакции окисления иона Mn^{2+} до MnO_4^- .

б) Обнаружение иона ртути Hg_2^{2+} . К 2 каплям исследуемого раствора прибавляют концентрированный раствор аммиака. В присутствии ионов ртути (I) образуется белый осадок, который через несколько минут чернеет (образуется металлическая ртуть). Ион серебра в этих условиях образует бесцветный растворимый комплекс $[Ag(NH_3)_2]OH$, а ион свинца белый осадок $Pb(OH)_2$.

в) Обнаружение иона свинца Pb^{2+} . В коническую пробирку наливают 3–4 капли исследуемого раствора, прибавляют избыток раствора щелочи, нагревают, и после охлаждения, центрифугируют. Осадок (Ag_2O , Hg_2O и возможно частично $Pb(OH)_2$) отбрасывают, а в центрифугате, в котором возможно наличие ионов $[Pb(OH)_4]^{2-}$, после подкисления обнаруживают ион Pb^{2+} реакциями с KI , H_2SO_4 или H_2S .

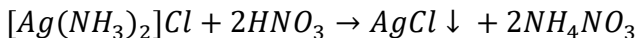
3.4.2. Систематический анализ

а) Осаждение хлоридов катионов II группы. В коническую пробирку помещают 10 – 15 капель исследуемого раствора, добавляют около 20 капель разбавленного раствора соляной кислоты ($c(HCl) = 2$ моль/л), перемешивают стеклянной палочкой, нагревают на водяной бане и сразу, не охлаждая, центрифугируют. После проверки полноты осаждения, осадок отделяют от центрифугата и исследуют отдельно. В центрифугате обнаруживают ион Pb^{2+} реакциями с H_2SO_4 или KI , поскольку $PbCl_2$ не осаждается полностью.

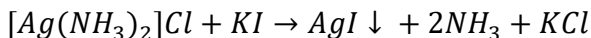
б) Отделение и обнаружение катиона Pb^{2+} . Полученный осадок (в котором возможно присутствие $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$) обрабатывают горячей водой, перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. Центрифугат осторожно переливают в чистую пробирку и к нему прибавляют несколько капель раствора KI . Образование жёлтого осадка доказывает наличие в анализируемом растворе ионов Pb^{2+} . Для полного отделения катионов свинца Pb^{2+} , осадок обрабатывают горячей водой несколько раз.

в) Отделение и обнаружение катиона Ag^+ . К осадку, полученному после полного отделения катиона Pb^{2+} , добавляют 5–10 капель концентрированного раствора аммиака, перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. В центрифугате обнаруживают катион Ag^+ с помощью следующих реакций:

- к 3–5 каплям центрифугата прибавляют концентрированную азотную кислоту до кислой реакции среды. Образование белой мути свидетельствует о наличии иона серебра Ag^+ .



- к 2–3 каплям центрифугата приливают раствор KI. Выпадение жёлтого осадка доказывает наличие катиона Ag^+ .



г) **Обнаружение катиона Hg_2^{2+} .** Если осадок хлоридов катионов II аналитической группы после обработки аммиаком не полностью растворяется и чернеет, то это подтверждает наличие ионов ртути(I) Hg_2^{2+} в анализируемом растворе.

Ниже приведена схема (Рис. 6) систематического хода анализа катионов II аналитической группы.

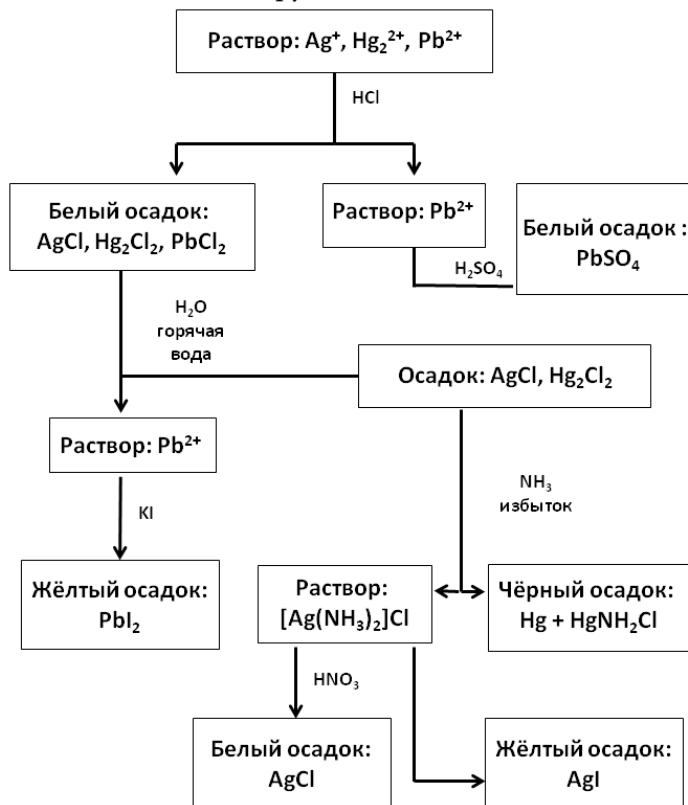


Рис. 6. Схема систематического хода анализа смеси катионов II аналитической группы

3.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Выполните общие и избирательные реакции катионов II аналитической группы со следующими реактивами: HCl , NaOH , NH_3 , H_2S , KI , K_2CrO_4 и Na_2HPO_4 . Наблюдаемые аналитические эффекты запишите в лабораторный журнал.

2. Выполните аналитические реакции обнаружения катионов II аналитической группы.

3. Выполните учебную задачу по анализу раствора, в котором содержится неизвестное количество катионов второй аналитической группы.

Таблица 2

**Продукты общих и избирательных реакций катионов
II аналитической группы**

Реак- тивы	Катионы		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl	$\text{AgCl} \downarrow$ белый осадок, раство- римый в избытке NH_3	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ белый осадок	$\text{PbCl}_2 \downarrow$ белый осадок, раство- римый в горячей воде
NaOH	$\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$ бурый осадок, рас- творимый в избытке NH_3	$\text{Hg}_2\text{O} \downarrow$ чёрный осадок, нерастворимый в избытке NH_3	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow$ белый осадок, нерас- творимый в избытке NH_3 , и растворимый в избытке щелочи
H_2S	$\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ чёрный осадок, рас- творимый в HNO_3	$\text{HgS} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$ чёрный осадок, растворимый в «царской водке»	$\text{PbS} \downarrow$ чёрный осадок, рас- творимый в избытке HNO_3
NH_3 (избы- ток)	$\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$ бурый осадок, рас- творимый в избытке NH_3	$\text{Hg} \downarrow$ чёрный осадок	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow$ белый осадок, нерас- творимый в избытке NH_3 , и растворимый в избытке щелочи
KI	$\text{AgI} \downarrow$ светло-жёлтый оса- док, растворимый в KCN и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$ зелёный осадок	$\text{PbI}_2 \downarrow$ жёлтый осадок, рас- творимый в KI
K_2CrO_4	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ карминово-красный осадок	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ ярко-красный осадок	$\text{PbCrO}_4 \downarrow$ жёлтый осадок

3.6. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 3

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

- 1) Общая характеристика катионов II аналитической группы.
- 2) Действие группового реактива на катионы второй аналитической группы.
- 3) Общие и избирательные реакции катионов II аналитической группы.
- 4) Реакции обнаружения катионов Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .
- 5) Фармакопейные реакции катионов II аналитической группы.
- 6) Анализ смеси катионов II аналитической группы.
- 7) Назовите лекарственные вещества, содержащие катионы II аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Напишите уравнения реакций катионов второй аналитической группы с групповым реактивом в молекулярной и ионной форме. Укажите особенности хлоридов серебра, одновалентной ртути и свинца.
2. Напишите уравнения реакций катионов второй аналитической группы с общими и избирательными реактивами. Укажите аналитические эффекты и особенности получаемых осадков.
3. Почему из всех общих реактивов в качестве группового реагента для катионов второй аналитической группы была выбрана именно соляная кислота?
4. Осадок, состоящий из AgCl , AgBr и AgI обработали концентрированным раствором аммиака. Какая из солей растворяется? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.
5. Назовите фармакопейные реакции катиона серебра. Подтвердите ответ уравнениями химических реакций. Укажите аналитические эффекты и условия протекания этих реакций.
6. Какие продукты образуются при растворении хлоридов серебра и ртути(I) в избытке раствора аммиака?
7. С помощью каких реактивов можно полностью осадить катионы свинца из раствора?

8. Как могут быть обнаружены катионы свинца и серебра при их совместном присутствии в анализируемом растворе? Подтвердите ответ уравнениями химических реакций.
9. Какие катионы II аналитической группы взаимодействуют с хроматом калия с образованием трудно растворимых соединений? Напишите формулы продуктов соответствующих реакций и укажите их цвет.
10. К анализируемому раствору, содержащему один катион из II аналитической группы, прилили раствор сульфата калия. В результате выпал осадок белого цвета, который отделили от раствора центрифугированием, промыли и разделили на три пробирки. В первую пробирку добавили серную кислоту. Во второй пробирке осадок обработали гидроксидом натрия, а в третью пробирку прилили ацетат аммония. В результате во всех трех пробирках осадок растворился. Какой катион был первоначально в анализируемом растворе? Напишите все перечисленные выше реакции в молекулярном и ионном виде.
11. С помощью каких реактивов можно доказать подлинность лекарственных препаратов содержащих серебро?
12. Напишите уравнения реакций растворения:
 - а) хромата свинца в гидроксиде натрия;
 - б) сульфата свинца в гидроксиде натрия;
 - в) сульфата свинца в ацетате натрия.
13. К раствору, содержащему катионы II аналитической группы, добавили избыток раствора NH_3 . Все ли катионы в этих условиях образуют осадки? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
14. К раствору, содержащему катионы II аналитической группы, прилили избыток щелочи. Какие катионы полностью выпали в осадок? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. АНАЛИЗ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К третьей аналитической группе относятся катионы щелочно-земельных металлов: бария, стронция и кальция (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}). Эти элементы входят во вторую группу периодической системы, они располагаются в первой половине больших периодов. Их химическая активность возрастает от кальция к барию. В этом же направлении изменяются и многие другие свойства, например растворимость солей, основные свойства гидроксидов и др.

Так как гидроксиды кальция, стронция и бария являются сильными основаниями, то их соли, образованные сильными кислотами, почти не подвергаются гидролизу и имеют в растворах почти нейтральную реакцию ($\text{pH} \approx 6$).

Катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} имеют законченные восьми электронные внешние слои. Их водные растворы бесцветны.

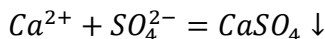
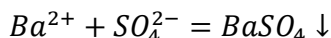
Разбавленная серная кислота – групповой реагент III аналитической группы катионов. Ион SO_4^{2-} с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} , образует малорастворимые в кислотах осадки, а с катионами других аналитических групп, кроме Pb^{2+} , Hg^{2+} и Hg_2^{2+} , осадка не даёт.

Поскольку произведение растворимости CaSO_4 равно $2,5 \cdot 10^{-5}$, то осаждение ионов Ca^{2+} разбавленной серной кислотой происходит не полностью. Чтобы «не потерять» катион Ca^{2+} при анализе, необходимо вести осаждение катионов третьей группы смесью серной кислоты с этанолом.

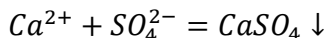
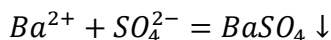
4.2. ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

4.2.1. Реакции катионов третьей аналитической группы с групповым реактивом – разбавленным раствором серной кислоты H_2SO_4

Для обнаружения катионов III аналитической группы применяют групповой реактив – разбавленную серную кислоту. При взаимодействии катионов III аналитической группы с сульфат-ионом в растворах образуются белые кристаллические осадки:



Наименьшую растворимость имеет сульфат бария. Благодаря высокой растворимости в воде сульфат кальция образует насыщенный раствор (гипсовая вода), который может служить реактивом на катионы стронция и бария.



Эти особенности сульфатов катионов третьей группы объясняются различием их констант растворимости:

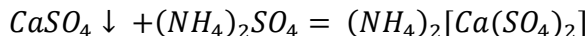
$$PP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$PP(SrSO_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$$

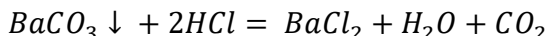
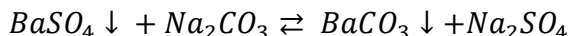
$$PP(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Наименьшую величину константы растворимости имеет сульфат бария, наибольшую – сульфат кальция.

Ввиду сравнительно большой растворимости $CaSO_4$ разбавленным раствором H_2SO_4 полностью осадить ион Ca^{2+} нельзя. Его осаждают в присутствии этилового спирта, который способствует значительному снижению растворимости $CaSO_4$. Сульфат кальция, в отличие от $BaSO_4$ и $SrSO_4$, растворим в насыщенном растворе сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ с образованием комплексной соли:



Осадки сульфатов катионов III группы нерастворимы в кислотах и щелочах, поэтому для получения в растворе свободных ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} сульфаты переводят в карбонаты («содовая вытяжка»), растворимые в кислотах. Например:



4.2.2. Реакции катионов третьей аналитической группы с общими и избирательными реактивами

Реактивы H_2SO_4 , $(NH_4)_2C_2O_4$, Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$, Na_2HPO_4 осаждают все катионы III аналитической группы. В Таблице 3 представлены продукты общих и избирательных реакций катионов III аналитической группы.

Схематично уравнения общих реакций катионов третьей группы Me^{2+} (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) можно представить следующим образом:

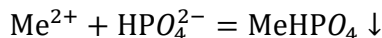
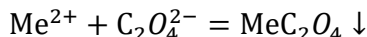
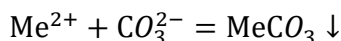
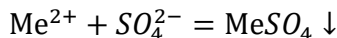


Таблица 3

**Продукты общих и избирательных реакций катионов
III аналитической группы**

Реактивы	Катионы, формулы продуктов реакций, их аналитические свойства		
	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
H ₂ SO ₄	BaSO ₄ ↓	SrSO ₄ ↓	CaSO ₄ ↓
	белые кристаллические осадки, нерастворимые в кислотах и щелочах; сульфат кальция частично растворим в воде и хорошо растворим в растворе (NH ₄) ₂ SO ₄		
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	BaC ₂ O ₄ ↓	SrC ₂ O ₄ ↓	CaC ₂ O ₄ ↓
	белые кристаллические осадки, нерастворимые в уксусной кислоте и растворимые в минеральных кислотах		
Na ₂ CO ₃ или (NH ₄) ₂ CO ₃	BaCO ₃ ↓	SrCO ₃ ↓	CaCO ₃ ↓
	белые аморфные осадки, растворимые в уксусной кислоте и минеральных кислотах		
Na ₂ HPO ₄	BaHPO ₄ ↓	SrHPO ₄ ↓	CaHPO ₄ ↓
	белые аморфные осадки, растворимые в уксусной кислоте и минеральных кислотах		

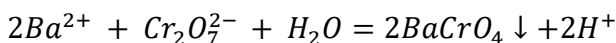
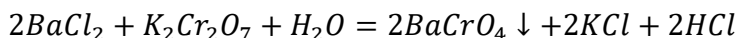
4.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

4.3.1. Аналитические реакции обнаружения катиона бария (Ba²⁺)

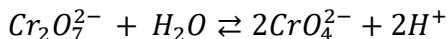
Все растворимые в воде или кислотах соединения бария являются токсичными. Однако, сульфат бария является нерастворимым и используется в качестве контрастного вещества для радиологического исследования пищеварительного тракта.

4.3.1.1. Реакция с дихроматом калия – K₂Cr₂O₇

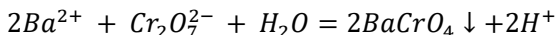
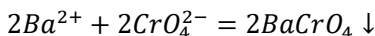
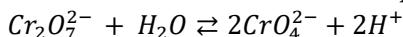
Дихромат калия взаимодействует с катионами Ba²⁺ с образованием желтого кристаллического осадка хромата бария BaCrO₄:



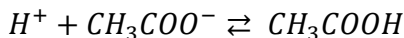
Образуется осадок BaCrO_4 , а не BaCr_2O_7 , как можно было ожидать. Это обусловлено тем, что в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ имеется небольшое количество ионов CrO_4^{2-} , образующихся в результате взаимодействия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с водой:



Концентрация CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы произведение растворимости BaCrO_4 оказалось превышенным раньше, чем достигается произведение растворимости BaCr_2O_7 . Другими словами в присутствии катионов Ba^{2+} образуется и выпадает в осадок менее растворимый в воде хромат BaCrO_4 , тогда как дихромат BaCr_2O_7 в осадок не выпадает вследствие его более высокой растворимости.



Осадок BaCrO_4 растворим в минеральных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте. По этой причине реакция может не доходить до конца (сильная кислота может образовываться в результате самой реакции). Можно, однако, добиться полного осаждения Ba^{2+} , если кроме $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавить к раствору и CH_3COONa . Ацетат-ионы CH_3COO^- , образующиеся при электролитической диссоциации ацетата натрия, связывают ионы водорода в малодиссоциированную (слабую) уксусную кислоту CH_3COOH , вследствие чего равновесие образования хромат-ионов из дихромат-ионов смещается вправо. При этом реакция практически идёт до конца и возрастает полнота осаждения хромата бария.



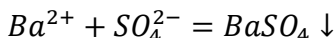
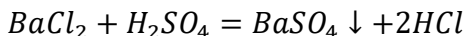
Проведению реакции мешают катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др., дающие осадки хроматов. Катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ осадков не дают и не мешают открытию катионов бария. Рассмотренная реакция применяется не только для обнаружения Ba^{2+} , но и для отделения его от Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Осадок BaCrO_4 образуется также при действии на растворы солей бария хроматом калия. Однако K_2CrO_4 даёт и с остальные катионами III аналитической группы жёлтые осадки CaCrO_4 и SrCrO_4 , отличающихся от BaCrO_4 большими значениями ПР и растворимостью в уксусной кислоте. Поэтому в присутствии Ca^{2+} и Sr^{2+} , для предупреждения образования CaCrO_4 и SrCrO_4 , реакцию проводят с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии CH_3COONa и CH_3COOH (ацетатная буферная смесь).

Выполнение реакции. В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли бария, прибавляют 3–4 капли раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 3–4 капли раствора ацетата натрия CH_3COONa . Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария. Изучают отношение осадка к действию CH_3COOH и HCl .

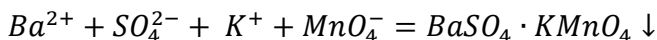
4.3.1.2. Реакция с разбавленной серной кислотой – H_2SO_4 (фармакопейная)

Катионы бария Ba^{2+} образуют с сульфат ионами белый кристаллический осадок сульфата бария BaSO_4 , нерастворимый в кислотах и щелочах:



Аналогичный аналитический эффект с сульфатами дают Sr^{2+} и Ca^{2+} , осадки которых тоже нерастворимы в кислотах и щелочах. В отличие от BaSO_4 сульфат кальция растворим в избытке $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, этим свойством можно воспользоваться для отделения BaSO_4 от CaSO_4 .

Реакция с серной кислотой позволяет обнаружить Ba^{2+} в присутствии Sr^{2+} и Ca^{2+} при добавлении к анализируемому раствору небольших количеств перманганата калия KMnO_4 . Обнаружение ионов бария в этом случае основано на способности сульфата бария образовывать с перманганатом калия смешанные (изоморфные) кристаллы фиолетового цвета вследствие близости параметров их кристаллических решеток:



Перманганат калия включается в кристаллическую решётку осадка сульфата бария и придаёт ему фиолетовую окраску. Окраска BaSO_4 не исчезает и после промывания осадка пероксидом водорода. В тех же условиях осадки CaSO_4 и SrSO_4 , после обработки H_2O_2 , не окрашены в фиолетовый цвет.

Выполнение реакции. 1–2 капли раствора соли бария помещают в коническую пробирку и добавляют одну каплю раствора перманганата калия до образования устойчивой фиолетовой окраски. Затем приливают 2–3 капли раствора H_2SO_4 , несколько капель 3% раствора H_2O_2 до обесцвечивания реакционной смеси и образовавшийся осадок отделяют от раствора на центрифуге. Наблюдают белый микрокристаллический осадок с фиолетовым оттенком. В отличие от Ba^{2+} ионы стронция смешанных кристаллов не образуют, и в результате реакции выделяется белый осадок сульфата стронция. Осадок CaSO_4 вследствие его значительной растворимости ($\text{ПР} = 2,5 \times 10^{-5}$) не образуется.

4.3.1.3. Реакция окрашивания пламени

Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в жёлто-зелёный цвет.

4.3.2. Аналитические реакции обнаружения катиона кальция (Ca^{2+})

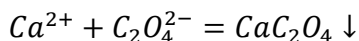
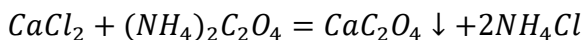
Кальций – это пятый по распространенности элемент в природе и наиболее распространенный катион в человеческом организме. В организме здорового взрослого человека примерно содержится от 1 до 1,3 кг кальция, при этом 99% его находится в виде гидроксиапатита в костях и зубах, а оставшиеся 1% присутствуют во внеклеточной жидкости. Биологическая активность кальция весьма высока. Он выполняет важную роль в поддержании здоровья костей и зубов, инициирует мышечное сокращение, является необходимым компонентом свертывающей системы крови и повышает рефлекторную возбудимость спинного мозга. Поскольку организм не способен самостоятельно синтезировать этот элемент, рацион, богатый кальцием, играет важную роль в поддержании

его нормального уровня в организме. Рекомендуемое суточное потребление кальция для взрослого человека составляет от 800 до 1000 мг. Соли кальция входят в состав многих лекарственных препаратов.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы кальция: хлорид кальция (CaCl_2) и глюконат кальция – являются регуляторами обмена кальция, обладают противоаллергическим, кровоостанавливающим действием; карбонат кальция (CaCO_3) – применяется внутрь как средство, адсорбирующее и нейтрализующее кислоты при повышенной кислотности желудочного сока; сульфат кальция (CaSO_4) – используют для получения гипсовых повязок в травматологии. Используют так же цитрат кальция, фосфат кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и другие соли.

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

Катионы Ca^{2+} образуют с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ белый кристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4 :



Реакцию проводят в слабокислой среде ($\text{pH} \sim 5 - 6$) в присутствии уксусной кислоты, в которой оксалат кальция не растворяется. В конце проведения реакции можно добавить аммиак.

Осадок CaC_2O_4 нерастворим в растворе аммиака, но растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

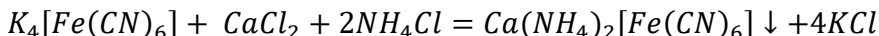
Реакции мешает присутствие катионов Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , дающих с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ аналогичные осадки.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли кальция в пробирке прибавляют 2–3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадает белый кристаллический осадок. Испытывают действие CH_3COOH и HCl на осадок.

Условия проведения реакции: а) реакцию лучше начать в уксуснокислой среде, а в конце добавить пару капель аммиака; б) раствор нагревают почти до кипения (нагревание способствует образованию осадка); в) ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} нужно из раствора предварительно удалить; г) в растворе не должно быть сильных окислителей ($KMnO_4$ и др.), которые могут окислить оксалат $C_2O_4^{2-}$ анион.

4.3.2.2. Реакция с гексацианоферратом(II) калия – $K_4[Fe(CN)_6]$

Катионы Ca^{2+} , в присутствии катионов аммония, образуют с гексацианоферратом(II) калия – $K_4[Fe(CN)_6]$ – при нагревании раствора до кипения, белый кристаллический осадок смешанного гексацианоферрата(II) аммония и кальция $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$:



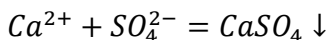
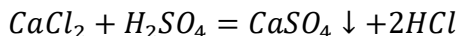
Осадок нерастворим в уксусной кислоте. Протеканию реакции мешают катионы Ba^{2+} и другие катионы, образующие осадки ферроцианидов.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 3–4 капли насыщенного водного раствора соли кальция, 5–6 капель аммиачного буферного раствора ($NH_3 + NH_4Cl$). Нагревают раствор до кипения и прибавляют 3 – 4 капли свежеприготовленного насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок.

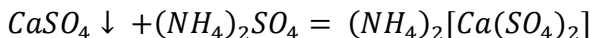
Осаждение происходит быстрее и полнее, если прибавить 2–3 капли этилового спирта.

4.3.2.3. Реакция с разбавленной серной кислотой – H_2SO_4

Разбавленный раствор серной кислоты частично осаждает катионы Ca^{2+} в виде белого осадка малорастворимого в воде сульфата кальция.

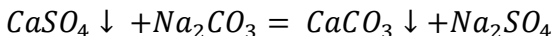


Для увеличения полноты осаждения к раствору прибавляют равный объем этанола – в водно-этанольной среде растворимость сульфата кальция уменьшается по сравнению с растворимостью в чистой воде. Осадок сульфата кальция нерастворим в кислотах и щелочах, но растворяется в насыщенном водном растворе сульфата аммония с образованием комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$:



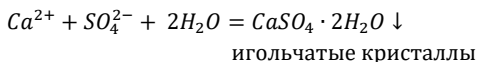
что позволяет отделить катионы Ca^{2+} от катионов Sr^{2+} и Ba^{2+} .

При нагревании с растворимыми карбонатами, например с раствором соды Na_2CO_3 , белый осадок сульфата кальция переходит в белый же осадок карбоната кальция:



Карбонат кальция растворим в уксусной кислоте, поэтому нагревание CaSO_4 с раствором соды с последующим растворением образующегося CaCO_3 используют для отделения катионов кальция (вместе с катионами стронция и бария) от других катионов и перевода их в раствор.

Чаще всего, в практике анализа, реакцию катионов Ca^{2+} с серной кислотой выполняют микрокристаллоскопическим способом. Из разбавленных растворов солей кальция получают характерные игольчатые кристаллы гипса – дигидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.



Выполнение реакции. 1 каплю раствора соли кальция наносят на предметное стекло, прибавляют 1 каплю разбавленного раствора серной кислоты и слегка упаривают до появления каёмки по краям капли. Под микроскопом наблюдают форму образовавшихся кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (иголки сросшиеся в пучки) (Рис. 7).



Рис. 7. Кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

4.3.2.4. Реакция окрашивания пламени (фармакопейная)

Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

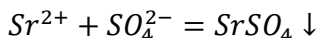
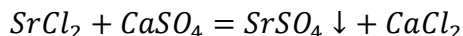
4.3.3. Аналитические реакции обнаружения катиона стронция (Sr^{2+})

Стронций обычно ассоциируется с высокой токсичностью и радиоактивностью. Однако это мнение весьма ошибочно, поскольку природный элемент практически не обладает этими свойствами и даже присутствует в тканях биологических организмов, выполняя важную биологическую роль и некоторые функции, связанные с кальцием. Радиоактивными являются только изотопы стронция, которые оказывают разрушительное воздействие на здоровье.

Соединения стронция применяются в медицинских целях. Например, они используются в лекарствах для лечения эпилепсии, нефрита и исправления деформаций у детей, проводимых ортопедии. Ренелат стронция применяется в лечении остеопороза, для снижения риска переломов позвоночника и бедра. Даже радиоактивный изотоп стронция используется в медицине. При соблюдении разрешенных доз его излучение может оказывать терапевтический эффект на язвы, опухоли кожи и слизистых оболочек. Радиоактивный изотоп стронция-90, испускающий бета-излучение, применяется в радиотерапии для контактного лечения кожных опухолей или опухолей глаза, а также в виде инъекций при метастатическом раке предстательной железы.

4.3.3.1. Реакция с гипсовой водой – насыщенный раствор CaSO_4

Насыщенный водный раствор сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовая вода) образует с солями стронция белый осадок (муть) SrSO_4 .



Произведение растворимости CaSO_4 ($\sim 10^{-5}$) значительно больше, чем произведение растворимости SrSO_4 ($\sim 10^{-7}$), поэтому, хотя

концентрация SO_4^{2-} в насыщенном растворе CaSO_4 очень мала, всё же достаточна для того чтобы произведение растворимости SrSO_4 было превзойдено и образовалось немного осадка сульфата стронция (белая муть). Нагревание раствора ускоряет образование мути.

Так как произведение растворимости BaSO_4 ($\sim 10^{-10}$) меньше произведения растворимости SrSO_4 , соли бария также образуют с гипсовой водой муть BaSO_4 , причём муть образуется сразу. Следовательно, реакция с CaSO_4 может применяться для обнаружения Sr^{2+} лишь после отделения Ba^{2+} .

Выполнение реакции. К 3–4 каплям раствора соли стронция в пробирке прибавляют 5–8 капель гипсовой воды. Пробирку нагревают на водяной бане. Через 3–5 минут наблюдают помутнение раствора.

4.3.3.2. Реакция окрашивания пламени

Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в характерный карминово-красный цвет.

4.4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов III аналитической группы, может быть с осадком и без осадка. Осадок может представлять собой сульфаты катионов III аналитической группы, которые не растворяются в кислотах. Ход анализа раствора, содержащего растворимые соли Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} (раствора без осадка) отличается от хода анализа таких систем с осадком.

4.4.1. Ход анализа раствора катионов III аналитической группы (раствор не содержит осадка)

а) Обнаружение и отделение иона Ba^{2+} . К 2–3 каплям исследуемого раствора в обычной пробирке прибавляют эквивалентное количество раствора CH_3COONa и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В присутствии Ba^{2+} образуется жёлтый осадок BaCrO_4 .

Если в растворе обнаружен ион Ba^{2+} , то его необходимо удалить. Для этого к 10–12 каплям анализируемого раствора в конической пробирке прибавляют раствор CH_3COONa (доводят pH до 4–5), раствор $K_2Cr_2O_7$ (эквивалентное количество) и нагревают 5–7 минут на водяной бане. Центрифугируют осадок и проверяют полноту осаждения. Если осаждение полное, то осадок $BaCrO_4$ отделяют от раствора (центрифугата) и отбрасывают, а центрифугат, в котором могут находиться ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} , исследуют отдельно.

б) Осаждение Sr^{2+} и Ca^{2+} . Прежде всего необходимо освободиться от избытка прибавленного при осаждении Ba^{2+} дихромата калия, который своей оранжево-жёлтой окраской затруднит в дальнейшем обнаружение Sr^{2+} . Для этого прибавляют к раствору до щелочной реакции ($pH \geq 10$) твёрдый Na_2CO_3 и нагревают содержимое пробирки несколько минут на водяной бане, после чего выпавший осадок $SrCO_3$ и $CaCO_3$ отделяют центрифугированием, промывают и исследуют отдельно.

в) Обнаружение и отделение иона Sr^{2+} . Осадок $SrCO_3$ и $CaCO_3$ растворяют в 5–7 каплях разбавленного раствора CH_3COOH и к 2–3 каплям полученного раствора прибавляют 3–4 капли насыщенного раствора $CaSO_4$ и нагревают на водяной бане. Появление через 5–6 минут белой мути указывает на присутствие Sr^{2+} . Если муть при действии гипсовой водой появляется сразу, это указывает на неполное отделение Ba^{2+} . В этом случае вопрос о присутствии Sr^{2+} остаётся нерешённым.

Если Sr^{2+} присутствует, то к 8 – 10 каплям раствора, полученного после растворения карбонатов (или первоначального раствора в случае отсутствия Ba^{2+}), прибавляют избыток раствора $(NH_4)_2SO_4$, несколько капель раствора NH_3 и нагревают 10–15 минут. При этом Sr^{2+} осаждается в виде $SrSO_4$, а Ca^{2+} в основном остаётся в растворе (образуется комплекс $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$). После центрифугирования и проверки полноты осаждения, осадок отбрасывают.

г) Обнаружение Ca^{2+} . После отделения $SrSO_4$, к центрифугату прибавляют 4–5 капель раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и нагревают. Белый осадок указывает на присутствие Ca^{2+} .

Ион Ca^{2+} можно также обнаружить:

- ✓ В растворе, полученном после удаления Ba^{2+} и растворения SrCO_3 и CaCO_3 ; для этого применяют реакцию с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которой не мешает присутствие Sr^{2+} .
- ✓ В первоначальном растворе, пользуясь микрокристаллоскопической реакцией с H_2SO_4 . Для этого в конической пробирке к 3 – 4 каплям анализируемого раствора прибавляют избыток раствора H_2SO_4 , центрифугируют осадок BaSO_4 , SrSO_4 и частично CaSO_4 и каплей центрифугата проводят микрокристаллоскопическую реакцию на Ca^{2+} с H_2SO_4 .

Ниже на Рис. 8 приведена схема систематического хода анализа смеси катионов III группы.

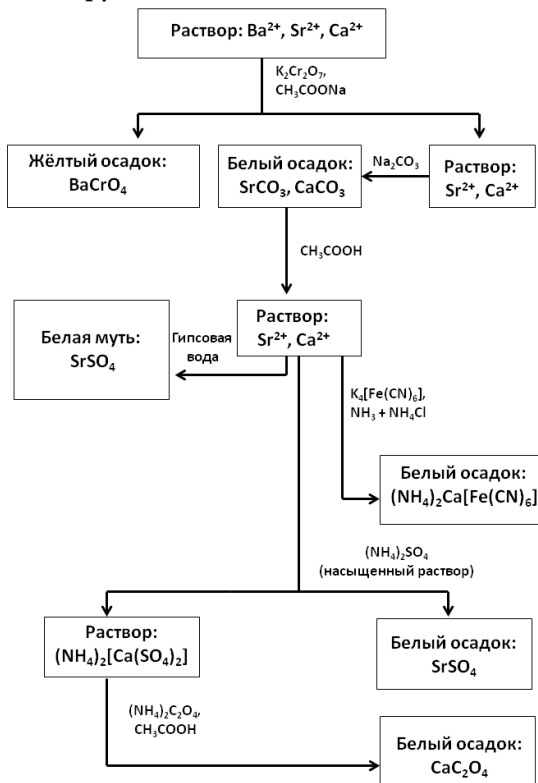
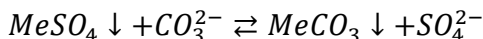


Рис. 8. Схема систематического хода анализа смеси катионов III аналитической группы

4.4.2. Ход анализа раствора катионов III аналитической группы (раствор содержит осадок)

К 2 – 3 каплям суспензии прибавляют эквивалентное количество соляной кислоты. Если осадок растворяется, то анализ выполняют, как описано в предыдущем разделе. Если же осадок не растворяется в HCl, то это означает, что анализируемая суспензия содержит нерастворимые в кислотах сульфаты катионов III аналитической группы.

Анализ сульфатов катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} . К 10–15 каплям анализируемой суспензии прибавляют серную кислоту, нагревают на водяной бане и центрифугируют. Осадок отделяют, промывают дистиллированной водой, добавляют к нему 10–15 капель насыщенного раствора Na_2CO_3 и, перемешивая стеклянной палочкой, нагревают на водяной бане 5–7 минут. Смесь центрифугируют, центрифугат отбрасывают, а осадок снова обрабатывают раствором Na_2CO_3 , нагревают и центрифугируют. Повторяют эту операцию 3–4 раза и в результате почти полностью нерастворимые сульфаты превращаются в нерастворимые карбонаты. Эта операция носит название «содовая вытяжка».



Осадок карбонатов промывают водой и растворяют в уксусной кислоте. Если часть осадка не растворилась (остаток сульфатов), его отделяют центрифугированием и отбрасывают, а центрифугат анализируют на присутствие Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} как описано в предыдущем разделе.

4.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Выполните общие реакции катионов III аналитической группы.
2. Выполните реакции обнаружения катионов III аналитической группы.
3. Выполните учебную задачу по анализу раствора, в котором содержатся катионы III аналитической группы.

4.6. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 4

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Общая характеристика катионов III аналитической группы
2. Общие и избирательные реакции катионов III аналитической группы.
3. Действие группового реактива на катионы третьей аналитической группы.
4. Реакции обнаружения катионов бария и кальция.
5. Фармакопейные реакции катионов III аналитической группы.
6. Анализ смеси катионов III аналитической группы.
7. Назовите лекарственные вещества, содержащие катионы III аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Напишите уравнения реакций катионов второй аналитической группы с разбавленной серной кислотой, оксалатом натрия (или аммония), карбонатом натрия, гидрофосфатом натрия. Укажите аналитические эффекты и особенности получаемых осадков.
2. Какой общий реактив катионов III аналитической группы был выбран в качестве группового реактива? Укажите преимущества и недостатки использования этого реактива.
3. В три пробирки налили анализируемые растворы содержащие катионы бария, кальция и стронция. В каждую пробирку добавили немного раствора разбавленной серной кислоты. В какой последовательности будут появляться осадки в исследуемых растворах?

4. Опишите реакции окрашивания пламени солями бария и кальция.
5. Напишите ионное уравнение реакции обнаружения катиона бария с дихроматом калия. Укажите условия ее выполнения и аналитический эффект.
6. Какая аналитическая реакция бария является фармакопейной? Как её можно провести в присутствии ионов кальция?
7. Как можно обнаружить в анализируемом растворе катион бария в присутствии катиона свинца?
8. С помощью какого реагента можно разделить в растворе ионы Ba^{2+} и Ca^{2+} ?
9. Объясните, почему реакция обнаружения катиона бария дихроматом калия осуществляется в присутствии ацетата натрия?
10. Как можно растворить осадок сульфата бария?
11. Гексацианоферрат (II) калия образует белые осадки со всеми катионами третьей группы. Какой из этих осадков растворяется в минеральных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте?
12. Напишите ионное уравнение реакции обнаружения катиона кальция с гексацианоферратом (II) калия. Укажите условия ее выполнения и аналитический эффект.
13. С помощью каких реактивов можно доказать подлинность лекарственных препаратов содержащих ионы кальция?
14. Напишите ионное уравнение реакции обнаружения катиона кальция с оксалатом аммония. Укажите условия ее выполнения и аналитический эффект.
15. Предложите ход анализа смеси катионов бария и кальция. Подтвердите ответ уравнениями химических реакций.
16. Как можно повысить чувствительность реакции обнаружения катиона кальция с серной кислотой?
17. Что собой представляет гипсовая вода?
18. Напишите уравнение реакции растворения сульфата кальция в сульфате аммония.

5. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов первых трёх аналитических групп, может представлять собой систему с осадком и без осадка. Осадок может содержать хлориды серебра, свинца и ртути (I) или сульфаты бария, стронция, свинца и кальция или то и другое вместе. Поэтому возможны два варианта хода анализа исследуемой системы.

5.1. ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I – III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (АНАЛИЗИРУЕМЫЙ РАСТВОР НЕ СОДЕРЖИТ ОСАДКА)

5.1.1. Предварительные испытания

а) **Обнаружение иона аммония NH_4^+ .** К 3–5 каплям анализируемого раствора прибавляют эквивалентное количество раствора щёлочи и нагревают на водяной бане. Выделение аммиака, который распознают по характерному запаху или по изменению окраски влажной индикаторной бумаги, указывает на присутствие в растворе иона NH_4^+ . Параллельно проводят реакцию обнаружения NH_4^+ с реактивом Несслера. Образование красно-бурого осадка подтверждает наличие в анализируемом растворе катиона аммония.

б) **Обнаружение II аналитической группы катионов.** К 2–3 каплям исследуемого раствора добавляет соляную кислоту. Образование белого осадка указывает на наличие в растворе катионов II аналитической группы. Если же осадок не образуется, делается вывод об отсутствии в растворе катионов Ag^+ и Hg_2^{2+} . В этом случае в анализированном растворе можно обнаружить катионы Pb^{2+} реакцией с KI.

в) **Обнаружение III аналитической группы катионов.** 2–3 капли анализируемого раствора обрабатывают разбавленной серной кислотой. Образование белого осадка указывает на наличие в растворе катионов III аналитической группы и Pb^{2+} . В случае если

осадок не образуется, делается вывод об отсутствии Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} , а вопрос о наличии Ca^{2+} решается в ходе систематического анализа.

г) **Обнаружение катиона Ag^+ .** В отдельной порции раствора обнаруживают ион Ag^+ с помощью каталитической реакции окисления Mn^{2+} в MnO_4^- .

д) **Обнаружение катиона Hg_2^{2+} .** К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют избыток концентрированного раствора аммиака. В присутствии Hg_2^{2+} образуется белый постепенно чернеющий осадок.

5.1.2. Систематический ход анализа смеси катионов I–III аналитических групп

а) **Отделение катионов II аналитической группы.** Если предварительные испытания показали наличие в анализируемом растворе катионов II аналитической группы, то к 10–15 каплям исходного раствора в конической пробирке добавляют небольшой избыток разбавленной соляной кислоты, центрифугируют и после проверки полноты осаждения, отделяют осадок от центрифугата. Затем анализируют их отдельно.

б) **Анализ хлоридов катионов II аналитической группы.** Осадок, полученный при действии HCl , может содержать: AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 . Его промывают дистиллированной водой и анализируют, как указано в разделе 3.4.2.

в) **Осаждение и отделение катионов III аналитической группы.** Центрифугат, полученный после отделения хлоридов катионов II аналитической группы, может содержать катионы I и III аналитических групп и частично катионы Pb^{2+} . К 10–15 каплям его добавляют небольшой избыток разбавленной серной кислоты, нагревают на водяной бане 5–7 минут и центрифугируют. После проверки полноты осаждения отделяют осадок (сульфаты катионов III группы и свинца) от раствора (катионы I группы и частично Ca^{2+}) и анализируют их отдельно.

г) **Отделение PbSO_4 и обнаружение Pb^{2+} .** Осадок сульфатов обрабатывают 30 %-ным раствором ацетата аммония, нагревают

5–7 минут на водяной бане, перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют, при этом часть ионов свинца переходит в раствор. Отделяют центрифугат от осадка и к нескольким каплям его добавляют азотную кислоту ($\text{pH} \approx 0,5$) и 2–3 капли раствора Na_2S , а на другую порцию центрифугата действуют раствором KI и CH_3COOH . Образование чёрного осадка PbS и, соответственно, жёлтого осадка PbI_2 , указывает на присутствие в центрифугате иона Pb^{2+} .

Осадок сульфатов катионов III группы и частично свинца обрабатывают ещё несколько раз раствором ацетата аммония до полного удаления PbSO_4 из осадка сульфатов (полноту удаления проверяют, добавляя раствор Na_2S в подкисленный центрифугат). Оставшийся осадок содержит только сульфаты катионов III аналитической группы.

д) Анализ сульфатов катионов III аналитической группы. Осадок сульфатов промывают дистиллированной водой и анализируют, как указано в разделе 4.4.2.

е) Анализ раствора, содержащего катионы I аналитической группы и частично Ca^{2+} . После осаждения катионов III аналитической группы и Pb^{2+} в виде сульфатов (смотри пункт **в**), получили центрифугат, который может содержать катионы I группы и частично Ca^{2+} . К 3–5 каплям этого раствора добавляют раствор аммиака до нейтральной среды и оксалат аммония. В присутствии Ca^{2+} образуется белый кристаллический осадок CaC_2O_4 . Подтверждают наличие в растворе Ca^{2+} также с помощью микрокристаллоскопической реакции с серной кислотой.

Если наличие Ca^{2+} доказано, то его удаляют из раствора, так как он мешает обнаружению катионов I аналитической группы. Для этого к 10–15 каплям раствора, полученного после осаждения сульфатов (смотри пункт **в**) добавляют некоторый избыток $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, центрифугируют осадок CaCO_3 , проверяют полноту осаждения и отделяют раствор (центрифугат) от осадка. Осадок отбрасывают, а раствор анализируют на присутствие катионов I аналитической группы как указано в разделе 2.3.

Ниже на Рис. 9 приведена схема хода анализа смеси катионов I–III аналитических групп.

5.2. ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I – III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (АНАЛИЗИРУЕМАЯ СИСТЕМА СОДЕРЖИТ ОСАДОК)

а) Обнаружение иона NH_4^+ . В отдельной порции анализируемой суспензии обнаруживают ион аммония реакцией со щёлочью или реактивом Несслера.

б) Осаждение катионов II и III аналитических групп. К 10–15 каплям анализируемого раствора добавляют по каплям разбавленную соляную кислоту и разбавленную серную кислоту до полного осаждения хлоридов и сульфатов II и III аналитических групп. Центрифугируют осадок, проверяют полноту осаждения и отделяют осадок от раствора (центрифугата). В осадке могут быть: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 и CaSO_4 , а в растворе – катионы I аналитической группы и частично Ca^{2+} . Осадок и раствор анализируют отдельно. Раствор анализируют как описано в разделе 5.1.2. е.

в) Отделение PbSO_4 и обнаружение Pb^{2+} . (смотри в разделе 5.1.2.г).

г) Отделение AgCl и обнаружение катионов Ag^+ и Hg_2^{2+} . Осадок хлоридов и сульфатов обрабатывают избытком концентрированного аммиака, при этом AgCl растворяется, и в растворе обнаруживают Ag^+ (смотри раздел 3.4.2.). Если осадок почернел, то это указывает на присутствие Hg_2^{2+} .

д) Анализ сульфатов катионов III аналитической группы. Если осадок после обработки аммиаком почернел (за счёт образования металлического ртути), то сначала добавляют азотную кислоту до исчезновения чёрной окраски (Hg растворяется), а затем анализируют белый осадок сульфатов катионов III аналитической группы как указано в разделе 4.4.2.

5.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Выполните контрольную практическую работу по анализу раствора, в котором содержатся катионы I, II и III аналитических групп.

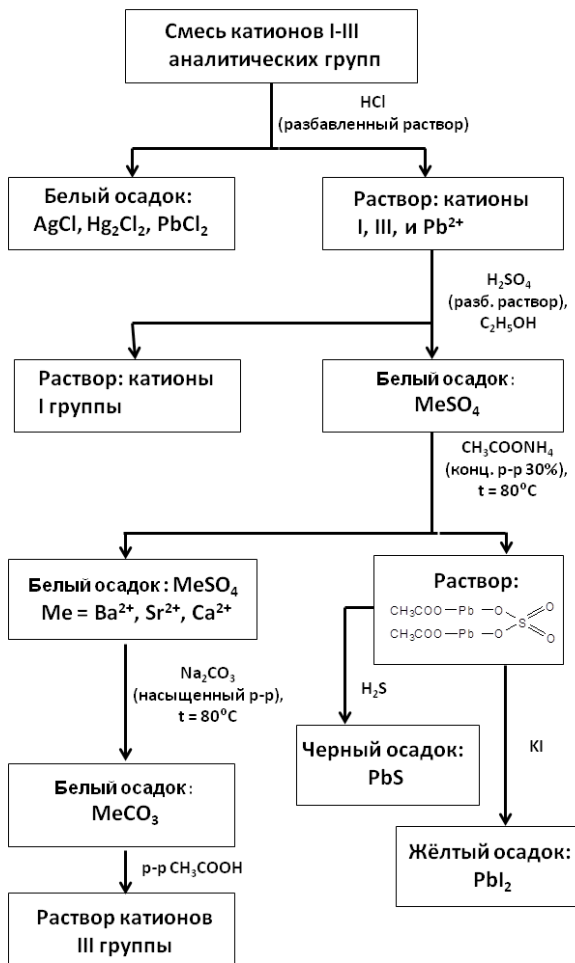


Рис. 9. Схема хода анализа смеси катионов I-III аналитических групп.

5.4. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 5

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Анализ смеси катионов I аналитической группы.
2. Анализ смеси катионов II аналитической группы.
3. Анализ смеси катионов III аналитической группы.
4. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп.

II. Упражнения и задачи:

1. Предложите ход анализа смеси катионов:
 - a) Pb^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , K^+
 - b) Ca^{2+} , Ag^+ , Na^+ , K^+
 - c) Pb^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+
 - d) Pb^{2+} , NH_4^+ , Na^+
 - e) Ba^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , K^+
 - f) Pb^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+
 - g) Pb^{2+} , Ca^{2+} , Li^+
 - h) Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+
2. В анализируемом растворе содержатся следующие катионы: Pb^{2+} , Ag^+ , Li^+ и Ba^{2+} . Укажите какие катионы образуют осадки при добавлении эквивалентного количества щелочи.
3. В анализируемом растворе содержатся следующие катионы: Pb^{2+} , Ag^+ , Li^+ и Ba^{2+} . Укажите какие катионы образуют осадки при добавлении избытка KOH .
4. Анализируемый раствор содержит катионы: Ag^+ , Li^+ и Ca^{2+} . Укажите какие катионы образуют осадки при добавлении избытка раствора NH_3 .
5. В анализируемом растворе содержатся следующие катионы: Ag^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ . Какие катионы можно обнаружить дробным анализом?
6. Анализируемый раствор содержит следующие катионы: Hg_2^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ . Укажите, какие из них могут быть обнаружены посредством дробного анализа.
7. Анализируемый раствор содержит катионы кальция, бария и свинца в равной концентрации: $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Pb}^{2+})$. При

добавлении к нему разбавленной серной кислоты образуются осадки: BaSO_4 ($\text{ПР} = 0,11 \cdot 10^{-9}$), CaSO_4 ($\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-5}$) и PbSO_4 ($\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-8}$). Определите в какой последовательности будут выпадать в осадок катионы.

8. При добавлении к анализируемому раствору $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образуется белый осадок, не растворимый в CH_3COOH при нагревании. Назовите катионы I-III групп, которые возможно присутствуют в анализируемом растворе.
9. При добавлении к анализируемому раствору K_2CrO_4 выпадает жёлтый осадок, а если добавить серную кислоту, то образуется белый осадок. Назовите катионы I-III групп, которые возможно присутствуют в анализируемом растворе.
10. При добавлении к анализируемому раствору H_2SO_4 образуется белый осадок. Назовите катионы I-III групп, которые возможно присутствуют в анализируемом растворе.

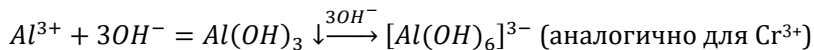
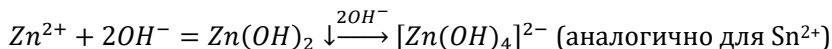
6. АНАЛИЗ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К четвёртой аналитической группе катионов относятся катионы алюминия, хрома(III), цинка, мышьяка(III), мышьяка(V), олова(II), олова(IV). Эти катионы имеют высокие заряды и небольшие ионные радиусы, поэтому они обладают сильным поляризующим действием, что обуславливает образование многих труднорастворимых соединений: гидроксидов, фосфатов, сульфидов и др. Ионы олова, мышьяка и хрома с незавершёнными электронными оболочками легко вступают в реакции окисления-восстановления, а так же комплексообразования (за исключением As^{III} и As^{V}), которые используются в систематическом ходе анализа для отделения и обнаружения катионов этой группы.

Большинство катионов IV аналитической группы (кроме As^{III} и As^{V}) образуют в щелочных растворах осадки гидроксидов, которые проявляют амфотерные свойства и растворяются в кислотах и щелочах.

Групповым реактивом на катионы этой группы является избыток щелочи (NaOH или KOH). При действии группового реагента вначале выпадают осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи растворяются с образованием гидроксокомплексов.



При проведении систематического анализа смеси катионов IV, V и VI групп, в сильнощелочных растворах, все катионы V и VI аналитических групп образуют осадки гидроксидов, а катионы IV аналитической группы, при этом оказываются в растворе в виде гидроксокомплексов вместе с AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} .

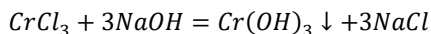
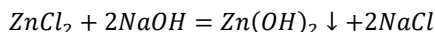
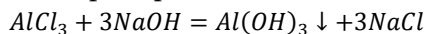
Некоторые соединения катионов IV аналитической группы применяются в медицине и фармации.

6.2. ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

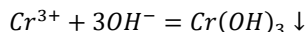
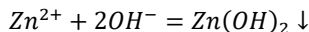
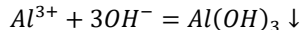
Катионы IV аналитической группы взаимодействуют со следующими общими и избирательными реактивами: щелочи, раствор NH_3 , H_2S , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 и др. (см. табл. 4).

6.2.1. Реакции с NaOH (или KOH)

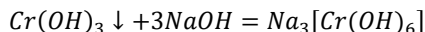
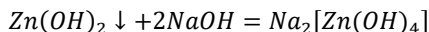
При действии небольших количеств растворов NaOH или KOH на растворы катионов IV аналитической группы образуются осадки гидроксидов. Например:



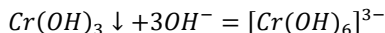
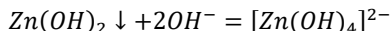
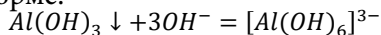
или в ионной форме:



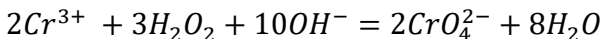
Гидроксиды катионов IV аналитической группы проявляют амфотерные свойства, они растворяются в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов:



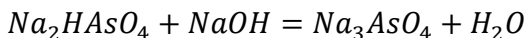
или в ионной форме:



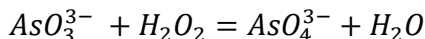
При отделении IV аналитической группы катионов от катионов V и VI групп применяется реакция с избытком раствора щелочи (концентрированный раствор NaOH, $\omega(\text{NaOH}) = 20\%$) в присутствии перекиси водорода (раствор с $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$). В этом случае окисляются катионы с переменной степенью окисления (табл. 4). Например:



Мышьяк (III) и мышьяк (V) практически не реагируют со щелочами, они находятся в растворе в виде арсенита (Na_3AsO_3) или гидроарсенита (Na_2HAsO_3) и арсената (Na_3AsO_4) или гидроарсената (Na_2HAsO_4). В сильнощелочной среде кислые соли превращаются в средние соли:



В присутствии пероксида водорода мышьяк (III) окисляется до мышьяка (V):



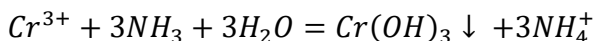
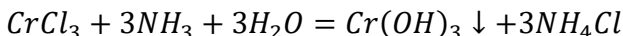
Выполнение реакций. В 7 пробирках берут по 2–3 капли растворов солей соответствующих катионов IV аналитической группы и прибавляют по 1–2 капли раствора NaOH (или KOH). Наблюдают выпадение осадков гидроксидов катионов IV аналитической группы. Не образуют осадки ионы мышьяка(III) и мышьяка(V). В каждую пробирку с осадком добавляют избыток реактива (NaOH или KOH) и наблюдают его растворение. Для Cr^{3+} процесс осаждения щёлочью повторяют и осадок испытывают на растворимость в избытке реактива в присутствии H_2O_2 . Наблюдают получение жёлтого раствора Na_2CrO_4 или K_2CrO_4 .

6.2.2. Реакции с избытком NH_3 (концентрированный раствор аммиака)

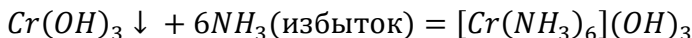
В зависимости от результата реакций с концентрированным раствором аммиака (избыток NH_3) IV аналитическая группа катионов разделяется на 2 подгруппы.

а) К первой подгруппе относятся катионы Zn^{2+} , Cr^{3+} , $As(III)$ $As(V)$. Все они в присутствии избытка аммиака оказываются в растворе в виде аммиачных комплексов или в виде анионов AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} .

- При добавлении небольшого (эквивалентного) количества раствора аммиака выпадает осадок гидроксида:

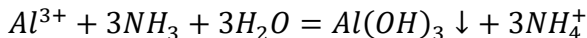
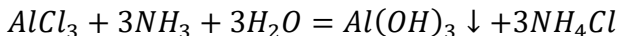


- При добавлении большого избытка раствора аммиака осадок растворяется:



Аналогично можно записать реакции для катиона Zn^{2+} (смотри таблицу 4).

б) Ко второй подгруппе относятся катионы Al^{3+} , Sn^{2+} и $Sn(IV)$, которые образуют с раствором NH_3 гидроксиды нерастворимые в избытке реактива (табл. 4).



Выполнение реакций. В 7 пробирках берут по 2–3 капли растворов солей соответствующих катионов IV аналитической группы и добавляют по 1–2 капли концентрированного раствора аммиака. Наблюдают выпадение осадков во всех случаях (исключение составляют пробирки с растворами $As(III)$ и $As(V)$). При добавлении избытка реактива наблюдают растворение гидроксидов хрома(III) и цинка(II).

Таблица 4
Продукты общих и избирательных реакций катионов IV аналитической группы

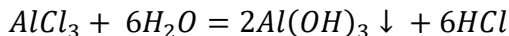
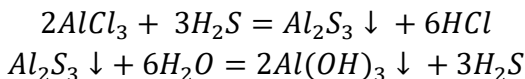
РЕАКТИВЫ	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	$As(III)$	$As(V)$	Sn^{2+}	$Sn(IV)$
NaOH (эквивалентное количество)	$Al(OH)_3 \downarrow$ белый осадок	$Cr(OH)_3 \downarrow$ грязно-зелёный осадок	$Zn(OH)_2 \downarrow$ белый осадок	Na_3AsO_3 бесцветный раствор	Na_3AsO_4 бесцветный раствор	$Sn(OH)_2 \downarrow$ белый осадок	$Sn(OH)_4 \downarrow$ белый осадок
NaOH (избыток)	$Na_3[Al(OH)_6]$ бесцветный раствор	$Na_3[Cr(OH)_6]$ светло-зелёный раствор	$Na_2[Zn(OH)_4]$ бесцветный раствор	Na_3AsO_3 бесцветный раствор	Na_3AsO_4 бесцветный раствор	$Na_2[Sn(OH)_4]$ бесцветный раствор	$Na_2[Sn(OH)_6]$ бесцветный раствор
NaOH (избыток) + H_2O_2	$Na_3[Al(OH)_6]$ бесцветный раствор	Na_2CrO_4 жёлтый раствор	$Na_2[Zn(OH)_4]$ бесцветный раствор	Na_3AsO_4 бесцветный раствор	Na_3AsO_4 бесцветный раствор	$Na_2[Sn(OH)_4]$ бесцветный раствор	$Na_2[Sn(OH)_6]$ бесцветный раствор
NH_3 (избыток)	$Al(OH)_3 \downarrow$ белый осадок	$[Cr(NH_3)_6](OH)_3$ жёлтый раствор	$[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ бесцветный раствор	$(NH_4)_3AsO_3$ бесцветный раствор	$(NH_4)_3AsO_4$ бесцветный раствор	$Sn(OH)_2 \downarrow$ белый осадок	$Sn(OH)_4 \downarrow$ белый осадок
NH_3 (избыток) + H_2O_2	$Al(OH)_3 \downarrow$ белый осадок	$(NH_4)_2CrO_4$ жёлтый раствор	$[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ бесцветный раствор	$(NH_4)_3AsO_4$ бесцветный раствор	$(NH_4)_3AsO_4$ бесцветный раствор	$Sn(OH)_2 \downarrow$ белый осадок	$Sn(OH)_4 \downarrow$ белый осадок
H_2S $(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3 \downarrow$ белый осадок	$Cr(OH)_3 \downarrow$ грязно-зелёный осадок	$ZnS \downarrow$ белый осадок	$As_2S_3 \downarrow$ жёлтый осадок	$As_2S_3 \downarrow$ жёлтый осадок	$SnS \downarrow$ бурый осадок	$SnS_2 \downarrow$ жёлтый осадок
Na_2CO_3	$Al(OH)_3 \downarrow$ белый осадок	$Cr(OH)_3 \downarrow$ грязно-зелёный осадок	$(ZnOH)_2CO_3 \downarrow$ белый осадок	Na_3AsO_3 бесцветный раствор	Na_3AsO_4 бесцветный раствор	$Sn(OH)_2 \downarrow$ белый осадок	$Sn(OH)_4 \downarrow$ белый осадок
Na_2HPO_4	$AlPO_4 \downarrow$ белый осадок	$CrPO_4 \downarrow$ зелёный осадок	$Zn_3(PO_4)_2 \downarrow$ белый осадок	Na_3AsO_3 бесцветный раствор	Na_3AsO_4 бесцветный раствор	$Sn(OH)_2 \downarrow$ белый осадок	$Sn(OH)_4 \downarrow$ белый осадок

6.2.3. Реакции с сероводородом H_2S (или сульфидом аммония)

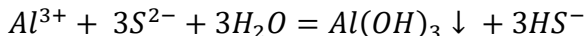
Все катионы IV аналитической группы образуют осадки при взаимодействии с $(NH_4)_2S$ или с H_2S , только одни образуют нерастворимые гидроксиды (Al^{3+} и Cr^{3+}), а другие осадки сульфидов (табл. 4).

Примеры уравнений реакций:

а) Реакции катиона Al^{3+} с H_2S :

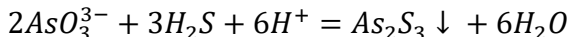
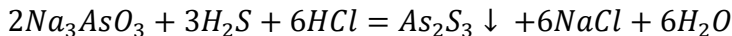


б) Реакции катиона Al^{3+} с $(NH_4)_2S$:



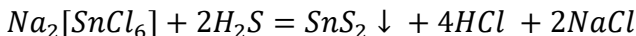
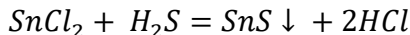
Аналогичным образом реагируют катионы Cr^{3+} с H_2S и $(NH_4)_2S$.

в) Реакции катиона $As(III)$ с H_2S :

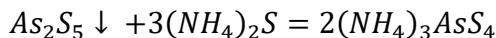
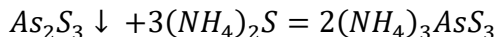
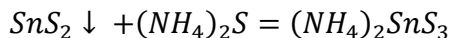


Аналогичным образом можно записать реакцию $As(V)$ с H_2S .

г) Реакции катионов Sn^{2+} и $Sn(IV)$ с H_2S :



Сульфиды олова(IV), мышьяка(III) и мышьяка(V), в отличие от сульфидов цинка и олова(II), растворяются в избытке $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием тиосолей:

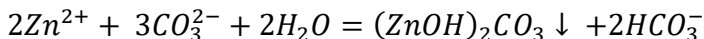
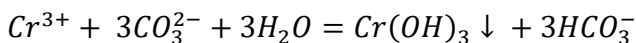


Выполнение реакций. Берут в 7 пробирках по 4–5 капель растворов солей катионов IV аналитической группы, подкисляют раствором HCl и добавляют несколько капель раствора сульфида аммония. Наблюдают образование осадков сульфидов или гидроксидов катионов IV аналитической группы. Испытывают растворимость полученных осадков в избытке сульфида аммония.

6.2.4. Реакции с карбонатом натрия – Na_2CO_3

Карбонат натрия осаждает большинство катионов IV аналитической группы (за исключением катионов As(III) и As(V)) в виде гидроксидов или основных солей (см. табл. 4).

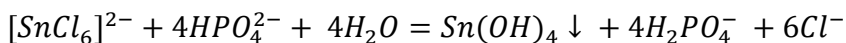
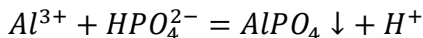
Примеры уравнений реакций:



6.2.5. Реакции с гидрофосфатом натрия – Na_2HPO_4

Гидрофосфат натрия осаждает катионы IV аналитической группы в виде фосфатов или гидрофосфатов. As(III) и As(V) не образуют осадки с Na_2HPO_4 , а Sn(IV) образует белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (табл. 4).

Примеры уравнений реакций:



6.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

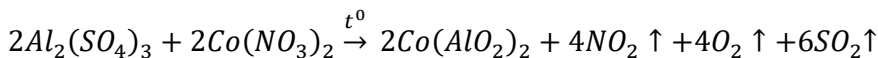
6.3.1. Аналитические реакции обнаружения катиона алюминия (Al^{3+})

Соединения алюминия входят в состав некоторых лекарств, которые обладают абсорбирующим, обволакивающим и обезболивающим действием. В медицине используется гидроксид алюминия, который применяется для лечения язв желудка и почечных заболеваний. Антациды содержат около 300–600 мг гидроксида алюминия на таблетку, капсулу или 5 мл раствора. Соли алюминия в определенных дозах оказывают положительное влияние на иммунитет человека и его восприимчивость к различным инфекционным и вирусным заболеваниям. Некоторые вакцины содержат соединения алюминия, которые повышают их эффективность. Алюмокалиевые квасцы в виде раствора применяют наружно, как антисептическое средство, в виде карандашей – как кровоостанавливающее средство. Соли алюминия используются в косметической промышленности для производства антиперспирантов. Они блокируют потовые железы и снижают количество пота на поверхности кожи.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы алюминия: гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), гидратированный алюмосиликат, ацетат тартрата алюминия, алюмокалиевые квасцы ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и другие.

6.3.1.1. Реакция с нитратом кобальта (II) – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (фармакопейная)

Разбавленный раствор нитрата кобальта даёт с катионом Al^{3+} алюминат кобальта $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, имеющий синий цвет, называемый «тенаровой синью»:

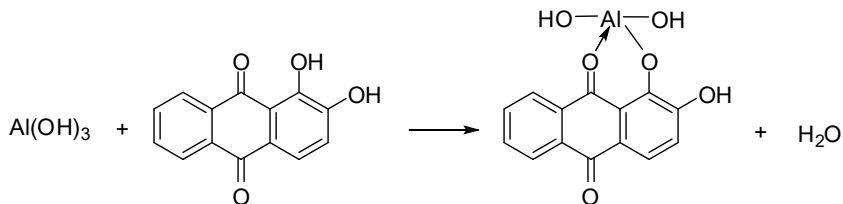
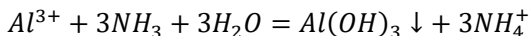


Катионы Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} мешают проведению этой реакции.

Выполнение реакции. Берут полоску фильтровальной бумаги, смачивают её раствором соли алюминия и разбавленным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, высушивают и сжигают. При наличии катиона алюминия пепел сгоревшей бумаги по краям имеет синюю окраску.

6.3.1.2. Реакция с ализарином

Ализарин и некоторые его производные образуют в аммиачной среде с катионом Al^{3+} трудно растворимое соединение ярко-красного цвета, называемое «алюминиевым лаком». Так, $\text{Al}(\text{OH})_3$ с ализарином (с натриевой солью 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфокислоты) образует внутрикомплексную соль красного цвета, нерастворимую в уксусной кислоте.



Ионы Bi^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} мешают этой реакции, так как тоже образуют окрашенные осадки.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли алюминия прибавляют 2–3 капли ализарина и раствор NH_3 до щелочной реакции. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане и обрабатывают разбавленным раствором CH_3COOH . В присутствии Al^{3+} наблюдают изменение окраски раствора из фиолетовой в розово-красную или выпадение красного осадка.

Подобные окрашенные лаки дают с ализарином и другие катионы (например, Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} и др.) и, следовательно, их присутствие мешает обнаружению катиона Al^{3+} таким способом. Можно устранить мешающее влияние на эту реакцию других катионов, если выполнить её капельным методом с применением $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, с которым мешающие реакции катионы дают малорастворимые гексацианоферраты(II) и остаются, таким образом, в центре пятна.

Ионы же Al^{3+} , не осаждаемые $K_4[Fe(CN)_6]$ диффундируют на периферию пятна, где могут быть обнаружены действием ализарина в присутствии NH_3 .

Техника выполнения капельной реакции обнаружения Al^{3+} с ализарином в присутствии других катионов

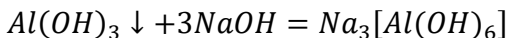
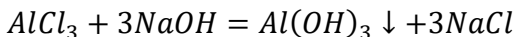
На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В центре влажного пятна помещают каплю исследуемого раствора. Для этого прикасаются к бумаге кончиком капилляра, в котором капиллярными силами удерживается немного исследуемого раствора, и держат капилляр так несколько секунд. Все мешающие реакции катионы образуют в центре пятна осадок гексацианоферратов(II). Чтобы вымыть из него адсорбированные Al^{3+} -ионы, необходимо таким же путём нанести на осадок каплю воды.

Обрабатывают пятно газообразным аммиаком, для чего помещают бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака.

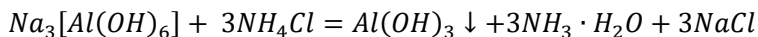
Пятно по периферии обводят капилляром с раствором ализарина и снова обрабатывают газообразным аммиаком. В присутствии Al^{3+} появляется розовое кольцо на фиолетовом фоне (окраска ализарина в щелочной среде). Если бумагу осторожно высушить, держа высоко над пламенем горелки, то аммиак улетучится, и фиолетовая окраска ализарина перейдёт в жёлтую, не мешающую наблюдению окраски «алюминиевого лака».

6.3.1.3. Реакция с избытком щелочи и кристаллическим хлоридом аммония ($NaOH + NH_4Cl$)

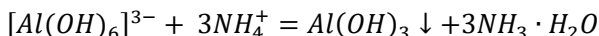
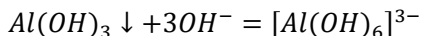
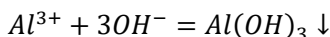
Действие щелочи ($NaOH$ или KOH) на раствор соли алюминия приводит к образованию белого осадка $Al(OH)_3$, который растворяется в избытке реактива с образованием гидроксокомплекса $Na_3[Al(OH)_6]$.



Кипячение полученного раствора с твёрдым NH_4Cl приводит к образованию белых хлопьев $\text{Al}(\text{OH})_3$.



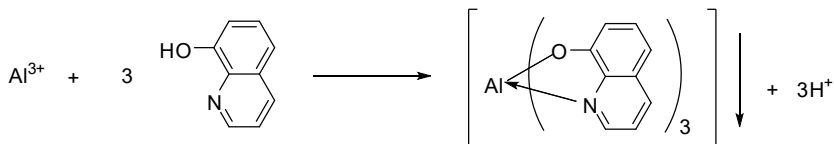
- в ионной форме:



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли алюминия добавляют раствор щелочи до полного растворения выпавшего осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. К полученному раствору $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ добавляют кристаллический NH_4Cl и нагревают на водяной бане. Наблюдают образование белых хлопьев $\text{Al}(\text{OH})_3$.

6.3.1.4. Реакция с 8-оксихинолином

Соли алюминия образуют с 8-оксихинолином, в присутствии ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 5$), зеленовато-жёлтый кристаллический осадок оксихинолината алюминия, растворимого в минеральных кислотах. Оксихинолинат алюминия мало растворим в воде, но хорошо экстрагируется органическими растворителями (тетрахлорметан, спирты, хлороформ).



8-оксихинолин образует осадок такого же цвета и с катионами Zn^{2+} , Mg^{2+} .

Выполнение реакций. К 4–5 каплям раствора соли алюминия прибавляют ацетатный буферный раствор до pH 5–6, затем добавляют 4–5 капель 1% раствора 8-оксихинолина в хлороформе. Через 1–2 мин органическая фаза окрашивается в присутствии алюминия в желтый цвет.

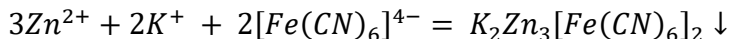
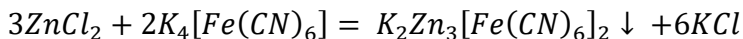
6.3.2. Аналитические реакции обнаружения катиона цинка (Zn^{2+})

Цинк является неотъемлемым элементом, который организм не может производить самостоятельно. Дефицит цинка может привести к замедлению роста, потере аппетита и проблемам с репродуктивной функцией. Он играет важную роль в поддержании иммунной системы и является необходимым питательным веществом для нормального функционирования щитовидной железы, репродуктивной системы, формирования костной ткани и большинства метаболических процессов в организме. Препараты цинка также применяются в медицине как антисептик, особенно в офтальмологии и стоматологии. Сульфат цинка обладает слабыми антисептическими свойствами (1–2 %), а также обладает сужающим и каустическим эффектом при высоких концентрациях. Хлорид цинка является коррозионным, сужающим и каутеризирующим средством, и применяется в стоматологии. Оксид цинка ZnO входит в состав мазей, паст, используемых для лечения кожных заболеваний.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы цинка: оксид цинка (ZnO), хлорид цинка ($ZnCl_2$), сульфат цинка ($ZnSO_4$), цитрат цинка и другие.

6.3.2.1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия – $K_4[Fe(CN)_6]$ (фармакопейная)

Гексацианоферрат(II) калия реагирует с солями цинка с образованием белого осадка гексацианоферрата(II) цинка и калия, растворимого в щелочах и нерастворимого в разбавленной соляной кислоте:



Эта реакция позволяет отличить катион Zn^{2+} от катионов Al^{3+} и Cr^{3+} , которые с $K_4[Fe(CN)_6]$ осадка не образуют.

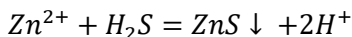
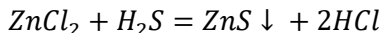
Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли цинка прибавляют 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и нагревают на водяной

бане. Полученный осадок испытывают на растворимость в кислотах и щелочах.

Условия выполнения реакции. а) $\text{pH} \leq 7$; б) прибавление небольшого количества реактива (в избытке реактива образуется более растворимый осадок $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$); в) отсутствие катионов, которые осаждаются этим реактивом (Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.); г) отсутствие окислителей, которые окисляют $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

6.3.2.2. Реакция с сероводородом – H_2S (Na_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) (фармакопейная)

H_2S или соли этой кислоты образуют с катионом Zn^{2+} белый осадок, нерастворимый в CH_3COOH и растворимый в соляной кислоте:

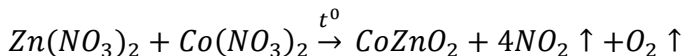


Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли цинка прибавляют несколько капель формиатной буферной смеси ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$) и 1–2 капли сероводородной воды (или раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$). Наблюдают выпадение белого осадка.

Условия выполнения реакции: а) $\text{pH} = 2$ (присутствие формиатного буфера). При этом значении pH можно обнаружить Zn^{2+} в присутствии Al^{3+} , Cr^{3+} и других катионов; б) отсутствие Fe^{3+} и других окислителей, например, HNO_3 , H_2O_2 , MnO_4^- и т. д., которые могут окислить H_2S до свободной серы, которая выпадает в виде светло-желтого осадка.

6.3.2.3. Реакция с нитратом кобальта (II) – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Разбавленный раствор нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ образует с катионом Zn^{2+} цинкат кобальта CoZnO_2 зеленого цвета, называемый «ринмановой зеленью»:



Выполнение реакции. Смачивают небольшую полоску фильтровальной бумаги раствором соли цинка и разбавленным рас-

твором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, высушивают и сжигают. Зола оказывается окрашенной в зелёный цвет вследствие образования цинката кобальта, «ринмановой зелени», CoZnO_2 .

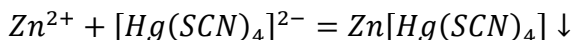
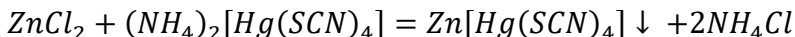
Катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} мешают проведению этой реакции.

6.3.2.4. Микрорископическая реакция

с тетрароданомеркуратом аммония –

$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (или смесью HgCl_2 и NH_4SCN)

Тетрароданомеркурат (II) аммония образует с солями цинка белый кристаллический осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, кристаллы которого имеют крестообразную или треугольную форму.



Выполнение реакции. 1 каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло, подкисляют уксусной кислотой CH_3COOH , прибавляют 1 каплю раствора тетрароданомеркурата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Полученные кристаллы тетрароданомеркурата цинка $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ рассматривают под микроскопом. Кристаллы из нейтральных или щелочных растворов имеют крестообразный вид, а из подкисленных – вид треугольников или клиньев (Рис. 10). Если анализируемые растворы очень разбавлены, то каплю такого раствора выпаривают на предметном стекле, а сухой остаток обрабатывают каплей реактива.

Наличие катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и других мешает открытию ионов Zn^{2+} , а в присутствии катионов Co^{2+} осадок окрашивается в синий цвет. Ионы Al^{3+} и Cr^{3+} не мешают проведению этой реакции.



Рис. 10. Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

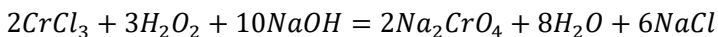
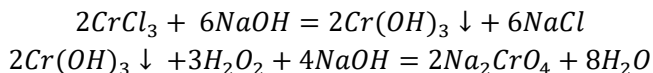
6.3.3. Аналитические реакции обнаружения катиона хрома (Cr^{3+})

Хром является важным элементом, необходимым для нормального функционирования организма и поддержания здоровья. Он играет роль в обмене углеводов, жиров и белков. Хром также является ключевым компонентом фактора глюкозотолерантности. Совместно с инсулином он способствует поступлению глюкозы в клетки. Растворы солей хрома (III) обладают характерным тёмно-зеленым или фиолетовым цветом. Это свойство используется при предварительном исследовании анализируемого раствора на возможное присутствие иона Cr^{3+} .

Примеры лекарственных препаратов, содержащих ионы хрома(III): пиколинат хрома, гистидинат хрома и другие.

6.3.3.1. Реакция окисления ионов Cr^{3+} до надхромовой кислоты – H_2CrO_6

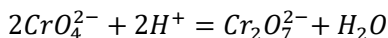
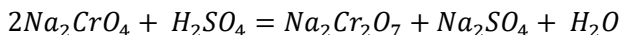
В щелочной среде ионы Cr^{3+} окисляются пероксидом водорода до хромат-аниона CrO_4^{2-} жёлтого цвета:



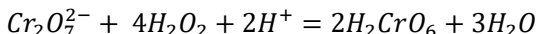
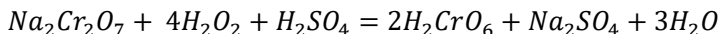
в ионном виде:



При добавлении кислоты хромат-анион (жёлтый раствор) переходит в дихромат-анион (оранжевый раствор):



При обработке пероксидом водорода в сернокислой среде дихромат-анион окисляется до надхромовой кислоты H_2CrO_6 синего цвета:



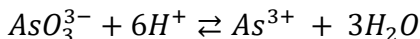
В водном растворе кислота H_2CrO_6 неустойчива, она разлагается с образованием Cr^{3+} , и синяя окраска быстро переходит в зелёную. Если же провести реакцию получения H_2CrO_6 в присутствии амилового спирта или диэтилового эфира, то надхромовая кислота переходит, при взбалтывании в слой этих растворителей и это сильно повышает её устойчивость.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора хрома(III) прибавляют 4–5 капель раствора NaOH , 2–3 капли 3 %-ного раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане до полного удаления избытка H_2O_2 . Полученный жёлтый раствор Na_2CrO_4 разделяют на три части. К одной части раствора добавляют раствор AgNO_3 , а к другой части — раствор соли свинца(II). Наблюдают образование кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4 и соответственно жёлтого осадка PbCrO_4 . Третью часть раствора подкисляют серной кислотой, добавляют немного эфира и одну каплю раствора H_2O_2 . Наблюдают синюю окраску слоя органического растворителя.

6.3.4. Аналитические реакции обнаружения катиона мышьяка (III) (As(III))

Внимание! Соединения мышьяка ядовиты!

Мышьяк(III) в водных растворах находится главным образом в виде анионов мышьяковистой кислоты AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} или H_2AsO_3^- . Однако при подкислении растворов, содержащих эти анионы, происходит образование небольшого количества катионов As^{3+} :



Соединения мышьяка в водных растворах бесцветны.

В западных странах соединения мышьяка были известны как крайне токсичные вещества, тогда как в традиционной китайской медицине они использовались почти две тысячи лет для лечения сифилиса и псориаза.

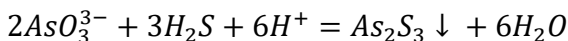
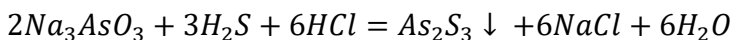
Следует отметить, что в небольших количествах мышьяк необходим для человеческого организма. Этот элемент является иммунотоксичным и считается условно неотъемлемым. Он участвует во многих важных биохимических процессах в организме человека. Современные врачи доказали положительное влияние мышьяка в борьбе с лейкемией. Оксид мышьяка(III) (мышьяковистый ангидрид) применяют при малокровии, истощении, как общеукрепляющее средство, стимулирующее кроветворение.

В стоматологии соединения мышьяка используют для удаления пульпы зуба. Небольшое количество пасты, содержащей мышьяковистую кислоту или оксид мышьяка(III), приводит к некрозу нерва. В настоящее время использование мышьяка в стоматологии становится все менее популярным, и многие клиники полностью отказываются от его применения. В большинстве случаев пульпит можно успешно лечить за одно посещение стоматолога с использованием местного обезболивания. Однако, иногда это не всегда возможно. В некоторых случаях есть противопоказания к использованию анестезии, например, при непереносимости анальгетических препаратов или наличии аллергических реакций на них. В таких ситуациях применение мышьяка становится альтернативным методом.

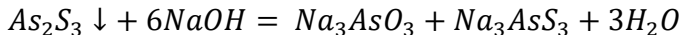
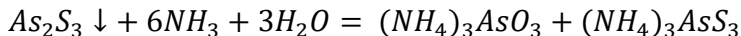
Лекарственные вещества, содержащие мышьяк(III): оксид мышьяка(III) (As_2O_3), мышьяковистокислый натрий ($NaHAsO_3$), мышьяковистокислый калий ($KHAsO_3$), и другие соединения.

6.3.4.1. Реакция с сероводородом – H_2S (фармакопейная)

Сероводород в кислой среде (или Na_2S в сильнокислой среде) образуют с солями мышьяка (III) жёлтый осадок As_2S_3 :



Осадок растворим в растворе NH_3 , щелочах и карбонате аммония ($(NH_4)_2CO_3$) с образованием соли мышьяковистой кислоты и соответствующих тиосолей:

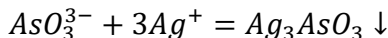
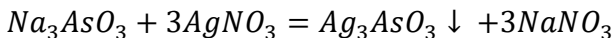


Сульфид мышьяка(III) растворяется в Na_2S (образуется Na_3AsS_3), концентрированной азотной кислоте (образуется H_3AsO_4) и в $(NH_4)_2S_2$ (образуется $(NH_4)_3AsS_4$).

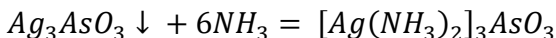
Выполнение реакции. К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1–2 капли соляной кислоты и пропускают сероводород. Наблюдают образование желтого осадка. Протеканию реакции мешают все катионы, образующие осадки с сероводородом.

6.3.4.2. Реакция с нитратом серебра – $AgNO_3$ (фармакопейная)

Азотнокислое серебро осаждает ион AsO_3^{3-} с образованием жёлтого осадка Ag_3AsO_3 , растворимого в HNO_3 .



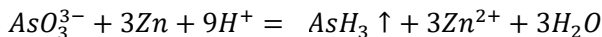
Осадок легко растворяется в растворе аммиака:



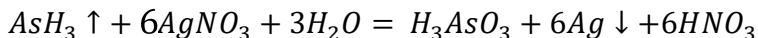
Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 1 каплю $AgNO_3$. В присутствии AsO_3^{3-} -ионов образуется желтый осадок. Протеканию реакции мешают все катионы, образующие с растворами солей серебра окрашенные соединения.

6.3.4.3. Реакция восстановления арсенита металлическим Zn до AsH_3

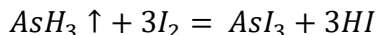
Соединения мышьяка(III) восстанавливаются металлическим цинком Zn в кислой среде до газообразного мышьяковистого водорода (газ арсин):



Газ AsH_3 , с запахом чеснока, очень ядовит, может восстановить соли серебра до металлического серебра (реакция Гутцайта):



Выделяющийся арсин AsH_3 можно также обнаружить с помощью фильтровальной бумаги, смоченной раствором $HgCl_2$, по образованию окрашенных в оранжевый и жёлтый цвет соединений (в зависимости от количества мышьяка) (реакция Зангер-Блека). Если газ AsH_3 пропустить через трубку с кристаллическим йодом, наблюдают образование иодида мышьяка красного цвета.



Реакцию восстановления металлическим цинком используют для обнаружения ионов мышьяка в систематическом ходе анализа катионов четвёртой аналитической группы, а так же для определения примесей мышьяка в лекарственных препаратах и в химико-токсикологическом анализе биологических материалов.

Выполнение реакции. Берут в пробирку 1–2 капли серной кислоты, добавляют 1–2 кусочка металлического цинка, не содержащего следов As и несколько капель анализируемого раствора (*реакция выполняется под тягой!*). Пробирка, из которой возможно выделение AsH_3 , закрывается тампоном ваты, пропитанной раствором ацетата свинца, для улавливания газа H_2S , который может выделяться вместе с AsH_3 . Затем пробирку накрывают фильтровальной бумагой, увлажнённой каплей раствора $AgNO_3$. При выделении газа AsH_3 бумага чернеет вследствие получения металлического серебра. Реакции мешают соединения сурьмы, которые образуют газ SbH_3 , также вызывающий почернение бумаги, смоченной $AgNO_3$.

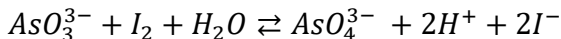
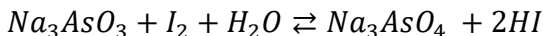
Условия проведения реакции: отсутствие соединений, которые в условиях эксперимента могут образовывать H_2S , SO_2 или PH_3 ;

все реактивы должны быть химически чистые; все органические вещества и окислители должны быть предварительно удалены.

Присутствие в растворе сульфата железа(II) катализирует реакцию восстановления мышьяка(V) металлическим Zn в сернокислой среде. Таким образом эту реакцию можно использовать и для обнаружения мышьяка(V).

6.3.4.4. Реакция с раствором йода – I_2

Соединения мышьяка(III) в присутствии гидрокарбоната натрия обесцвечивают йодную воду:



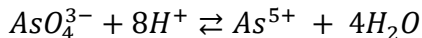
Реакция обратима, поэтому для сдвига равновесия слева направо необходимо добавить $NaHCO_3$, который связывает ионы H^+ .

Выполнение реакции. К 2–3 каплям подкисленного раствора Na_3AsO_3 , прибавляют немного твёрдого $NaHCO_3$, и после растворения его – 1 каплю раствора I_2 . Наблюдают обесцвечивание раствора I_2 .

6.3.5. Аналитические реакции обнаружения катиона мышьяка (V) ($As(V)$)

Внимание! Соединения мышьяка ядовиты!

Пятивалентный мышьяк существует в водном растворе в виде AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$ и $H_2AsO_4^-$. В сильноокислом растворе незначительное количество мышьяка переходит в катионную форму As^{5+} :



Этот равновесный процесс сильно смещён влево, поэтому только при больших $c(H^+)$ получается незначительное количество ионов As^{5+} . Значит реакции с участием именно катиона As^{5+} могут протекать только в сильноокислой среде (например, реакция с H_2S).

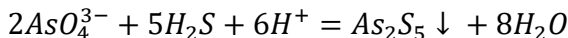
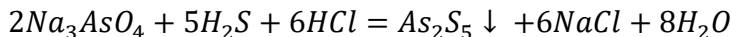
Соединения пятивалентного мышьяка так же находят применение в различных областях медицины. Арсенат натрия применяют

при истощении, неврозах, легких формах анемий, псориазе. Арсены могут использовать при лечении болезней, вызванных протозоарными инфекциями. В некоторых случаях, арсенат(V) может быть использован в лечении определенных видов рака, таких как лейкоз и рак кожи. Он может оказывать противоопухолевое действие и подавлять рост и размножение раковых клеток. Арсенат(V) может быть маркирован радиоактивным изотопом и использован в качестве радиофармацевтического препарата для диагностики и лечения определенных заболеваний, таких как рак или инфекционные процессы.

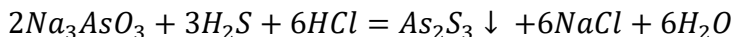
Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы мышьяка(V): мышьяковая кислота (H_3AsO_4), гидроарсенат натрия ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$) и др.

6.3.5.1. Реакция с сероводородом – H_2S (фармакопейная)

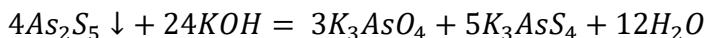
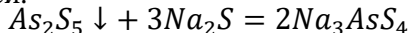
Сероводород в кислой среде (или Na_2S в сильнокислой среде) образует с растворами солей мышьяка (V) жёлтый осадок, состоящий из смеси As_2S_3 и As_2S_5 :



Образуется также и As_2S_3 так как мышьяк (V) частично восстанавливается до As(III):



As_2S_3 , также как и As_2S_5 , растворяется в полисульфиде аммония, щелочи, сульфиде натрия, карбонате аммония и аммиаке с образованием тиосолей:

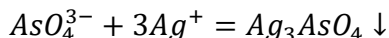
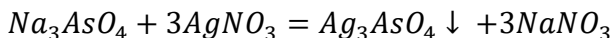


При подкислении соответствующих тиосолей опять осаждаются As_2S_5 :

Выполнение реакции. К 2–3 каплям исследуемого раствора соли мышьяка (V) прибавляют 1–2 капли соляной кислоты и 2–3 капли сероводородной воды (или раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$). Наблюдают образование желтого осадка. Протеканию реакции мешают все катионы, образующие осадки с сероводородом.

6.3.5.2. Реакция с нитратом серебра – AgNO_3 (фармакопейная)

Азотнокислое серебро осаждает ион AsO_4^{3-} , образуя коричневый (шоколадный) осадок:

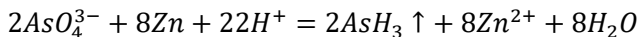
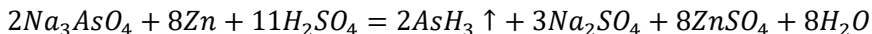


Осадок Ag_3AsO_4 растворим в HNO_3 и NH_3 .

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 1 каплю AgNO_3 . В присутствии AsO_4^{3-} – ионов образуется осадок шоколадного цвета.

6.3.5.3. Реакция восстановления арсената металлическим цинком – Zn

Также как и As(III) соединения As(V) восстанавливаются металлическим цинком в кислой среде до AsH_3 . Однако реакция с As(V) идёт только в присутствии FeSO_4 .

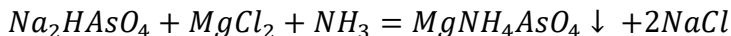


Выполнение реакции. Берут в пробирку 1–2 капли серной кислоты, прибавляют немного твёрдого FeSO_4 , добавляют 1–2 кусочка металлического цинка и несколько капель соли Na_2HAsO_4 (реакция выполняется под тягой!). Пробирка, из которой возможно выделение AsH_3 , закрывается тампоном ваты, пропитанной раствором ацетата свинца, для улавливания газа H_2S , который может выделяться вместе с AsH_3 . Затем пробирку накрывают фильтровальной

бумагой, увлажнённой каплей раствора AgNO_3 . При выделении газа AsH_3 бумага чернеет вследствие получения металлического серебра.

6.3.5.4. Реакция с магниезиальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$) (фармакопейная)

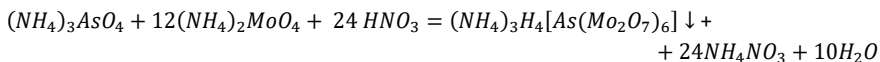
Соли магния в присутствии NH_3 и NH_4Cl образуют с соединениями As(V) белый кристаллический осадок, растворимый в минеральных кислотах:



Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли магния прибавляют 2–3 капли раствора NH_3 и по каплям раствор NH_4Cl до растворения осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$. К полученному раствору (магнезиальная смесь) добавляют 1–2 капли соли Na_2HAsO_4 и перемешивают. Наблюдают образование белого кристаллического осадка $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$.

6.3.5.5. Реакция с молибдатом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Молибдат аммония в HNO_3 , содержащий NH_4NO_3 , образует при нагревании с As(V) жёлтый кристаллический осадок состава $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Осадок нерастворим в HNO_3 , но легко растворяется в едких щелочах и NH_3 .



Реакции мешает PO_4^{3-} , который образует аналогичный осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, но с той разницей, что он выпадает уже на холоде.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора арсената прибавляют 10–15 капель молибденового реагента $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, затем добавляют кристаллический NH_4NO_3 и несколько минут нагревают на водяной бане. Выпадает жёлтый кристаллический осадок.

6.3.6. Аналитические реакции обнаружения катиона олова(II) (Sn^{2+})

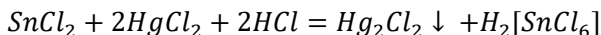
Соли олова(II) обладают выраженными восстановительными свойствами. Они способны восстанавливать соединения мышьяка, серебра, ртути, меди, свинца, висмута и других металлов, превращая их в свободные металлы. В качественном анализе широко применяются реакции катиона Sn^{2+} с HgCl_2 , AgNO_3 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Роль олова в организме человека еще не полностью изучена, но сегодня известно, что этот микроэлемент участвует в процессах роста, способствует нормализации и развитию костной ткани. Олово присутствует в гастрине, гормоне, который стимулирует выделение соляной кислоты и вырабатывается почти исключительно G-клетками антрального отдела желудка.

Среди лекарственных веществ, содержащих олово можно выделить хлорид олова(II) (SnCl_2), который может встречаться в фармацевтических препаратах.

6.3.6.1. Реакция с хлоридом ртути(II) – HgCl_2

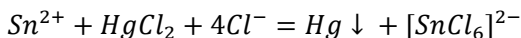
Соли олова(II) восстанавливают HgCl_2 сначала до Hg_2Cl_2 (белый осадок), затем до металлической ртути (чёрный осадок).



.....



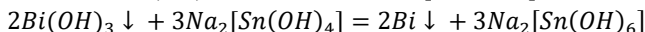
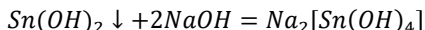
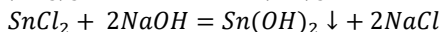
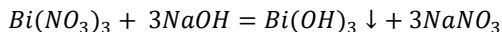
или в ионной форме:



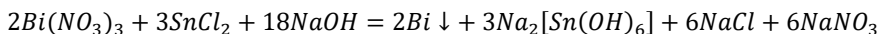
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора SnCl_2 прибавляют каплю раствора HgCl_2 (**осторожно яд!**). Выпадает белый постепенно чернеющий осадок.

6.3.6.2. Реакция с нитратом висмута – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

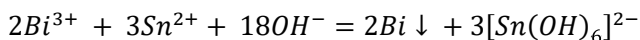
Нитрат висмута в сильнощелочной среде восстанавливается солями олова(II), образуя чёрный осадок металлического висмута.



.....



или в ионной форме:



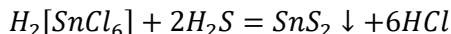
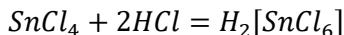
Выполнение реакции. К 2 каплям раствора $SnCl_2$ прибавляют (при охлаждении) по каплям раствор $NaOH$ или KOH до полного растворения первоначально выпавшего осадка $Sn(OH)_2$. К полученному раствору $Na_2[Sn(OH)_4]$ добавляют ещё несколько капель щёлочи и одну каплю раствора соли висмута. Наблюдают выпадение чёрного осадка металлического висмута.

6.3.7. Аналитические реакции обнаружения катиона олова(IV) ($Sn(IV)$)

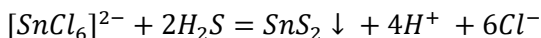
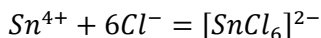
Соли олова(IV) в растворе находятся в виде комплексных кислот типа $H_2[SnCl_6]$.

6.3.7.1. Реакция с сероводородом – H_2S

Соли олова(IV) образуют с H_2S в солянокислой среде жёлтый осадок:

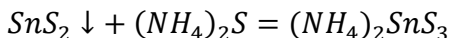


или в ионной форме:



Осадок растворим в избытке HCl , избытке щелочи и в сульфиде аммония. В последнем случае образуются растворимые тиосоли.

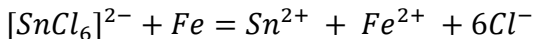
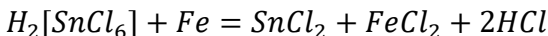
Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора $H_2[SnCl_6]$ прибавляют столько же капель разбавленного раствора HCl , нагревают содержимое пробирки на водяной бане и пропускают H_2S . Наблюдают образование жёлтого осадка. Испытывают растворимость осадка SnS_2 в сульфиде аммония и в избытке щёлочи.



К раствору тиостаната аммония $(NH_4)_2SnS_3$ добавляют немного разбавленной соляной кислоты и наблюдают образование желтого осадка SnS_2 (в результате разложения соответствующего тиостаната). Эта реакция, на самом деле, является избирательной и может использоваться для открытия $Sn(IV)$ в присутствии Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и даже Sn^{2+} (учитывая, что SnS не растворяется в $(NH_4)_2S$, а SnS_2 – да). Для этого необходимо, чтобы pH раствора был $\leq 0,5$. $As(III)$ и $As(V)$ мешают обнаружению $Sn(IV)$ при помощи данной реакции.

6.3.7.2. Реакция восстановления $Sn(IV)$ до Sn^{2+}

Магний, алюминий, железо и другие металлы восстанавливают соли олова(IV) до олова(II):

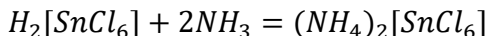


Подтверждают получение олова(II) реакцией с $Bi(NO_3)_3$, а наличие ионов Fe^{2+} , как результат реакции восстановления $Sn(IV)$ до Sn^{2+} , можно доказать с помощью реакции с $K_3[Fe(CN)_6]$.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора $H_2[SnCl_6]$ добавляют 1 каплю концентрированного раствора соляной кислоты, немного железных опилок и нагревают на кипящей водяной бане до появления пузырьков. Затем раствор сливают в другую пробирку, прибавляют пару капель концентрированного раствора щелочи и каплю $Bi(NO_3)_3$. Выпадает черный осадок, который доказывает наличие в растворе ионов олова(II).

6.3.7.3. Микрокристаллоскопическая реакция с аммиаком – NH_3

В присутствии аммиака соли олова(IV) образует белый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$, кристаллы которого имеют октаэдрическую форму.



Эту реакцию можно использовать для дробного анализа катионов Sn(IV).

Выполнение реакции. Помещают на предметное стекло каплю солянокислого раствора соли олова(IV), прибавляют каплю раствора аммиака и слегка подогревают до образования каёмки и через несколько минут рассматривают кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ под микроскопом. Они имеют вид бесцветных октаэдров (Рис. 11).

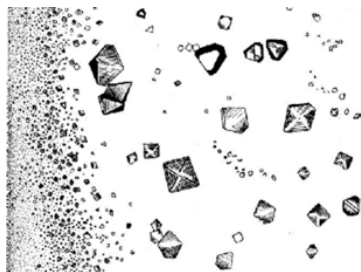


Рис. 11. Кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$

Реакции не мешают все другие катионы, за исключением тех, которые осаждаются Cl^- – ионами.

6.4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (ХОД АНАЛИЗА)

6.4.1. Дробный анализ смеси катионов IV аналитической группы

Дробным методом можно обнаружить почти все катионы IV аналитической группы (за исключением Zn^{2+}).

а) Обнаружение катиона Cr^{3+} . Зелёный или фиолетовый цвет раствора может свидетельствовать о наличии в нём ионов Cr^{3+} , а бесцветный анализируемый раствор об их отсутствии (так как водные растворы остальных катионов IV аналитической группы бесцветны). Подтверждают этот вывод, проводя с отдельной порцией анализируемого раствора реакцию окисления Cr^{3+}

пероксидом водорода до CrO_4^{2-} , и далее до надхромовой кислоты H_2CrO_6 синего цвета.

б) Обнаружение катиона Al^{3+} . В отдельной порции раствора обнаруживают ион Al^{3+} с ализарином капельным методом с применением $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

в) Обнаружение катиона Sn^{2+} . К 2-3 каплям анализируемого раствора прибавляют по каплям концентрированный раствор щёлочи до сильнощелочной реакции. К полученному раствору щёлочи добавляют одну каплю раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. В случае наличия в анализируемом растворе иона Sn^{2+} образуется чёрный осадок металлического висмута.

г) Обнаружение катиона $\text{Sn}(\text{IV})$. На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и осторожно вносят кристаллик NH_4Cl . В присутствии иона $\text{Sn}(\text{IV})$ через несколько минут выпадает осадок $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, кристаллы которого под микроскопом имеют вид бесцветных октаэдров.

д) Обнаружение катионов $\text{As}(\text{III})$ и $\text{As}(\text{V})$. В отдельной порции анализируемого раствора обнаруживают $\text{As}(\text{III})$ и $\text{As}(\text{V})$ реакцией восстановления металлическим Zn в кислой среде. Мышьяк(V) можно также обнаружить в азотнокислой среде реакцией с молибдатом аммония. В присутствии NH_4NO_3 при нагревании образуется жёлтый осадок.

Ион Zn^{2+} обнаруживают только после отделения его от остальных катионов IV группы.

6.4.2. Систематический метод анализа смеси катионов IV аналитической группы (ход анализа)

а) Предварительные испытания

В отдельных порциях раствора дробным методом обнаруживают катионы Sn^{2+} и $\text{Sn}(\text{IV})$.

б) Отделение ионов Sn^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$ и Al^{3+} от катионов Cr^{3+} , Zn^{2+} и $\text{As}(\text{III})$

К 10–12 каплям анализируемого раствора прибавляют такой же объём концентрированного раствора аммиака и 5-6 капель раство-

ра H_2O_2 с $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$, нагревают на водяной бане и затем центрифугируют. В центрифугате (№1) возможно наличие ионов CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а в осадке (№1) могут находиться $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$. После проверки полноты осаждения, отделяют осадок от раствора и исследуют их отдельно.

в) Анализ осадка №1

Осадок, в котором возможно наличие $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, промывают дистиллированной водой, затем растворяют в разбавленном растворе HCl . Полученный раствор разделяют на 2 части. В одной части раствора обнаруживают ионы $\text{Sn}(\text{IV})$ с помощью микрокристаллоскопической реакции с NH_3 или NH_4Cl , а в другой части обнаруживают Al^{3+} реакцией с ализарином или нитратом кобальта.

г) Анализ центрифугата №1

Центрифугат, полученный после отделения осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, может быть жёлтого цвета (при наличии ионов CrO_4^{2-}) или бесцветным (отсутствие ионов CrO_4^{2-}). Жёлтый цвет центрифугата свидетельствует о наличии ионов Cr^{3+} в анализируемом растворе.

К 5-7 каплям центрифугата №1 добавляют избыток раствора CH_3COOH и нагревают до удаления избытка CH_3COOH , затем добавляют концентрированный раствор Na_2CO_3 , и вновь нагревают на водяной бане. Белый осадок (№2) $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ центрифугируют, отделяют от раствора (центрифугат №2) и анализируют отдельно.

д) Обнаружение катиона Zn^{2+} . Осадок $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ растворяют в соляной кислоте и в полученном растворе обнаруживают Zn^{2+} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или H_2S .

е) Анализ центрифугата №2. К части центрифугата №2 добавляют серную кислоту, немного эфира и раствор H_2O_2 . Получение надхромовой кислоты синего цвета подтверждает наличие в анализируемом растворе ионов Cr^{3+} . В другой порции центрифугата №2, после подкисления, обнаруживают ион AsO_4^{3-} реакцией с H_2S в сильно кислой среде.

Ниже (Рис. 12) приведена схема систематического хода анализа смеси катионов IV аналитической группы.

6.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Выполните общие и избирательные реакции катионов IV аналитической группы.
2. Выполните реакции обнаружения катионов IV аналитической группы.
3. Выполните учебную задачу по анализу смеси катионов IV аналитической группы.

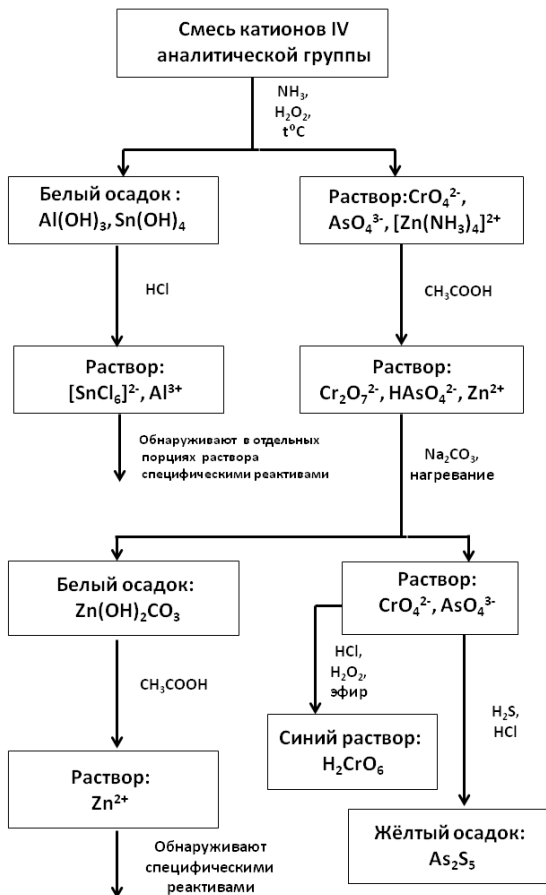


Рис. 12. Схема систематического хода анализа смеси катионов IV аналитической группы

6.6. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 6

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Общая характеристика катионов IV аналитической группы.
2. Общие и избирательные реакции катионов IV аналитической группы.
3. Действие группового реактива на катионы четвёртой аналитической группы.
4. Использование окислительно-восстановительных реакций для обнаружения катионов IV аналитической группы.
5. Использование реакций комплексообразования для обнаружения катионов IV аналитической группы.
6. Реакции обнаружения катионов алюминия, мышьяка(III, V), хрома и цинка.
7. Фармакопейные реакции обнаружения катионов IV аналитической группы.
8. Анализ смеси катионов IV аналитической группы.
9. Назовите лекарственные вещества, содержащие катионы IV аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Какой реагент используют в качестве группового реактива для катионов IV аналитической группы, согласно кислотно-основной классификации?
2. Какую роль играет пероксид водорода в систематическом анализе катионов IV аналитической группы?
3. Напишите уравнения реакций катионов четвёртой аналитической группы с общими реактивами: щелочами, щелочами в присутствии H_2O_2 , раствором аммиака, сероводородом, карбонатом натрия, гидрофосфатом натрия. Укажите аналитические эффекты и особенности получаемых осадков.
4. Напишите уравнения реакций обнаружения катиона алюминия с нитратом кобальта, с ализарином.
5. Почему невозможно получить осадок Al_2S_3 при взаимодействии раствора катиона алюминия с раствором сульфида натрия?

6. Опишите реакцию окисления катиона Cr(III) до надхромовой кислоты.
7. Назовите несколько веществ окислителей, с помощью которых можно окислить Cr^{3+} до CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
8. Назовите фармакопейные реакции катиона цинка.
9. Напишите уравнения реакций обнаружения катиона мышьяка (III и V), которые используются в фармацевтической практике.
10. С помощью какой химической реакции можно обнаружить следы мышьяка?
11. Напишите в ионном виде уравнение реакции взаимодействия катиона мышьяка с раствором йода в кислой среде. Укажите вещества, которые играют роль окислителя и восстановителя.
12. В чем растворяются сульфиды мышьяка (III, V)?
13. Предложите ход анализа смеси катионов: а) Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} ; б) Al^{3+} , Zn^{2+} , As(III) ; в) Al^{3+} , Cr^{3+} , As(V) .
14. С помощью каких реактивов можно доказать подлинность лекарственных препаратов содержащих цинк?

7. АНАЛИЗ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Пятая аналитическая группа объединяет катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III) и Sb(V) . В результате сильного поляризующего действия катионов пятой аналитической группы, многие их соединения, включая гидроксиды, сульфиды, фосфаты и карбонаты, обладают низкой растворимостью в воде. Растворимы в воде только ацетаты, нитраты, сульфаты, хлориды, бромиды этих катионов. За исключением висмута и магния все остальные элементы имеют переменную степень окисления и обладают тенденцией к комплексообразованию. Гидроксиды катионов V аналитической группы, кроме сурьмы(III), не обладают амфотерными свойствами. Все катионы V аналитической группы количественно осаждаются избытком щёлочи – NaOH (или KOH), которая является групповым реактивом. Этот реактив применяют для отделения V группы катионов от четвёртой. В отличие от катионов VI аналитической группы, катионы V группы, в присутствии перекиси водорода, не образуют с раствором аммиака растворимых аминок комплексов. Таким образом, для разделения катионов пятой и шестой групп используют избыток концентрированного раствора аммиака.

Соли, в состав которых входят катионы V аналитической группы, широко используются в медицине, являясь составной частью лекарственных препаратов.

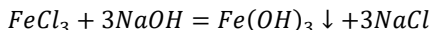
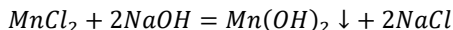
7.2. ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Катионы V аналитической группы взаимодействуют со следующими общими и избирательными реактивами: щелочи, раствор NH_3 , H_2S и соли слабых кислот и сильных оснований (Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 и др.). Продукты этих реакций приведены в Таблице 5.

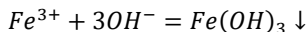
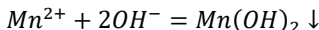
7.2.1. Реакции со щелочами – NaOH (или KOH)

Щёлочи осаждают катионы V аналитической группы с образованием трудно растворимых гидроксидов $Me(OH)_n$, а Sb(V) образует осадок $SbO(OH)_3$.

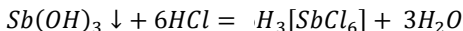
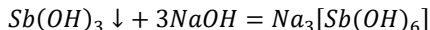
Примеры:



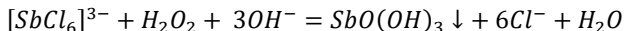
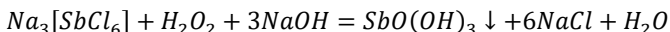
в ионном виде:



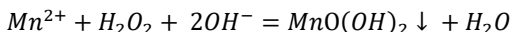
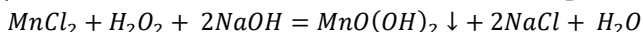
Осадок $Sb(OH)_3$ проявляет амфотерные свойства, он растворяется и в кислотах и в щелочах:



По этой причине отделение V группы катионов от IV проводят с помощью избытка щелочи NaOH в присутствии H_2O_2 , который окисляет Sb(III) до Sb(V):



В этих условиях окисляются и ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} (смотри Таблицу 5).



Выполнение реакций. В 7 пробирок берут по 2–3 капли растворов солей катионов V аналитической группы и прибавляют в каждую пробирку эквивалентное количество щёлочи. Наблюдают образование осадков соответствующих гидроксидов. Действием избытка щёлочи подтверждают амфотерность $Sb(OH)_3$ (осадок растворяется в избытке реактива).

Таблица 5
Продукты общих и избирательных реакций катионов V аналитической группы

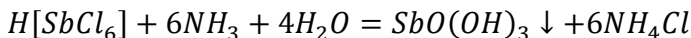
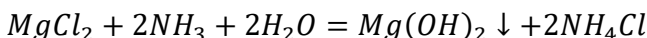
РЕАКТИВЫ	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Bi ³⁺	Sb(III)	Sb(V)
NaOH	Fe(OH) ₂ ↓ зеленоватый осадок, посте- пенно стано- вится бурым	Fe(OH) ₃ ↓ красно-бурый осадок	Mn(OH) ₂ ↓ белый осадок, постепенно становится бурым	Mg(OH) ₂ ↓ белый осадок, растворимый в NH ₄ Cl	Bi(OH) ₃ ↓ белый осадок	Sb(OH) ₃ ↓ белый осадок, в избытке реактива	SbO(OH) ₃ ↓, белый оса- док
NaOH + H ₂ O ₂	Fe(OH) ₃ ↓ красно-бурый осадок	Fe(OH) ₃ ↓ красно-бурый осадок	MnO(OH) ₂ ↓ чёрно-бурый осадок	Mg(OH) ₂ ↓ белый осадок	Bi(OH) ₃ ↓ белый осадок	SbO(OH) ₃ ↓ белый осадок	SbO(OH) ₃ ↓, белый оса- док
NH ₃	Fe(OH) ₂ ↓ зеленоватый осадок	Fe(OH) ₃ ↓ красно-бурый осадок	Mn(OH) ₂ ↓ белый осадок	Mg(OH) ₂ ↓ белый осадок	Bi(OH) ₃ ↓ белый осадок	Sb(OH) ₃ ↓ белый осадок	SbO(OH) ₃ ↓, белый оса- док
NH ₃ + H ₂ O ₂	Fe(OH) ₃ ↓ красно-бурый осадок	Fe(OH) ₃ ↓ красно-бурый осадок	MnO(OH) ₂ ↓ чёрно-бурый осадок	Mg(OH) ₂ ↓ белый осадок	Bi(OH) ₃ ↓ белый осадок	SbO(OH) ₃ ↓ белый осадок	SbO(OH) ₃ ↓, белый оса- док
H ₂ S	FeS ↓ чёрный осадок, растворимый в кислотах	Fe ₂ S ₃ ↓ чёрный осадок, рас- творимый в кислотах	MnS ↓ осадок теле- сного цвета, растворимый в кислотах	-	Bi ₂ S ₃ ↓ чёрный осадок	Sb ₂ S ₃ ↓ оранжевый осадок	Sb ₂ S ₃ ↓, оранжевый осадок
Na ₂ CO ₃	FeCO ₃ ↓ белый осадок, постепенно ста- новится бурым	Fe(OH)CO ₃ ↓ бурый осадок	MnCO ₃ ↓ белый осадок, растворимый в кислотах	(MgOH) ₂ CO ₃ ↓ белый осадок, растворимый в кислотах и NH ₄ Cl	Bi(OH)CO ₃ ↓ белый осадок	Sb(OH) ₃ ↓ белый осадок	SbO(OH) ₃ ↓, белый оса- док
Na ₂ HPO ₄	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ↓ белый осадок, растворимый в CH ₃ COOH	FePO ₄ ↓ желтоватый осадок, рас- творимый в CH ₃ COOH	Mn ₃ (PO ₄) ₂ ↓ белый осадок, растворимый в CH ₃ COOH	MgHPO ₄ ↓ белый осадок, растворимый в CH ₃ COOH	BiPO ₄ ↓ белый оса- док, нерас- творимый в CH ₃ COOH	-	-

В другие 7 пробирок берут по 2–3 капли растворов солей катионов V аналитической группы и повторяют реакцию со щелочью в присутствии пероксида водорода.

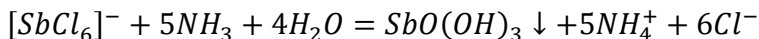
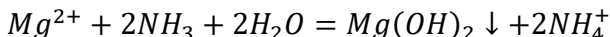
7.2.2. Реакции с раствором аммиака – NH_3

Водный раствор аммиака осаждает катионы V аналитической группы в виде гидроксидов.

Примеры уравнений химических реакций для некоторых катионов:



в ионном виде:



Гидроксиды железа (II) и марганца (II) не полностью осаждаются водным раствором аммиака. Полноты осаждения можно достичь только в присутствии пероксида водорода. При действии раствора NH_3 в присутствии H_2O_2 гидроксиды Fe(II) и Mn(II) окисляются до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$. *Гидроксиды катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} растворимы в растворе NH_4Cl .*

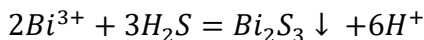
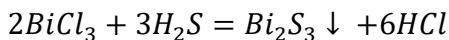
Выполнение реакций. В 7 пробирок берут по 2–3 капли растворов солей катионов V аналитической группы и добавляют в каждую пробирку по 3–5 капель водного раствора NH_3 . Наблюдают образование осадков соответствующих гидроксидов. К полученным осадкам добавляют раствор H_2O_2 , при этом окраска гидроксидов Fe^{2+} и Mn^{2+} изменяется из-за их окисления: $(\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ переходит в } \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{ а } \text{Mn}(\text{OH})_2 \text{ в } \text{MnO}(\text{OH})_2)$.

К порции осадка гидроксида магния добавляют избыток раствора NH_4Cl и подтверждают его растворимость в этом реактиве.

7.2.3. Реакции с сероводородом – H_2S

Сероводород и его растворимые соли Na_2S , $(NH_4)_2S$ осаждают почти все катионы V аналитической группы в виде сульфидов различного цвета (см. Табл. 5). Сульфиды железа и марганца растворимы в разбавленных кислотах, Bi_2S_3 растворим в HNO_3 , а сульфиды сурьмы — в концентрированной соляной кислоте. Ионы Mg^{2+} не образуют трудно растворимых соединений с H_2S или солями этой кислоты.

Примеры:

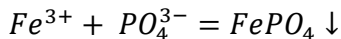
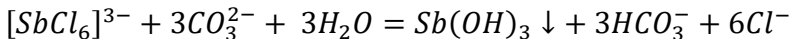
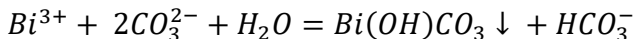


Выполнение реакций. В 7 пробирок берут по 2–3 капли растворов солей катионов V аналитической группы и добавляют сероводородную воду (насыщенный раствор H_2S) или по одной капле растворов HCl и Na_2S . Наблюдают образование осадков сульфидов. Испытывают их растворимость в кислотах. Обращают внимание на то, что ионы Mg^{2+} не образуют осадка с H_2S .

7.2.4. Реакции с карбонатом натрия Na_2CO_3 и гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4

Растворимые карбонаты и гидрофосфаты осаждают все катионы V аналитической группы с образованием карбонатов, фосфатов, основных солей или гидроксидов (см. табл. 5).

Примеры уравнений химических реакций для некоторых катионов:



Выполнение реакций. В 7 пробирок берут по 2–3 капли растворов солей катионов V аналитической группы и прибавляют эквивалентное количество карбоната натрия. В других семи пробирках проводят реакцию с гидрофосфатом натрия. В обоих случаях

выпадают осадки (смотри Таблицу 5). Проверяют растворимость полученных осадков в минеральных кислотах и уксусной кислоте.

7.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

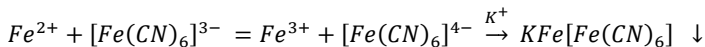
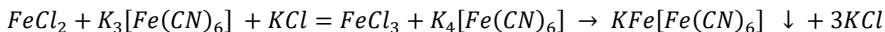
7.3.1. Аналитические реакции обнаружения катиона железа (II) (Fe^{2+})

Железо играет неотъемлемую роль в организме, особенно в синтезе гемоглобина в эритроцитах, миоглобина в мышцах и в работе важных ферментов. Оно также отвечает за транспорт кислорода к различным органам и тканям, включая мозг, сердце, печень и мышцы. Недостаток железа может привести к анемии и сопутствующим симптомам, таким как ломкость волос и ногтей, сухость кожи, усталость и головокружения. Для лечения анемии, вызванной недостатком железа, применяют препараты содержащие ионы Fe^{2+} , которые лучше всего усваиваются и менее раздражают организм, в сравнении с препаратами, содержащими катионы Fe^{3+} .

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы железа(II): хлорид железа (FeCl_2), сульфат железа (FeSO_4), глюконат железа(II), лактат железа(II), аскорбинат, железа(II) и другие соединения.

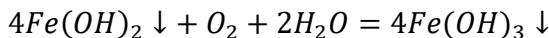
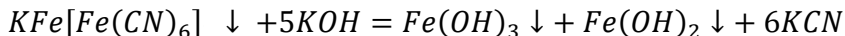
7.3.1.1. Реакция с гексацианоферратом (III) калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (фармакопейная)

Гексацианоферрат (III) калия сначала окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+} , а затем образует синий осадок $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



Реакция очень чувствительна и специфична для иона Fe^{2+} , позволяет открывать катион железа(II) дробным методом.

Реакцию рекомендуют проводить в кислой среде. Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но разлагается в щелочной среде с образованием красно-бурого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

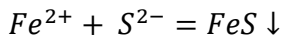
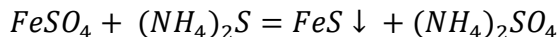


Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли железа(II) прибавляют 1 каплю раствора кислоты (HCl или H₂SO₄) и 2 капли реактива. Наблюдают образование синего осадка. При добавлении к осадку раствора щелочи наблюдают изменение цвета осадка.

Условие выполнения реакции: кислая среда.

7.3.1.2. Реакция с (NH₄)₂S или H₂S (фармакопейная)

Сульфид аммония (или H₂S в слабокислой, нейтральной или аммиачной среде) осаждает ионы Fe²⁺ в виде чёрного осадка FeS, растворимого в кислотах.

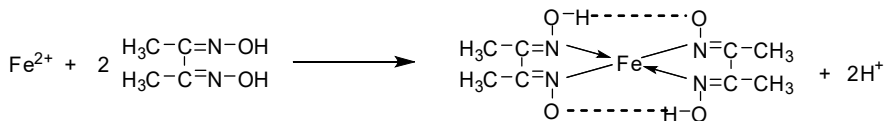


Эта аналитическая реакция является общей реакцией, а не специфичной, другие катионы IV – VI аналитических групп также образуют осадки с (NH₄)₂S или H₂S. Но в фармацевтической практике эта реакция применяется при качественном анализе солей железа(II), поэтому в этом разделе она дана как реакция обнаружения Fe²⁺.

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 3–4 капли (NH₄)₂S. При наличии Fe²⁺ – ионов образуется осадок чёрного цвета. Проверяют растворимость полученного осадка в соляной кислоте.

7.3.1.3. Реакция с диметилглиоксимом – C₄H₆N₂(OH)₂ (реактив Чугаева)

Соли железа(II) взаимодействуют с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) с образованием внутрикомплексного соединения красного цвета. Реакции мешает катион Ni²⁺, который с диметилглиоксимом образует в аммиачной среде красный осадок.



Выполнение реакции. На каплю раствора соли железа(II) действуют каплей раствора диметилглиоксима и каплей разбавленного раствора NH_3 . Выпадает красный осадок.

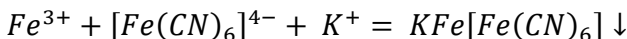
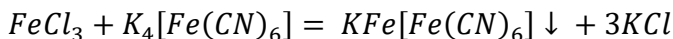
7.3.2. Аналитические реакции обнаружения катиона железа(III) (Fe^{3+})

Соединения железа (III) применяют для лечения железодефицитной анемии у взрослых. Органические соединения железа (III) обладают меньшей токсичностью по сравнению с неорганическими солями Fe(III) , а полимальтозные комплексы железа (III) считаются одними из самыми безопасных.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы железа(III): гидроксид железа(III) (Fe(OH)_3), хлорид (III) (FeCl_3), глицерофосфат железа(III), полимальтозат железа(III) и другие.

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

Гексацианоферрат(II) калия осаждает ионы Fe^{3+} с образованием синего осадка:



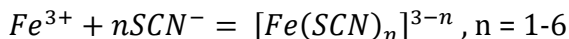
Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но разлагается в щелочной среде с образованием красно-бурого осадка Fe(OH)_3 , поэтому реакцию рекомендуют проводить в кислой среде.

Реакция очень чувствительна и специфична для иона Fe^{3+} , используется в детальном анализе.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли железа(III) прибавляют 1 каплю раствора кислоты (HCl или H_2SO_4) и 2–3 капли реактива. Наблюдают образование синего осадка.

7.3.2.2. Реакция с тиоцианатом калия – KSCN (или NH₄SCN)

Растворимые тиоцианаты взаимодействуют с солями железа(III) и образуют растворимые комплексы кроваво-красного цвета переменного состава:



Реакцию можно проводить по сухому пути (методом растирания твёрдых реактивов).

Реакции мешают PO₄³⁻, AsO₄³⁻, F⁻ и другие анионы, которые образуют более устойчивые и бесцветные комплексы с Fe³⁺. Ион NO₂⁻ также мешает этой реакции из-за образования соединения NOSCН красного цвета.

Условие выполнения реакции: кислая среда. В щелочной среде Fe³⁺ образует осадок Fe(OH)₃.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2–3 капли раствора соли Fe³⁺, прибавляют 1–2 капли соляной кислоты и 2–3 капли раствора тиоцианата калия или аммония; при наличии Fe³⁺-ионов происходит окрашивание раствора в красный цвет. Реакцию проводят и капельным методом на фильтровальной бумаге.

7.3.3. Аналитические реакции обнаружения катиона марганца(II) (Mn²⁺)

Марганец – это элемент, который присутствует в организме в небольших количествах. Он играет важную роль в метаболизме белков и жирных кислот, а также в росте и развитии костей. Марганец необходим для поддержания здоровья нервной системы и может способствовать снижению риска возникновения эпилептических приступов. Он также важен для предотвращения анемии, вызванной дефицитом железа, и для усвоения организмом тиамина и витамина Е. Марганец является ключевым элементом в синтезе ферментов, которые участвуют в окислении жиров и метаболизме пуринов. В пищевых добавках часто содержатся соединения марганца(II), которые можно принимать в виде таблеток или капсул.

Из солей марганца(VII) в медицине применяется перманганат калия KMnO₄, раствор которого используют как антисептическое

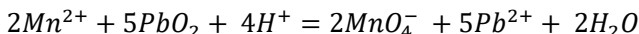
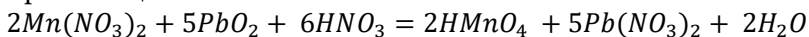
и обезвреживающее средство для промывания ран, полосканий, спринцеваний. Внутрь применяется в растворах при отравлениях для промывания желудка.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы марганца(II): глюконат марганца и другие.

Наиболее характерной и специфической реакцией на катионы Mn^{2+} , дающей возможность открывать их следы, даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является реакция окисления Mn^{2+} до перманганат-иона MnO_4^- , который обладает интенсивной малиновой окраской. Для окисления Mn^{2+} до MnO_4^- применяется двуокись свинца PbO_2 , висмутат натрия $NaBiO_3$, персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и другие окислители.

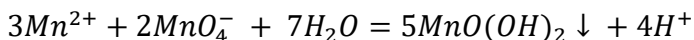
7.3.3.1. Реакция окисления оксидом свинца(IV) – PbO_2

Оксид свинца(IV) в азотнокислой среде (при нагревании) окисляет ионы Mn^{2+} до MnO_4^- , который придаёт раствору малиново-красный цвет.



Выполнение реакции. Помещают в коническую пробирку немного порошка PbO_2 , добавляют 1 мл раствора HNO_3 (1:1) и одну каплю (не больше) раствора соли марганца(II). Смесь кипятят 1–2 минуты. После охлаждения разбавляют 8–10 каплями дистиллированной воды и центрифугируют. Малиново-красный цвет центрифугата указывает на образование $HMnO_4$ (т. е. иона MnO_4^-).

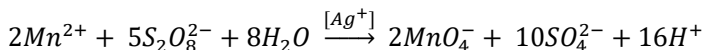
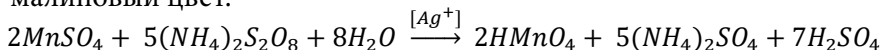
Условия выполнения реакции: азотнокислая среда, нагревание, небольшое количество ионов Mn^{2+} . В избытке Mn^{2+} ионы MnO_4^- не образуются, так как они восстанавливаются катионами Mn^{2+} до чёрного осадка $MnO(OH)_2$:



Анионы Cl^- , Br^- , I^- и другие восстановители, которые восстанавливают ионы MnO_4^- , мешают этой реакции. Однако в ходе анализа галогениды удаляют осаждением $AgNO_3$.

7.3.3.2. Реакция окисления персульфатом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Катионы Ag^+ катализируют реакцию окисления иона Mn^{2+} до MnO_4^- персульфатом аммония. Раствор при этом окрашивается в малиновый цвет.

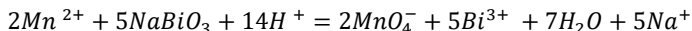


В отсутствии ионов Ag^+ , а также при избытке Mn^{2+} , вместо MnO_4^- образуется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Выполнение реакции. В пробирку кладут небольшое количество твердого $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, приливают 5–6 мл 2 молярного раствора азотной кислоты, 5–10 капель 0,01 молярного раствора AgNO_3 (как катализатор), содержимое пробирки нагревают до 60–70 °С. Затем вносят в пробирку на кончике стеклянной палочки очень небольшое количество исследуемого раствора, который при наличии в нем катиона Mn^{2+} окрашивает жидкость в пробирке в розово-малиновый цвет (окисление Mn^{2+} до MnO_4^-).

7.3.3.3. Реакция окисления висмутатом натрия – NaBiO_3

Висмутат натрия на холоде окисляет соли марганца(II) до MnO_4^- малинового цвета. На холоде ионы Cl^- и небольшой избыток Mn^{2+} не взаимодействуют с MnO_4^- и значит, не мешают реакции.

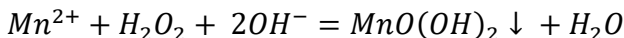


Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли марганца(II) прибавляют 3–4 капли раствора HNO_3 ($c = 6$ моль/л) и 5–6 капель воды, после чего вносят в раствор стеклянным шпателем немного порошка NaBiO_3 . Перемешав, центрифугируют избыток реактива и наблюдают малиново-фиолетовую окраску раствора.

Условие выполнения реакции: в азотнокислой среде, на холоде.

7.3.3.4. Реакция окисления пероксидом водорода H_2O_2 в щелочной среде

Пероксид водорода в присутствии NaOH (или KOH) окисляет катионы Mn^{2+} с образованием осадка черного цвета $MnO(OH)_2$.



Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли марганца(II) прибавляют 1–2 каплю раствора щёлочи (NaOH или KOH) и 2–3 капли раствора H_2O_2 . Наблюдают образование чёрного осадка.

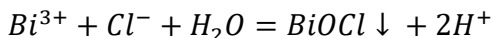
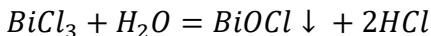
7.3.4. Аналитические реакции обнаружения катиона висмута (Bi^{3+})

Соли висмута, обладают вяжущими, антисептическими свойствами, используются для лечения язвы желудка и двенадцатиперстной кишки, воспалительных заболеваний кожи и слизистых оболочек. Ряд органических соединений висмута в комбинации с пенициллинами применяются для лечения сифилиса.

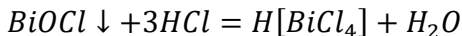
Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы висмута(III): карбонат висмута ($(BiO)_2CO_3$), нитрат гидроксовисмута $Bi(OH)_2NO_3$, висмут субцитрат, висмут субнитрат и другие.

7.3.4.1. Реакция с водой – H_2O

При разбавлении растворов солей висмута(III) водой образуется белый осадок хлороксида (хлорид висмута)



При нагревании с избытком HCl осадок растворяется.

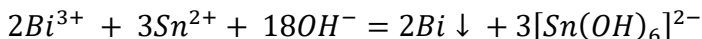
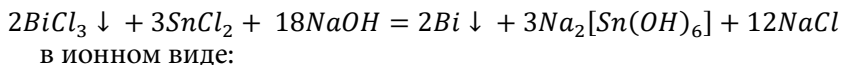
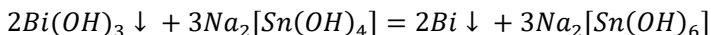
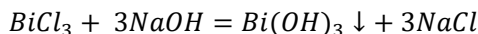
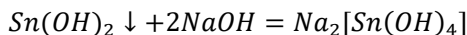
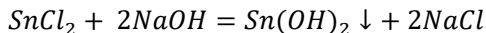


Разбавление полученного раствора вновь приводит к образованию белого осадка.

Выполнение реакции. 1–2 капли раствора соли висмута (лучше хлорида) сильно разбавляют водой. Выпадает белый осадок BiOCl . Изучают отношение осадка к действию HCl .

7.3.4.2. Реакция со станнитом натрия – $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$

$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ или $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ восстанавливают Bi^{3+} в щелочной среде до металлического висмута (осадок чёрного цвета).



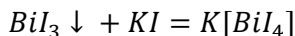
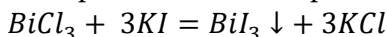
Выполнение реакции. К 2 каплям свежеприготовленного раствора SnCl_2 приливают по каплям раствор KOH (или NaOH) до полного растворения образующегося вначале осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$.



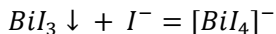
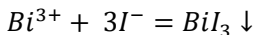
Затем к полученному раствору $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ добавляют ещё несколько капель разбавленного раствора щёлочи и одну каплю раствора соли висмута. Наблюдают выпадение черного осадка металлического висмута.

7.3.4.3. Реакция с иодидом калия – KI

Иодид калия взаимодействует с солями висмута(III), образуя чёрный осадок BiI_3 , растворимый в избытке реактива:



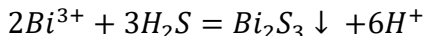
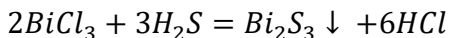
в ионном виде:



Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли висмута(III) прибавляют каплю раствора KI. Наблюдают образование чёрного осадка. Добавляют избыток раствора KI и наблюдают образование растворимого комплекса $K[BiI_4]$ оранжевого цвета.

7.3.4.4. Реакция с сероводородом – H_2S (или $(NH_4)_2S$) (фармакопейная)

Сероводород (или $(NH_4)_2S$ в кислой среде) образует с солями Bi^{3+} чёрный осадок Bi_2S_3 (смотри Таблицу 5).



Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли висмута(III) прибавляют 3–4 капли $(NH_4)_2S$. Наблюдают образование чёрного осадка.

Катионы висмута можно так же осадить с помощью бихромата калия (осадок жёлтого цвета $(BiO)_2Cr_2O_7$), 8-оксихинолина и KI (осадок ярко оранжевого цвета $[BiI_4]Oxch$) и других реактивов.

7.3.5. Аналитические реакции обнаружения катиона магния (Mg^{2+})

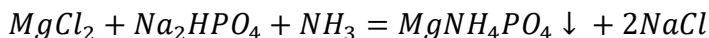
Магний выполняет множество важных функций в организме. По содержанию в организме он занимает четвертое место среди катионов организма и второе место среди внутриклеточных катионов. Общее количество магния, содержащегося в организме взрослого, составляет 20–28 г. Около 1 % магния находится во внеклеточной жидкости, приблизительно 6 0% — в костях, 20 % — в мышцах. Остальные 20% приходятся на другие ткани организма, причем большая часть сосредоточена в клетках печени. Кроме поддержания здоровья костей и зубов, магний также играет роль

в нормальном функционировании сердца, нервной системы и скелетных мышц, которые нуждаются в магии для оптимальной работы. Он также обеспечивает правильное использование витамина D в организме, необходим для производства энергии и участвует в синтезе ДНК и РНК.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы магния: оксид магния (MgO), пероксид магния (MgO_2) – используют в медицинской практике для лечения желудка, сульфат магния ($MgSO_4$) – как слабительное и спазмолитическое средство, карбонат гидроксомагния ($(MgOH)_2CO_3$) и гидратированный кремнекислый магний (тальк) – входят в состав присыпок, трисиликат магния, аспарат магния и другие.

7.3.5.1. Реакция с гидрофосфатом натрия – Na_2HPO_4 (фармакопейная)

Гидрофосфат натрия образует с солями магния в присутствии NH_3 и NH_4Cl белый кристаллический осадок фосфата магния и аммония:



Осадок растворяется в кислотах.

Выполнение реакции. Смешивают в пробирке 1–2 капли раствора соли магния с 2–3 каплями раствора HCl с молярной концентрацией 2 моль/л и с 1–2 каплями раствора Na_2HPO_4 . После этого прибавляют по каплям раствор NH_3 , перемешивая содержимое пробирки после каждой капли, до слабощелочной реакции по фенолфталеину ($pH = 9$). Выпадает белый кристаллический осадок. Изучают отношение осадка к HCl и CH_3COOH .

Реакцию проводят и микрокристаллоскопическим путем.

Выполнение микрокристаллоскопической реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли магния и каплю раствора NH_4Cl . Стекло переворачивают каплей вниз и держат

над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Затем на стекло помещают еще каплю раствора Na_2HPO_4 . Через минуту рассматривают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов (Рис. 13).

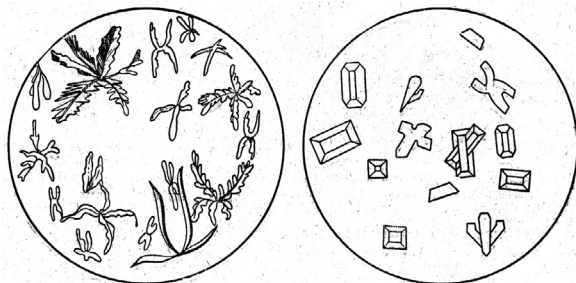
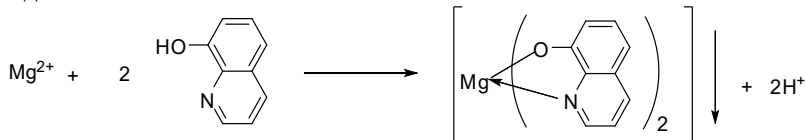


Рис. 13. Кристаллы MgNH_4PO_4
(при быстрой и медленной кристаллизации)

7.3.5.2. Реакция с 8-оксихинолином

Соли магния в аммиачной среде взаимодействуют с 8-оксихинолином с образованием зеленовато-жёлтого кристаллического осадка оксихинолината магния:



Катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Al^{3+} также образуют осадки с 8-оксихинолином.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли магния прибавляют 1 каплю раствора хлорида аммония, 2 капли 5%-ного спиртового раствора 8-оксихинолина и 2 капли раствора аммиака. Наблюдают выпадение зеленовато-жёлтого осадка.

Ионы магния Mg^{2+} можно обнаружить и с помощью других реактивов: с дифенилкарбазидом (красно-фиолетовый осадок), с оксалатом аммония (белый осадок MgC_2O_4) и др.

7.3.6. Аналитические реакции обнаружения катиона сурьмы (Sb(III) и Sb(V))

Роль сурьмы в физиологии пока плохо изучена. Известно, что сурьма образует связи с атомами серы (например, реагирует с группами SH ферментов), что приводит к его высокой токсичности.

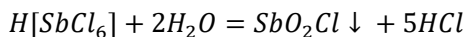
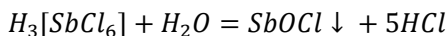
Однако, несмотря на негативные аспекты, связанные с токсичностью сурьмы, она и её соединения находят применение в медицине. В течение длительного времени препараты сурьмы, такие как Sb_2S_3 , $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, широко использовались в качестве экспекторантов и эметиков для лечения различных заболеваний. В Древней Греции оксид сурьмы применялся для лечения кожных заболеваний, а в средние века он использовался для лечения лепры и заболеваний сердца. Тем не менее, высокая токсичность сурьмы ограничивает её современное применение в медицине. В настоящее время препараты сурьмы успешно применяются для лечения лейшманий, а также в исследованиях свертываемости крови. Комплексы сурьмы также используются как лекарственные препараты для лечения паразитарных заболеваний у животных и людей.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы сурьмы: натрия стибоглюконат и натрия стиботартрат.

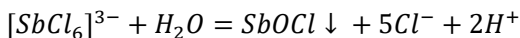
Ионы $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Sb}(\text{V})$ существуют только в кислых растворах и в основном в виде комплексных анионов типа $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{SbCl}_6]^-$ (анионы кислот $\text{H}_3[\text{SbCl}_6]$ и $\text{H}[\text{SbCl}_6]$).

7.3.6.1. Реакция с водой – H_2O

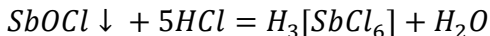
При разбавлении растворов солей $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Sb}(\text{V})$ водой образуются белые осадки хлороксидов:



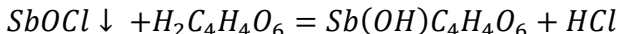
или в ионной форме:



При нагревании с избытком соляной кислоты осадки SbOCl и SbO_2Cl растворяются, а при добавлении воды выпадают вновь.



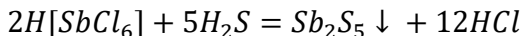
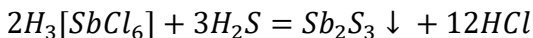
SbOCl растворяется также в винной кислоте (в отличие от BiOCl):



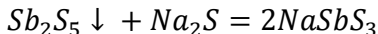
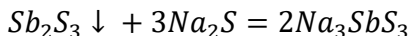
Выполнение реакции. В две пробирки берут по 2–3 капли растворов солей Sb(III) и Sb(V) и сильно разбавляют водой. Выпадают белые осадки. Изучают отношение осадков к действию соляной кислоты.

7.3.6.2. Реакция с сероводородом – H₂S

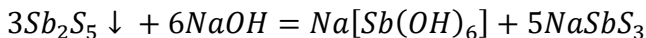
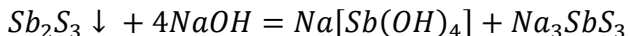
При действии сероводородной воды или растворимых сульфидов на соли Sb(III) и Sb(V) образуются оранжевые осадки сульфидов сурьмы:



Осадки растворимы в избытке Na₂S с образованием тиосолей:



Так же сульфиды Sb(III) и Sb(V) растворимы в избытке щёлочи:



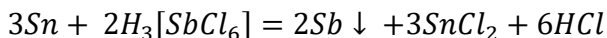
Sb₂S₃ и Sb₂S₅, в отличие от сульфидов мышьяка, нерастворимы в (NH₄)₂CO₃.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли Sb(III) или Sb(V) прибавляют каплю раствора HCl, разбавляют 5 каплями

воды и добавляют 1–2 капли раствора Na_2S . Выпадает оранжевый осадок. Изучают действие Na_2S , NaOH и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на осадок.

7.3.6.3. Реакция с металлами

Mg , Fe , Sn и другие металлы, стоящие в электрохимическом ряду активности металлов левее Sb , восстанавливают ионы Sb(III) и Sb(V) в кислом растворе до металлической сурьмы (чёрный осадок):

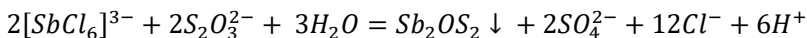
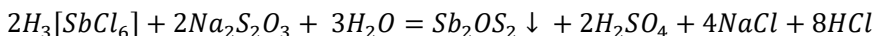


Реакции мешает присутствие ионов As , которые также восстанавливаются до металла.

Выполнение реакции. На кусочек оловянной фольги помещают каплю солянокислого раствора соли Sb(III) или Sb(V) и оставляют на некоторое время. Образуется чёрное пятно металлической сурьмы.

7.3.6.4. Реакция катиона Sb(III) с тиосульфатом натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Тиосульфат натрия образует с катионом Sb(III) при нагревании красный осадок серооксида сурьмы(III) Sb_2OS_2 :



Ионы Bi^{3+} мешают реакции из-за выпадения чёрного осадка Bi_2S_3 , который будет маскировать окраску серооксида сурьмы. По той же причине мешают реакции катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} .

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли сурьмы Sb(III) прибавляют каплю серной кислоты, 5–6 капель воды, кристаллик тиосульфата натрия и нагревают. Наблюдают выпадение красного осадка.

7.4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (ХОД АНАЛИЗА)

Дробным методом можно обнаружить почти все катионы V аналитической группы.

7.4.1. Дробный метод обнаружения катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и Bi^{3+}

а) Обнаружение иона Fe^{2+} . К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют одну каплю раствора HCl и 2–3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При наличии ионов Fe^{2+} образуется синий осадок.

б) Обнаружение иона Fe^{3+} . 2–3 капли анализируемого раствора подкисляют соляной кислотой и добавляют раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии ионов Fe^{3+} образуется синий осадок.

Наличие в анализируемом растворе ионов Fe^{3+} можно подтвердить, проводя реакцию с NH_4SCN . В результате получается растворимое комплексное соединение кроваво-красного цвета.

в) Обнаружение иона Mn^{2+} . Берут в центрифужную пробирку 3–4 капли раствора HNO_3 , добавляют немного порошка NaBiO_3 и одну каплю анализируемого раствора. Перемешав стеклянной палочкой, центрифугируют избыток реактива. При наличии в исследуемом растворе катиона Mn^{2+} наблюдают малиновый цвет центрифугата.

г) Обнаружение иона Bi^{3+} . К 2–3 каплям раствора SnCl_2 прибавляют по каплям 20%-ный раствор NaOH до полного растворения осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и потом добавляют одну (только одну) каплю анализируемого раствора. При наличии в растворе ионов Bi^{3+} образуется чёрный осадок металлического висмута.

7.4.2. Обнаружение катионов $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{V})$, и Mg^{2+} в ходе систематического метода анализа

а) Обнаружение и отделение ионов $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Sb}(\text{V})$. Берут в конической пробирке 1–2 капли анализируемого раствора, прибавляют одну каплю раствора соляной кислоты, 10–12 капель воды и нагревают на водяной бане. Образовавшийся осадок, который мо-

жет содержать SbOCl , SbO_2Cl и BiOCl , центрифугируют и отделяют от раствора. Осадок обрабатывают раствором винной кислоты, причем хлороксиды сурьмы растворяются, а BiOCl остаётся в осадке. В полученном виннокислом растворе открывают ионы Sb(III) и Sb(V) реакцией с сероводородной водой (образуются оранжевые осадки Sb_2S_3 и Sb_2S_5).

б) Обнаружение и отделение иона Mg^{2+} . Центрифугат, полученный после отделения осадка хлороксидов сурьмы и висмута, в котором могут находиться катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} , обрабатывают раствором NaOH или KOH , добавляют H_2O_2 . Полученный осадок (Fe(OH)_3 , MnO(OH)_2 , Mg(OH)_2) нагревают на водяной бане, хорошо перемешивают стеклянной палочкой и затем центрифугируют. Несколько раз осадок промывают дистиллированной водой и растворяют при нагревании в концентрированном растворе хлорида аммония. При этом гидроксид магния переходит в раствор, в котором и открывают ион Mg^{2+} реакцией с Na_2HPO_4 .

Ниже приведена схема систематического хода анализа смеси катионов V аналитической группы (Рис. 14).

7.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Выполните общие и избирательные реакции катионов V аналитической группы.
2. Выполните аналитические реакции обнаружения катионов V аналитической группы.
3. Выполните учебную задачу по анализу раствора, содержащего смесь катионов V аналитической группы.

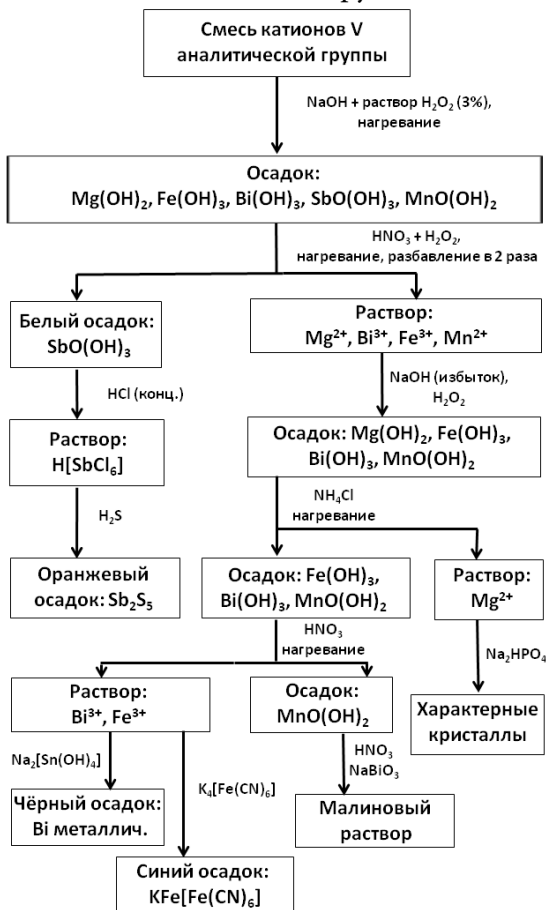


Рис. 14. Схема систематического анализа смеси катионов V аналитической группы.

7.6. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 7

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Общая характеристика катионов V аналитической группы.
2. Общие и избирательные реакции катионов V аналитической группы.
3. Действие группового реактива на катионы пятой аналитической группы.
4. Использование окислительно-восстановительных реакций для обнаружения катионов V аналитической группы.
5. Гидролиз солей катионов V аналитической группы.
6. Реакции обнаружения катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} .
7. Фармакопейные реакции обнаружения катионов магния, железа(II), висмута(III).
8. Назовите лекарственные вещества, содержащие катионы V аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Напишите уравнения реакций катионов пятой аналитической группы с групповым реактивом. Как можно разделить катионы V аналитической группы от катионов IV группы?
2. С какими общими реактивами взаимодействуют катионы V аналитической группы? Подтвердите ответ уравнениями соответствующих химических реакций. Укажите аналитические эффекты этих реакций.
3. Напишите уравнения реакций обнаружения катиона Fe(II) . Укажите аналитические эффекты этих реакций.
4. Напишите уравнение реакции обнаружения катиона Fe(III) с гексацианоферратом(II) калия. Укажите аналитический эффект реакции.
5. Укажите условия реакции обнаружения катионов магния с гидрофосфатом натрия.
6. Напишите окислительно-восстановительные реакции, которые используются для обнаружения катиона Mn(II) с: PbO_2 ,

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaBiO_3 и H_2O_2 . Укажите аналитические эффекты и условия проведения этих реакций.

7. Какова роль нитрата серебра при окислении ионов Mn^{2+} персульфатом аммония?
8. Напишите уравнение реакции обнаружения катиона Bi(III) с солями олова(II), KI , Na_2S (или H_2S). Укажите аналитические эффекты и условия проведения этих реакций.
9. Напишите реакцию гидролиза солей катиона висмута(III).
10. Предложите ход анализа смеси катионов V аналитической группы.
11. Предложите ход анализа смеси катионов: а) Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ; б) Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ; в) Fe^{2+} , Bi^{2+} , Mg^{2+} .
12. Можно ли обнаружить катион Mg^{2+} в присутствии Fe^{2+} ?
13. Укажите сходные свойства гидроксидов Fe(OH)_2 и Mg(OH)_2 ?
14. Какие катионы V группы подвергаются гидролизу с образованием белого осадка?
15. Укажите катион пятой группы, который образует с KI осадок, растворимый в избытке реактива?
16. Сульфиды этих катионов оранжевого цвета. О каких ионах идет речь?
17. С помощью каких реактивов можно доказать подлинность лекарственных препаратов содержащих катионы железа(II)?
18. С помощью каких реактивов можно доказать подлинность лекарственных препаратов содержащих катионы магния?
19. С помощью каких реактивов можно доказать подлинность лекарственных препаратов содержащих катионы висмута?

8. АНАЛИЗ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К катионам шестой аналитической группы относятся ионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Cd^{2+} . Хлориды, сульфаты и нитраты этих катионов хорошо растворимы в воде. Водные растворы солей меди(II) окрашены в голубой цвет, кобальта(II) – в розовый, а никеля(II) – в зелёный. Растворы солей ртути и кадмия бесцветны.

Гидроксиды катионов этой группы являются труднорастворимыми электролитами. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Hg}(\text{OH})_2$ неустойчивы и разлагаются на соответствующий оксид и воду: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – при нагревании, а $\text{Hg}(\text{OH})_2$ – при обычной температуре.

Для катионов этой группы характерны реакции комплексообразования. С водным раствором аммиака образуют гидроксиды, которые растворяются в избытке NH_3 с образованием комплексных соединений состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, где $n = 4$ или 6. Гидроксид ртути растворяется в избытке аммиака только при нагревании и в присутствии NH_4Cl .

Групповым реактивом на катионы VI группы является концентрированный раствор аммиака в присутствии NH_4Cl . Этим реактивом отделяют VI группу катионов, которые оказываются в растворе в виде аммиачных комплексов, от V группы, гидроксиды которой не растворяются в аммиаке.

Некоторые катионы VI аналитической группы имеют большое биологическое значение и широко применяются в медицине и фармации.

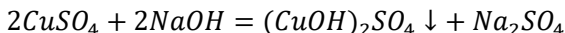
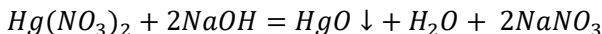
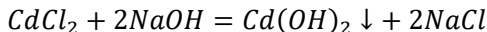
8.2. ОБЩИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Катионы VI аналитической группы взаимодействуют со следующими общими и избирательными реактивами: NH_3 , H_2S , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 и др. (см. табл. 6).

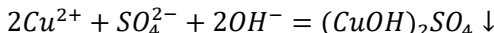
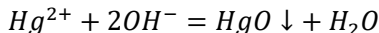
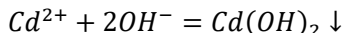
8.2.1. Реакции со щелочами – NaOH (или KOH)

Щелочи осаждают катионы VI аналитической группы, образуя гидроксиды, основные соли или оксиды (см. табл. 6).

Например:



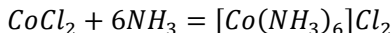
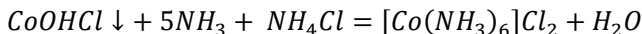
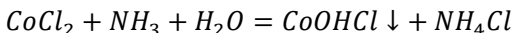
в ионной форме



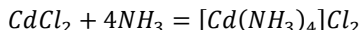
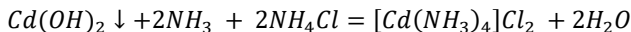
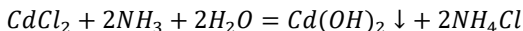
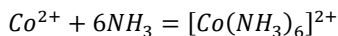
Выполнение реакций. Берут в 5 пробирках по 2–3 капли растворов солей соответствующих катионов VI группы и прибавляют такой же объём раствора щелочи. Наблюдают образование осадков различного цвета.

8.2.2. Реакции с концентрированным раствором аммиака – NH₃

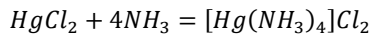
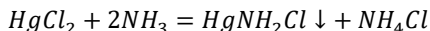
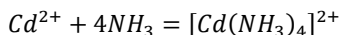
Раствор аммиака (не в избытке) взаимодействует с катионами шестой группы с образованием осадков гидроксидов (Cd²⁺), основных солей (Cu²⁺, Ni²⁺ и Co²⁺) или амидных соединений (Hg²⁺). При добавлении избытка концентрированного раствора аммиака полученные осадки растворяются с образованием комплексных солей. Образование аммиачного комплекса ртути(II) происходит при нагревании и добавлении NH₄Cl (см. табл. 6).



в ионной форме:



в ионной форме:



Растворы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ довольно устойчивы, за исключением аммиаката кобальта, который постепенно (под влиянием кислорода воздуха) переходит в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, имеющего вишнёво-красный цвет. В присутствии H_2O_2 и других окислителей реакция протекает мгновенно.

Выполнение реакций. Берут 5 пробирок, вносят в каждую из них по 3 капли растворов солей меди(II), ртути(II), кадмия, никеля и кобальта(II), добавляют по 3 капли концентрированного раствора NH_3 , перемешивают стеклянной палочкой. Наблюдают образование осадков различного цвета. Затем добавляют в каждую пробирку избыток реактива и обращают внимание на растворение осадков, за исключением HgNH_2Cl , который растворяется только после добавления NH_4Cl и нагревания на водяной бане.

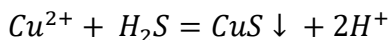
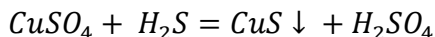
8.2.3. Реакции с сероводородом – H_2S (или сульфидом натрия Na_2S)

Сероводород (или Na_2S) осаждает все катионы шестой аналитической группы в виде сульфидов чёрного цвета (CdS жёлтого цвета).

Таблица 6
Продукты общих и избирательных реакций катионов VI аналитической группы

РЕАКТИВЫ	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
NaOH	$\text{CuOHCl} \downarrow$ голубой осадок	$\text{HgO} \downarrow$ жёлтый осадок	$\text{CoOHCl} \downarrow$ синий осадок	$\text{NiOHCl} \downarrow$ зелёный осадок	Cd(OH)_2 белый осадок
NH_3 (разбавленный раствор)	$\text{CuOHCl} \downarrow$ голубой осадок	$[\text{HgNH}_2]\text{Cl} \downarrow$ белый осадок	$\text{CoOHCl} \downarrow$ синий осадок	$\text{NiOHCl} \downarrow$ зелёный осадок	Cd(OH)_2 белый осадок
NH_3 (концентрирован- ный раствор)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ раствор синего цвета	$[\text{HgNH}_2]\text{Cl} \downarrow$ белый осадок	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ грязно-оран- жевый раствор	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ раствор синего цвета	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ бесцветный рас- твор
NH_3 (конц.) + NH_4Cl	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ раствор синего цвета	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ бесцветный раствор	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ грязно-оран- жевый раствор	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ раствор синего цвета	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ бесцветный рас- твор
H_2S	$\text{CuS} \downarrow$ чёрный осадок	$\text{HgS} \downarrow$ чёрный осадок	$\text{CoS} \downarrow$ чёрный осадок	$\text{NiS} \downarrow$ чёрный осадок	$\text{CdS} \downarrow$ жёлтый осадок
Na_2CO_3	$\text{CuCO}_3 \downarrow$ голубой осадок	$\text{HgCO}_3 \downarrow$ бурый осадок	$(\text{CoOH})_2\text{CO}_3 \downarrow$ голубой оса- док	$\text{NiCO}_3 \downarrow$ зелёный осадок	$\text{CdCO}_3 \downarrow$ белый осадок
Na_2HPO_4	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ голубой осадок	$\text{HgHPO}_4 \downarrow$ белый осадок	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ фиолетовый осадок	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ зелёный осадок	$\text{CdHPO}_4 \downarrow$ белый осадок

Пример:



Сульфиды кобальта и никеля осаждаются только из нейтральных и слабощелочных растворов, а сульфиды остальных катионов VI группы выпадают в осадок и в солянокислых растворах ($\text{pH} = 0 - 1$).

Выполнение реакций. Берут 5 пробирок, и в каждую наливают 3–4 капли солей меди(II), ртути(II), кадмия, никеля и кобальта и добавляют по 6–8 капель сероводородной воды. Наблюдают образование осадков. Проверяют растворимость полученных осадков в сильных кислотах (NiS и CoS растворяются легче).

8.2.4. Реакции с солями слабых кислот (Na_2CO_3 , Na_2HPO_4)

Карбонат натрия, гидрофосфат натрия и другие соли слабых кислот осаждают катионы шестой аналитической группы в виде основных солей, средних солей или кислых солей (см. табл. 6).

8.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

8.3.1. Аналитические реакции обнаружения катиона меди (Cu^{2+})

Медь является неотъемлемым элементом для организма, так как способствует усвоению железа и снижает риск развития анемии. Кроме того, медь обладает антиоксидантными свойствами, которые помогают бороться с действием свободных радикалов, снижая уровень окислительного стресса в организме. Также медь известна своими противовоспалительными, антимикробными и антибактериальными свойствами. Поэтому поддержание оптимального уровня меди в организме является крайне важным.

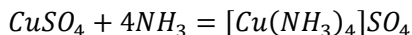
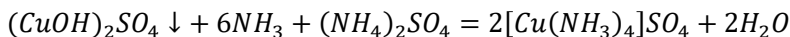
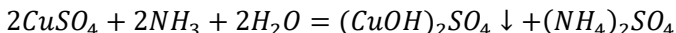
Из солей меди в медицинской практике применяют сульфат меди – внутрь в растворах как рвотное средство и при отравлениях фосфором, наружно – как прижигающее и вяжущее средство. В малых дозах растворы применяют при лечении анемий.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы меди: сульфат меди (CuSO_4), оксид меди (CuO), глюконат меди и другие.

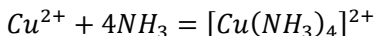
Водные растворы солей меди(II) окрашены в голубой цвет.

8.3.1.1. Реакция с раствором аммиака – NH_3 (фармакопейная)

Раствор аммиака осаждает соли меди(II) в виде основных солей голубого или сине-зелёного цвета. Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синего цвета.



в ионной форме:



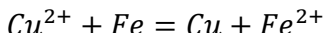
Реакции мешает ион Ni^{2+} , который образует растворимый комплекс почти такого же цвета.

Выполнение реакции. 2–3 капли раствора соли меди (II) помещают в пробирку и прибавляют 3–4 капли концентрированного раствора NH_3 , перемешивают стеклянной палочкой. Наблюдают образование осадка сине-зеленого цвета. Затем добавляют избыток реактива и обращают внимание на растворение осадка и появление интенсивного синего окрашивания.

Условия проведения. а) $\text{pH} > 9$ (достигается раствором аммиака); б) отсутствие в растворе катионов Ni^{2+} и Co^{2+} ; в) восстановители (формальдегид, хлорид олова(II)), восстанавливающие в аммиачной среде ионы Cu^{2+} , должны отсутствовать.

8.3.1.2. Реакция восстановления металлами (фармакопейная)

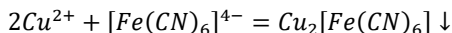
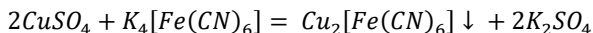
Fe , Zn , Al и другие металлы восстанавливают катион Cu^{2+} до свободного металла, имеющего вид красной губчатой массы:



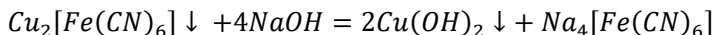
Выполнение реакции. На обезжиренную или зачищенную металлическую пластинку (алюминиевую, железную или цинковую) наносят каплю раствора соли меди(II), подкисленного серной кислотой. Через некоторое время наблюдают появление красноватого пятна металлической меди.

8.3.1.3. Реакция с гексацианоферратом(II) калия – $K_4[Fe(CN)_6]$

Гексацианоферрат(II) калия — $K_4[Fe(CN)_6]$ — выделяет из слабых растворов солей меди(II) красно-бурый осадок гексацианоферрата(II) меди(II):



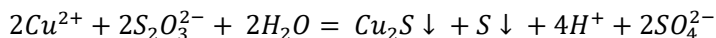
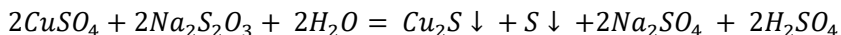
Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в аммиаке (образование комплексного соединения). Он разлагается также при действии щелочей:



Выполнение реакции. 2–3 капли раствора соли меди (II) помещают в пробирку и прибавляют 3–4 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Наблюдают появление красно-бурого осадка. Проверяют его растворимость в кислотах, щелочах и аммиаке.

8.3.1.4. Реакция с тиосульфатом натрия – $Na_2S_2O_3$

Тиосульфат натрия — $Na_2S_2O_3$ —, прибавленный к подкисленному раствору соли меди, обесцвечивает его вследствие образования комплексной соли. При нагревании полученного раствора, образуется темно-бурый осадок смеси Cu_2S с серой (или CuS).



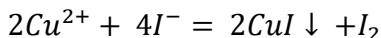
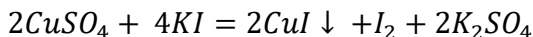
Так как Cd^{2+} при действии $Na_2S_2O_3$ в кислой среде не образует осадка сульфида, эта реакция может быть использована для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} .

Аналогично протекает реакция между тиосульфатом натрия и Hg^{2+} , причём полученный чёрный осадок HgS не растворяется в азотной кислоте, в отличие от Cu_2S . Это используется в качественном анализе для разделения Cu^{2+} от Hg^{2+} .

Выполнение реакции. Берут в пробирку 2–3 капли раствора соли меди, добавляют 4–5 капель воды, 2–3 капли раствора серной кислоты и 2–3 кристаллика $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемешивают раствор стеклянной палочкой и нагревают. Наблюдают образование тёмно-бурого осадка.

8.3.1.5. Реакция с иодидом калия – KI

Иодид калия реагирует с солями меди(II) с выделением свободного йода и белого осадка иодида меди(I) – CuI :



Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли меди (II) добавляют 3–4 капли раствора KI. Наблюдают образование тёмного, почти бурого цвета (смесь I_2 темно-коричневого цвета и CuI белого цвета) осадка.

8.3.2. Аналитические реакции обнаружения катиона ртути(II) (Hg^{2+})

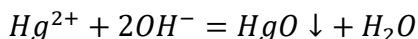
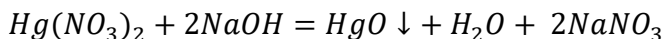
Токсичность соединений ртути ограничивает их использование, однако иногда это свойство может быть полезным. Хлорид ртути (HgCl_2), известный как сулема, является ядом, но также был одним из первых антисептиков, который применялся для дезинфекции белья, одежды, стен и для лечения кожных заболеваний. В медицине применяются соли фосфата ртути, сульфата ртути, иодида ртути и другие соединения. Оксид ртути (HgO) используется в виде мази с концентрацией 1–2 % в офтальмологии и дерматологии. Амидхлорид ртути применяют для приготовления антисептических и противовоспалительных мазей. Органортутьевые производные обладают более низкой токсичностью и более интенсивной

активностью. Например, фенилмеркуриборат обладает бактериостатическим и противогрибковым эффектами. В водном растворе он проявляет антисептическое и дезинфицирующее действие. Важно отметить, что применение ртути и ее соединений должно осуществляться с особой осторожностью и только под наблюдением специалистов.

Соли ртути ядовиты!

8.3.2.1. Реакция со щелочами (фармакопейная)

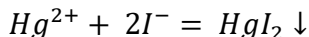
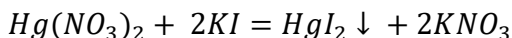
Едкие щелочи осаждают из растворов солей ртути(II) жёлтый осадок оксида ртути – HgO (гидроксид ртути(II) — $\text{Hg}(\text{OH})_2$ — нестабилен и легко разлагается):



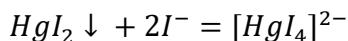
Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавляют эквивалентный объём щелочи. Наблюдают образование осадка оксида ртути (II) жёлтого цвета.

8.3.2.2. Реакция с иодидом калия – KI (фармакопейная)

Иодид калия KI с солями ртути(II) образует красный осадок иодида ртути(II) – HgI_2 . Реакции мешают катионы: Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ и др.



Осадок растворяется в избытке реактива с образованием бесцветной комплексной соли:



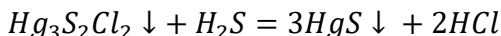
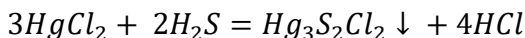
Если к раствору соли $K_2[HgI_4]$ добавить KOH , получится реактив Несслера, который с солями аммония образует бурый осадок:



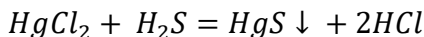
Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли ртути(II) добавляют такой же объём раствора KI . Наблюдают образование красного осадка HgI_2 . Испытывают его растворимость в избытке реактива.

8.3.2.3. Реакция с сероводородом – H_2S или Na_2S (фармакопейная)

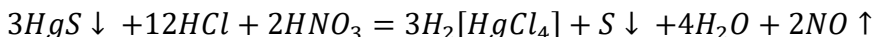
Сероводород и растворимые сульфиды осаждают из растворов солей ртути(II) чёрный осадок сульфида ртути:



.....



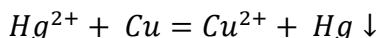
Осадок нерастворим в кислотах, даже в концентрированной азотной кислоте, а растворим только в «царской водке» (смесь концентрированных HNO_3 и HCl):



Выполнение реакции. К 2–3 каплям $HgCl_2$ добавляют 5–6 капель разбавленного раствора соляной кислоты. Через полученный раствор пропускают ток H_2S (в вытяжном шкафу!). Наблюдают, как постепенно из раствора выпадет черный осадок HgS . Эта реакция настолько чувствительна, что ею открываются ничтожные следы катионов ртути.

8.3.2.4. Реакция восстановления металлической медью – Cu

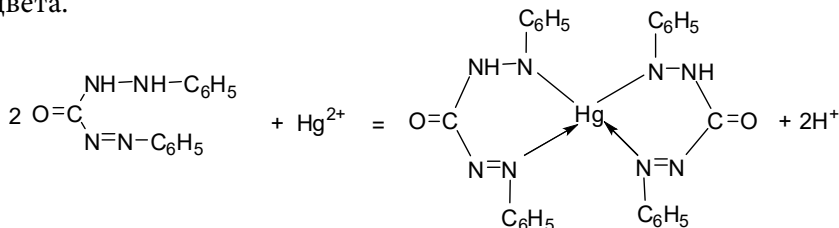
Металлическая медь восстанавливает Hg^{2+} до свободной ртути:



Выполнение реакции. Вносят медную пластинку или проволочку в подкисленный раствор соли ртути(II). Через несколько минут наблюдают образование на поверхности пластинки блестящего пятна металлической ртути (лучше заметно, если протереть пластинку фильтровальной бумагой).

8.3.2.5. Реакция с дифенилкарбазидом (или дифенилкарбазоном)

Дифенилкарбазид (или дифенилкарбазон) образует с Hg^{2+} в азотнокислой среде характерный осадок синего или фиолетового цвета.



Дифенилкарбазидом и дифенилкарбазоном катионы Hg^{2+} можно открывать лишь в отсутствие ионов Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} и AsO_4^{3-} , так как эти ионы с указанными реактивами тоже окрашивают раствор в сине-фиолетовый цвет.

Выполнение реакции. На капельную (фарфоровую) пластинку помещают каплю исследуемого раствора, на эту каплю – каплю азотной кислоты и каплю раствора дифенилкарбазида или дифенилкарбазона. В исследуемом растворе ионов ртути образуется сине-фиолетовая окраска дифенилкарбазоновой соли.

8.3.3. Аналитические реакции обнаружения катиона никеля (Ni^{2+})

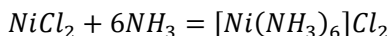
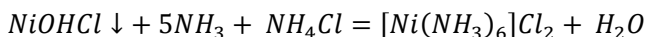
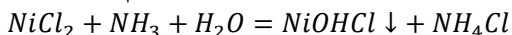
Никель – это элемент, присутствующий в нашем организме в незначительных количествах, но играющий важную роль. Недостаток никеля может стать причиной развития анемии, а избыток этого элемента – вызвать сердечный приступ. Однако, когда никель находится в правильном балансе, он принимает участие в регулировании уровня глюкозы в организме, стимулируя функции печени

и поджелудочной железы, а также способствуя усвоению глюкозы клетками. Особенно ценен никель в сочетании с другими элементами, например, цинком и кобальтом, так как он помогает стабилизировать уровень глюкозы в преддиабетических состояниях. Исследования подтверждают, что соединения никеля оказывают благотворное антигипертензивное действие и способны уменьшить нервозность. Кроме того, никель играет важную роль в поддержании структуры ДНК и целостности тканей, что делает его незаменимым элементом для здоровья и жизненной активности организма. Разбавленные водные растворы солей никеля окрашены в зеленый цвет, за счёт образования комплексного иона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

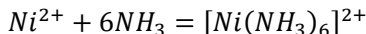
Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы никеля: сульфат никеля (NiSO_4) и другие.

8.3.3.1. Реакция с раствором аммиака – NH_3

NH_3 образует с солями никеля зелёный осадок основной соли, который растворяется в избытке реактива с образованием комплексной соли синего цвета:



в ионной форме:

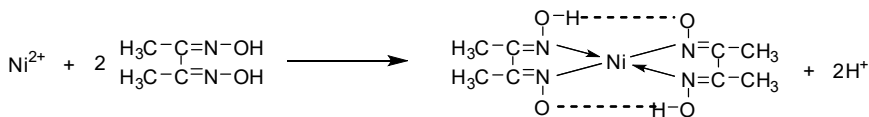


Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора NiCl_2 (или другой растворимой соли никеля) по каплям прибавляют концентрированный раствор аммиака NH_3 до образования синего раствора.

Реакции мешает ион Cu^{2+} , который образует растворимый комплекс такого же цвета.

8.3.3.2. Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева)

Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с Ni^{2+} в аммиачной среде характерный красный осадок внутрикомплексной соли:



Эта важнейшая реакция обнаружения Ni^{2+} .

Полное осаждение Ni^{2+} диметилглиоксимом происходит при $\text{pH} = 5-10$. Реакции мешает ион Fe^{2+} , который даёт с диметилглиоксимом растворимый комплекс, окрашенный в красный цвет. Должны отсутствовать также катионы, образующие с NH_3 окрашенные осадки гидроксидов (например, Fe^{3+} , они могут маскировать реакцию).

Выполнение реакции. На каплю раствора соли никеля действуют каплей раствора диметилглиоксима и каплей разбавленного раствора NH_3 . Выпадает красный осадок.

Выполняя реакцию капельным способом на бумаге с Na_2HPO_4 , можно обнаружить Ni^{2+} и в присутствии мешающих ионов. Для этого на полоску бумаги помещают каплю раствора Na_2HPO_4 , после чего к центру получившегося влажного пятна прикасаются капилляром с исследуемым раствором и снова действуют каплей раствора Na_2HPO_4 . После этого обводят пятно по периферии капилляром с раствором диметилглиоксима и обрабатывают его парами аммиака. В присутствии Ni^{2+} образуется розовое кольцо, а при больших количествах всё пятно окрашивается в розовый цвет.

Роль Na_2HPO_4 заключается в том, что он образует с катионами, мешающими реакции, малорастворимые фосфаты, например FePO_4 , которые остаются в центре пятна. Наоборот, более растворимый фосфат никеля располагается на периферии пятна.

8.3.4. Аналитические реакции обнаружения катиона кобальта (Co^{2+})

Кобальт – элемент, представленный в организме в незначительных количествах, играет важную роль в обмене веществ. Особенно ценным свойством этого микроэлемента является его присутствие в составе витамина B12, который, вместе с железом, считается эффективным антианемическим фактором. Кобальт также обладает

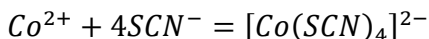
ценными сосудорасширяющими свойствами. В небольших дозах, в сочетании с железом и медью, он активно участвует в образовании эритроцитов, что способствует поддержанию оптимального уровня гемоглобина в крови. Кобальт в виде комплексных соединений – препаратов «коамид» и «цианокобаламин» – назначается для лечения заболеваний системы крови – анемий, для улучшения синтеза гемоглобина и усвоения препаратов железа. В виде глюконата кобальт входит в состав железосодержащих препаратов.

Оказывая благотворное влияние на организм, этот элемент активирует некоторые ферменты, что способствует повышению защитных функций организма и поддержанию целостности нервной системы. Кобальт также играет важную роль в процессах роста и развития, делая его важным компонентом для поддержания общего здоровья. Разбавленные растворы солей кобальта(II) окрашены в розовый цвет, за счёт образования комплексного иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Примеры лекарственных веществ, содержащих катионы кобальта: сульфат кобальта (CoSO_4), глюконат кобальта, хлорид кобальта (CoCl_2) и другие.

8.3.4.1. Реакция с тиоцианатом аммония – NH_4SCN

Тиоцианат аммония NH_4SCN образует с солями кобальта(II) растворимый комплекс сине-голубого цвета $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$:



Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли кобальта(II) добавляют немного кристаллического NH_4SCN или 4–5 капель насыщенного раствора NH_4SCN и содержимое пробирки хорошо перемешивают. Наблюдают появление сине-голубого окрашивания.

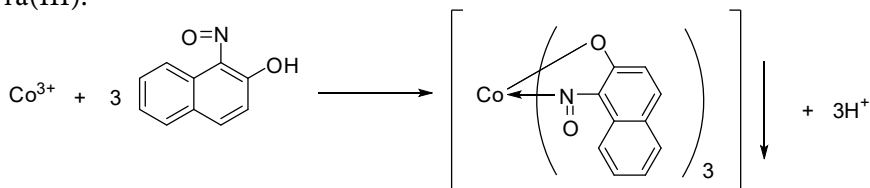
Чувствительность реакции сильно возрастёт при добавлении смеси диэтилового эфира с амиловым спиртом. Органический растворитель, при взбалтывании, экстрагирует комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ и окрашивается в интенсивно-синий цвет.

Реакции мешает Fe^{3+} , который даёт с NH_4SCN кроваво-красную окраску; она маскирует окраску, образуемую Co^{2+} . Поэтому Fe^{3+} связывают в устойчивый бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, прибавляя NH_4F или NaF в виде сухой соли до исчезновения красной окраски раствора.

Очень удобно проводить рассматриваемую реакцию капельным методом на полоске газетной бумаги, которая содержит «инкрустирующее» вещество – лигнин, в присутствии которого тиоцианатный комплекс кобальта приобретает большую устойчивость. Для выполнения реакции бумагу предварительно пропитывают насыщенным раствором NH_4SCN (в присутствии Fe^{3+} пропитывают бумагу и раствором NaF). При нанесении на такую бумагу капли исследуемого раствора образуется пятно синего цвета.

8.3.4.2. Реакция с α -нитрозо- β -нафтолом (реактив Ильинского)

α -нитрозо- β -нафтол сначала окисляет Co^{2+} до Co^{3+} , а затем образует красно-бурый осадок внутрикомплексной соли кобальта(III).



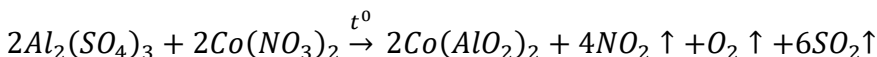
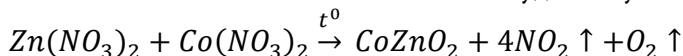
Выполнение реакции. 2–3 капли нейтрального или слабокислого раствора соли кобальта(II) (к сильноокислым растворам следует прибавить CH_3COONa) разбавляют несколькими каплями воды и, прибавив 2–3 капли реактива, нагревают. Наблюдают образование красно-бурого осадка.

Реакции мешает присутствие Fe^{3+} , образующего с реактивом чёрно-коричневый осадок.

В фармацевтической практике вместо этого реактива применяют нитрозо-R-соль, которая аналогично взаимодействует с Co^{2+} с образованием внутрикомплексной соли красного цвета.

8.3.4.3. Реакция с нитратом цинка – $Zn(NO_3)_2$ (или нитратом алюминия $Al(NO_3)_3$)

После сжигания кусочка фильтровальной бумаги, смоченной растворами соли цинка и нитрата кобальта(II), образуется зола, окрашенная в зелёный цвет цинкатом кобальта («зелень Ринмана»). Если вместо соли цинка, фильтровальную бумагу смочить нитратом алюминия, то после сжигания кайма золы будет голубого цвета.



Выполнение реакции. Смачивают небольшую полоску фильтровальной бумаги раствором соли цинка (или соли алюминия) и разбавленным раствором $Co(NO_3)_2$, высушивают и сжигают. Наблюдают окраску золы.

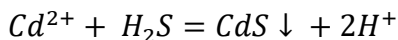
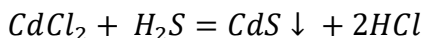
8.3.5. Аналитические реакции обнаружения катиона кадмия (Cd^{2+})

Кадмий – токсичный ультрамикроэлемент, который оказывает негативное влияние на множество систем организма и считается одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Несмотря на свою токсичность, человеческому организму требуется определенное количество кадмия, и он играет роль, хотя пока не полностью исследованную. Предполагается, что кадмий оказывает значительное влияние на обмен веществ и играет роль в синтезе гипуриновой кислоты в печени. Также он способен активизировать некоторые ферменты и влияет на обмен другими минеральными элементами, такими как кальций, железо, цинк и медь. Однако, стоит отметить, что до настоящего времени не было обнаружено ферментов, которые активируются исключительно кадмием в человеческом организме. Это указывает на необходимость дальнейших исследований, чтобы полностью понять механизмы взаимодействия кадмия с организмом и его роль в биологических процессах. Из-за высокой токсичности кадмия

рекомендуется минимизировать его воздействие на организм и ограничивать контакт с этим элементом, особенно из окружающей среды.

8.3.5.1. Реакция с сероводородом – H_2S

Сероводород (или Na_2S в кислой среде) образует с Cd^{2+} жёлтый или оранжевый осадок, нерастворимый в избытке реактива (в отличие от SnS_2 и As_2S_3):



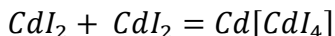
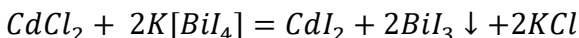
Реакции мешают катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} , которые с H_2S образуют чёрные осадки CuS и HgS .

Реакцию с сероводородом можно использовать для обнаружения катиона Cd^{2+} в присутствии Co^{2+} и Ni^{2+} , поскольку эти ионы не мешают реакции. Катионы Co^{2+} и Ni^{2+} осаждаются сероводородом только при $pH > 4-5$, в то время как CdS образуется и в сильноокислой среде.

Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора соли кадмия прибавляют несколько капель сероводородной воды (или Na_2S), выпадает жёлтый осадок.

8.3.5.2. Реакция с тетраиодовисмутатом калия – $K[BiI_4]$

Тетраиодовисмутат калия — $K[BiI_4]$ — разрушается при действии солей кадмия с образованием чёрного осадка — BiI_3 :



Выполнение реакции. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $K[BiI_4]$ и 1–2 капли раствора соли кадмия. Наблюдают появление чёрного пятна BiI_3 , которое исчезает при добавлении раствора KI или $Na_2S_2O_3$.

8.4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (ХОД АНАЛИЗА)

Анализируемый раствор смеси катионов VI аналитической группы может быть окрашенным или бесцветным.

Бесцветный раствор указывает на отсутствие катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Голубой цвет раствора, светло-зелёный и розовый свидетельствует о возможном присутствии ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и соответственно Co^{2+} .

8.4.1. Предварительные испытания (дробный анализ)

а) Обнаружение катиона Hg^{2+} . Медную пластинку (или медную монету) очищают наждачной бумагой, на неё наносят 2–3 капли исследуемого раствора и оставляют на несколько минут. При наличии Hg^{2+} появляется серое пятно металлической ртути, которая, при протирании фильтровальной бумагой, приобретает блестящий налёт (цвет амальгамы меди).

Обнаружить ион Hg^{2+} можно и реакцией с KI.

б) Обнаружение катиона Ni^{2+} . К 1–2 каплям исследуемого раствора добавляют $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (для маскировки иона Cu^{2+}), раствор аммиака до ощущения запаха аммиака и 1–2 капли диметилглиоксима. В присутствии иона Ni^{2+} образуется красный осадок. Реакцию можно также выполнить капельным способом.

в) Обнаружение катиона Co^{2+} . К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют раствор CH_3COONa (пока pH раствора не станет равным 4–5), кристаллический NH_4SCN и амиловый спирт. Смесь перемешивают. В присутствии иона Co^{2+} слой амилового спирта окрашивается в синий цвет. Реакцию можно выполнить и капельным способом.

8.4.2. Систематический метод анализа смеси катионов VI группы

а) Отделение катионов Cu^{2+} и Hg^{2+}

В коническую пробирку берут 4–5 капель исследуемого раствора, добавляют 5–6 капель разбавленной H_2SO_4 и 3–4 кристалла тиосульфата натрия. Смесь нагревают на водяной бане 3–5 минут. Образующийся чёрный осадок (CuS и HgS) центрифугируют и отделяют от раствора, в котором возможно содержатся катионы Co^{2+} и Ni^{2+} . Осадок и раствор (центрифугат) анализируют отдельно.

б) Обнаружение катиона Cu^{2+}

Осадок, в котором возможно наличие CuS и HgS , обрабатывают азотной кислотой, при этом CuS растворяется, а HgS – нет. Осадок HgS отделяют и отбрасывают, а в растворе обнаруживают ион Cu^{2+} с избытком NH_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или восстановлением до металлической меди.

в) Обнаружение катиона Cd^{2+}

На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю центрифугата, полученного после отделения осадка сульфидов меди и ртути, затем обрабатывают раствором H_2S . В присутствии иона Cd^{2+} на бумаге появляется жёлтое кольцо CdS .

Ниже приведена схема систематического хода анализа смеси катионов VI аналитической группы (Рис. 15.).

8.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Выполните общие и избирательные реакции катионов VI аналитической группы.
2. Выполните аналитические реакции обнаружения катионов VI аналитической группы.
3. Выполните учебную задачу по анализу смеси катионов VI аналитической группы.

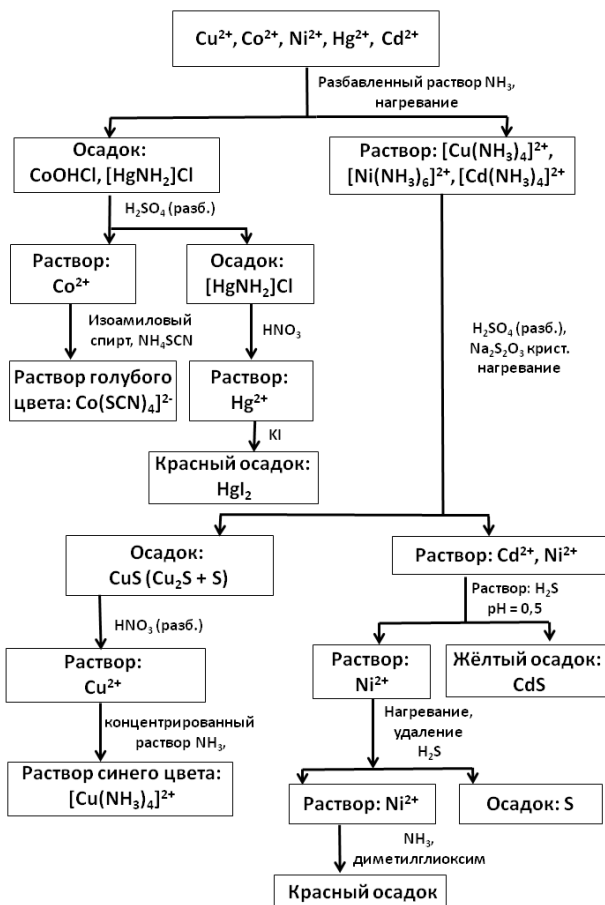


Рис. 15. Схема систематического анализа смеси катионов VI аналитической группы

8.6. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 8

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Общая характеристика катионов VI аналитической группы.
2. Общие реакции катионов VI аналитической группы.
3. Действие группового реактива на катионы VI аналитической группы.
4. Частные реакции обнаружения катионов VI аналитической группы.
5. Фармакопейные реакции обнаружения катионов Cu(II) и Co(II).
6. Анализ смеси катионов VI аналитической группы.
7. Назовите лекарственные вещества, содержащие катионы VI аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Назовите групповой реактив для VI группы катионов?
2. Растворы каких катионов VI аналитической группы окрашены?
3. Напишите уравнения реакций катионов шестой аналитической группы с щелочами, с раствором аммиака, с H_2S (или Na_2S), с гидрофосфатом натрия. Укажите аналитический эффект реакций. Какие из этих реакций применяют в фармацевтической практике?
4. Какие свойства проявляют гидроксиды шестой группы катионов?
5. Назовите, какого цвета растворы солей катионов VI группы, а также цвета их комплексных соединений с аммиаком?
6. В каких условиях катионы шестой группы осаждаются сероводородом? Как можно отделить катионы кобальта и никеля от катионов меди?
7. Напишите уравнения реакций обнаружения катиона Cu(II) с KI, металлами, концентрированным раствором NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Укажите аналитические эффекты и условия проведения этих реакций. Какие из этих реакций являются фармакопейными?

8. Напишите уравнения реакций обнаружения катиона Co(II) с KSCN , солями цинка. Укажите аналитические эффекты и условия проведения этих реакций. Какие из этих реакций являются фармакопейными?
9. Какие катионы мешают реакции обнаружения иона Co(II) с тиоцианатом калия? Как можно устранить их эффект?
10. Напишите уравнение реакции обнаружения катиона Ni(II) с реактивом Чугаева. Укажите аналитический эффект и условия проведения этой реакции.
11. Предложите ход анализа смеси катионов VI аналитической группы.
12. Укажите, какие катионы VI аналитической группы присутствуют в растворе, если: а) при добавлении раствора щелочи выпадает осадок голубого цвета, который темнеет при прокаливании; б) при действии раствора аммиака выпадает осадок, растворимый в избытке этого реактива, с образованием раствора грязно-оранжевого цвета?
13. Укажите, какой катион VI аналитической группы присутствует в растворе, если при добавлении смеси тиоцианата аммония и изоамилового спирта над раствором появляется кольцо, окрашенное в синий цвет?
14. Осадок гидроксидов Fe(OH)_3 , Cu(OH)_2 и Mg(OH)_2 при нагревании обработали смесью раствора аммиака и хлорида аммония. Какие катионы перейдут в раствор, и какие останутся в осадке?
15. С помощью каких реактивов можно доказать подлинность лекарственных препаратов содержащих катионы меди?

9. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV – VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

9.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ

Анализируемый раствор может быть с осадком и без осадка, окрашенным и бесцветным. В бесцветном растворе отсутствуют катионы Cr(III), Fe(III), Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Окраска анализируемого раствора свидетельствует о присутствии ионов Fe^{3+} (жёлтый цвет), смеси Fe^{3+} и Co^{2+} (оранжевый цвет), Ni^{2+} или смесь Fe^{3+} и Cu^{2+} (зелёный цвет), Fe^{2+} (бесцветный с зеленоватым оттенком), Cr^{3+} (тёмно-зелёный цвет с фиолетовым оттенком) и смеси Cu^{2+} и Ni^{2+} или Fe^{3+} и Cu^{2+} (сине-зелёный цвет).

Осадок в исследуемом растворе может представлять собой продукты гидролиза катионов олова, сурьмы, висмута и некоторых других.

9.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ (ДРОБНЫЙ АНАЛИЗ)

Многие катионы IV–VI аналитических групп, для которых имеются специфические реакции, могут быть обнаружены дробным методом в отдельных порциях анализируемого раствора.

а) Обнаружение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+}

Применяют реактивы: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (для обнаружения Fe^{2+}) и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (для обнаружения Fe^{3+}).

б) Обнаружение катиона Cr^{3+}

Применяют реакцию окисления до надхромовой кислоты H_2CrO_6 .

в) Обнаружение катиона Al^{3+}

Применяют капельную реакцию с ализарином на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

г) Обнаружение ионов As(III) и As(V)

В отдельной порции раствора обнаруживают ионы As реакцией восстановления металлическим цинком.

д) Обнаружение ионов Sb(III) и Sb(V)

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 7–8 капель воды. При наличии ионов Sn, Bi и Sb образуется белый осадок ос-

новых солей соответствующих ионов. К полученной суспензии добавляют 4–5 капель разбавленной HNO_3 , нагревают до кипения и кипятят 2–3 минуты. Большинство основных солей растворяются, за исключением соединений Sb(III) и Sb(V) , которые остаются в осадке в виде метасурьмянной кислоты HSbO_3 . Осадок HSbO_3 центрифугируют, отделяют от раствора и растворяют в концентрированной соляной кислоте. В полученном растворе обнаруживают ион Sb(V) реакцией с H_2S .

е) Обнаружение катиона Mn^{2+}

Применяют одну из реакций окисления до MnO_4^- .

ж) Обнаружение катиона Hg^{2+}

Применяют реакцию восстановления с металлической Cu .

з) Обнаружение катиона Ni^{2+}

К 1–2 каплям анализируемого раствора добавляют пару капель раствора $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (для маскирования Fe^{3+} и Cu^{2+}), водный раствор аммиака (до появления устойчивого запаха аммиака) и 1–2 капли раствора диметилглиоксима. В присутствии ионов Ni^{2+} образуется красный осадок.

и) Обнаружение катиона Co^{2+}

К 2–3 каплям исследуемого раствора добавляют смесь CH_3COOH и CH_3COONa , пока pH раствора не станет 4–5, немного NH_4F для связывания иона Fe^{3+} в устойчивый бесцветный комплекс, кристаллический NH_4SCN и амиловый спирт. Полученный раствор сильно взбалтывают. В присутствии иона Co^{2+} образуется комплексное соединение голубого цвета, переходящее в слой амилового спирта

Реакцию можно выполнить также капельным способом на полоске фильтровальной бумаги.

к) Обнаружение катиона Bi^{3+}

При отсутствии в анализируемом растворе ионов Hg^{2+} , Cu^{2+} , Sb(III) , Sb(V) , As(III) и As(V) катион Bi^{3+} обнаруживают раствором $\text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_4]$.

9.3. ХОД СИСТЕМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ IV–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

9.3.1. Обнаружение ионов Sb(III) и Sb(V)

К 6–8 анализируемого раствора добавляют 18–20 капель дистиллированной воды. Образование белого осадка указывает на присутствие в растворе катионов Sn(II), Sn(IV), Bi(III) или Sb(III) и Sb(V). К полученной суспензии (если анализируемый раствор содержит осадок, тогда берут 8–10 капель этой суспензии) добавляют 6–8 капель разбавленной азотной кислоты, нагревают до кипения и кипятят 2–3 мин. Часть осадка, которая не растворяется, представляет собой метасурьмяную кислоту HSbO_3 . Она отделяется центрифугированием и исследуется отдельно, либо отбрасывается. В центрифугате остаются остальные катионы IV, V и VI групп.

9.3.2. Отделение катионов IV аналитической группы

К 15–20 каплям центрифугата полученного после отделения катионов Sb, добавляют по каплям концентрированный раствор щелочи ($\omega(\text{NaOH}) = 20\%$), до тех пор, пока в растворе не установится сильнощелочная среда ($\text{pH} = 10\text{--}12$). Затем, добавляют 5–7 капель раствора пероксида водорода ($\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 20\%$), хорошо перемешивают, нагревают на водяной бане 2–4 мин и центрифугируют. В осадке будут гидроксиды V и VI групп, а в центрифугате остаются катионы IV группы, в основном виде гидроксокомплексов ($\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, Na_2CrO_4 и Na_3AsO_4).

Осадок отделяют от раствора и исследуют отдельно, а центрифугат обрабатывают соляной кислотой, чтобы перевести гидроксокомплексы в катионы Al^{3+} , Sn(IV) и, соответственно, Zn^{2+} . Соединения хрома и мышьяка остаются в растворе в виде анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и HAsO_4^{2-} . Анализ центрифугата, в котором возможно присутствие катионов Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn(IV), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и HAsO_4^{2-} , осуществляется согласно систематическому анализу смеси катионов IV аналитической группы.

9.3.3. Отделение катионов V и VI аналитических групп

Осадок гидроксидов катионов V и VI аналитических групп (после отделения центрифугата, содержащего гидроксокомплексы катионов IV аналитической группы) обрабатывают разбавленной азотной кислотой при нагревании. Та небольшая часть осадка, которая не растворяется в кислоте, отделяется центрифугированием и отбрасывается.

К центрифугату приливают тройной объём концентрированного раствора аммиака, концентрированного раствора NH_4Cl , нагревают на водяной бане 5–7 мин и отделяют осадок центрифугированием. Осадок гидроксидов катионов V аналитической группы растворяют в соляной кислоте и анализируют согласно систематическому анализу смеси катионов V аналитической группы.

Центрифугат, полученный после отделения катионов V аналитической группы, содержит катион Mg^{2+} и катионы VI аналитической группы в виде аммиакатов: $([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$. В отдельной порции центрифугата обнаруживают катион Mg^{2+} с помощью микрокристаллоскопической реакции с Na_2HPO_4 . Другую часть центрифугата подкисляют соляной кислотой (происходит превращение $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ в Me^{2+}) и анализируют согласно систематическому анализу смеси катионов VI аналитической группы.

Схема систематического анализа смеси катионов IV–VI аналитических групп представлена на Рис. 16.

9.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Выполните контрольную практическую работу по анализу раствора, в котором содержатся катионы IV, V и VI аналитических групп.

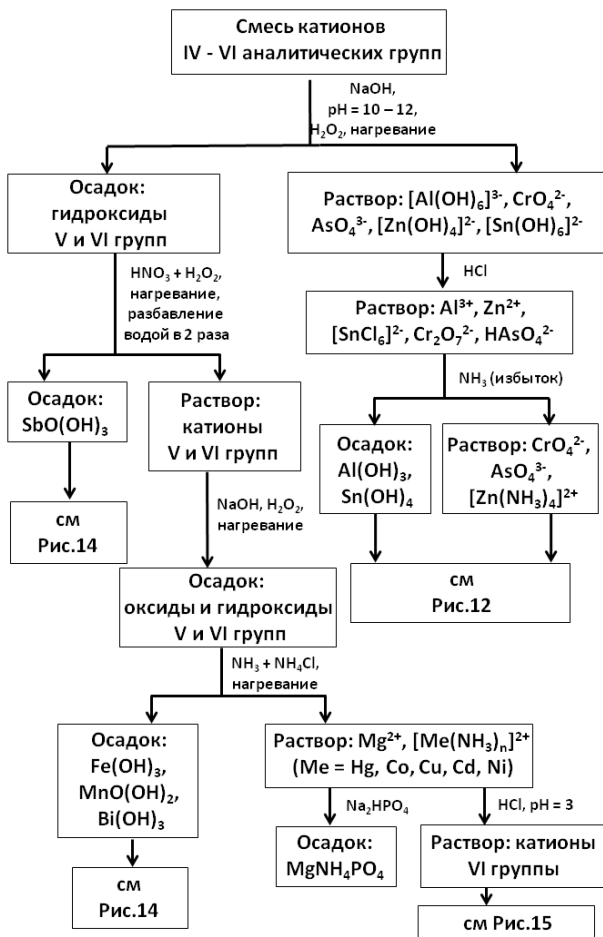


Рис. 16. Схема систематического анализа смеси катионов IV–VI аналитических групп

9.5. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 9

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Анализ смеси катионов IV аналитической группы.
2. Анализ смеси катионов V аналитической группы.
3. Анализ смеси катионов VI аналитической группы.
4. Анализ смеси катионов IV- VI аналитических групп.
5. Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп.

II. Упражнения и задачи:

1. Предложите ход анализа смеси катионов:
 - a) Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} ;
 - b) Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ;
 - c) Bi^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} ;
 - d) Mg^{2+} , As(III) , Co^{2+} , Fe^{2+} ;
 - e) Fe^{2+} , As(V) , Zn^{2+} , Ni^{2+} ;
 - f) Bi^{3+} , Cu^{2+} , As(III) , Co^{2+} .
2. В анализируемом растворе содержатся катионы: Al^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} . Укажите катионы, которые будут осаждаться при добавлении избытка раствора NH_3 ?
3. Укажите катионы, которые образуют осадок при добавлении избытка аммиака в раствор, содержащий ионы Cr^{3+} , Ni^{2+} и As^{V} ?
4. Какие катионы выпадут в осадок при пропускании H_2S через раствор, содержащий ионы Ca^{2+} , K^+ , Ag^+ и Fe^{2+} ?
5. В анализируемом растворе содержатся катионы: Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} и Mg^{2+} . Укажите катионы, которые будут осаждаться при добавлении избытка раствора щёлочи.
6. Укажите катионы, которые выпадут в осадок при добавлении NH_3 (изб.) и H_2O_2 в раствор, содержащий ионы Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Mg^{2+} .
7. Укажите катионы, которые выпадут в осадок при добавлении эквивалентного количества NaOH в раствор, содержащий ионы As(V) , Zn^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} и Mg^{2+} .
8. В исследуемом растворе содержатся катионы: Zn^{2+} , As(III) , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Укажите катионы, которые будут осаждаться при

добавлении эквивалентного количества KOH .

9. В исследуемом растворе содержатся катионы: Zn^{2+} , As(III) , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Укажите катионы, которые будут осаждаться при добавлении эквивалентного количества NH_3 .
10. Анализируемый раствор содержит ионы: Cr^{3+} , As(V) , Al^{3+} , Bi^{3+} и Mn^{2+} . Какие катионы не будут осаждаться при добавлении к этому раствору эквивалентного количества щелочи NaOH ?
11. Через анализируемый раствор, содержащий ионы: Fe^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} пропустили ток H_2S . Напишите уравнения реакций для катионов, которые образуют при этом осадок.
12. С помощью каких реактивов, взятых вместе, можно отделить катионы Cu^{2+} от смеси катионов Fe^{2+} и Bi^{3+} ?

АНАЛИЗ АНИОНОВ

10. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ. ГРУППОВЫЕ РЕАКТИВЫ

Анионы представляют собой отрицательно заряженные частицы, которые могут нести один или несколько отрицательных зарядов. В отличие от катионов, которые в большинстве своем состоят из одного атома, анионы могут иметь сложный состав, состоящий из нескольких атомов.

Несмотря на то, что многие анионы можно обнаружить дробным путем, для упрощения анализа они, как и катионы, обычно разделяются на группы. Существует несколько систем классификации анионов, предложенных разными авторами. Они основаны на различных критериях, таких как окислительно-восстановительные свойства, способность образовывать малорастворимые соединения, а так же взаимодействие с кислотами, приводящее к образованию газообразных продуктов.

В основу наиболее часто применяемой классификаций анионов легло образование нерастворимых солей бария и серебра. Согласно этой классификации, все анионы подразделяются на три группы.

I группа анионов: SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), BrO_3^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CrO_4^{2-} и др. Групповым реактивом является разбавленный раствор BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде. В этих условиях осаждаются все анионы этой группы в виде соответствующих солей (анион SO_4^{2-} осаждается солями бария и в кислой среде, а анионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- и AsO_4^{3-} осаждаются только из концентрированных растворов).

II группа анионов: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , IO_3^- и др. Групповым реактивом является раствор азотнокислого серебра AgNO_3 в присутствии разбавленной азотной кислоты. Все анионы этой группы образуют с AgNO_3 осадки нерастворимые в разбавленной азотной кислоте (Ag_2S растворяется при нагревании). Нитрат серебра образует нерастворимые в воде осадки и с анионами I аналитической

группы и с NO_2^- из III группы, однако в присутствии азотной кислоты осаждаются только анионы II аналитической группы.

III группа анионов: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- и др. Эти анионы не осаждаются BaCl_2 и AgNO_3 в упомянутых выше условиях. Значит, для этой группы анионов нет группового реактива.

Следует отметить, что существуют и другие классификации анионов, включающие различные критерии, такие как окислительно-восстановительные свойства (анионы-окислители, анионы-восстановители, индифферентные анионы), а также способность анионов образовывать газообразные вещества при взаимодействии с кислотами. При анализе смеси анионов часто используют не только соли бария и серебра, но и другие групповые реактивы (общие реактивы), которые позволяют обнаружить определенные группы анионов. Например:

а) Разбавленный раствор KMnO_4 в сернокислой среде обесцвечивается при действии анионов-восстановителей Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , AsO_3^{3-} , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и др. Анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ обесцвечивает раствор KMnO_4 при нагревании, а I^- приводит к изменению малинового цвета раствора KMnO_4 в жёлтый, благодаря образованию свободного йода.

б) Раствор йода в KI обесцвечивается при взаимодействии с анионами-восстановителями (сильными восстановителями): S^{2-} , AsO_3^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и др.

в) Раствор KI в кислой среде образует свободный йод при взаимодействии со следующими анионами-окислителями: NO_3^- , NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} и др.

г) Разбавленный раствор HCl взаимодействует с солями некоторых анионов, образуя газообразные свободные кислоты (H_2S , HCN , CH_3COOH) или кислоты, которые разлагаются с образованием газов (CO_2 , SO_2 , NO_2). Следовательно, разбавленный раствор HCl можно считать групповым реактивом для анионов S^{2-} , CN^- , CH_3COO^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} и NO_2^- .

д) Растворимые соли свинца образуют труднорастворимые соединения с анионами I и II аналитических групп, но не осаждают анионы III группы.

Надо отметить, что групповые реагенты, используемые при анализе анионов, имеют иное значение, чем групповые реагенты, применяемые при анализе катионов. В анализе катионов групповые реагенты используются для обнаружения и отделения одной группы катионов от другой. В случае анализа анионов групповые реагенты, как правило, служат только для обнаружения группы, а не для её разделения. Применение групповых реагентов при анализе анионов позволяет определить наличие или отсутствие определенной группы анионов и тем самым упростить анализ.

11. АНАЛИЗ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

11.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

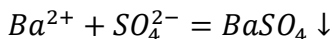
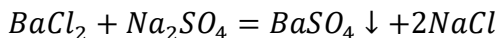
11.1.1. Аналитические реакции обнаружения сульфат-аниона (SO_4^{2-})

Ион SO_4^{2-} является анионом двухосновной сильной кислоты H_2SO_4 . Серная кислота образует два типа солей: кислые и средние. Большинство солей серной кислоты растворимы в воде. Практически нерастворимыми являются сульфаты кальция, стронция, бария, свинца и одновалентной ртути.

Обнаружение аниона SO_4^{2-} проводят с помощью следующих аналитических реакций:

11.1.1.1. Реакция с хлоридом бария – BaCl_2 (фармакопейная)

Хлорид бария образует с анионом SO_4^{2-} белый кристаллический осадок BaSO_4 нерастворимый в минеральных кислотах. Если эту реакцию проводить в кислой среде, то другие анионы первой группы не мешают её проведению.

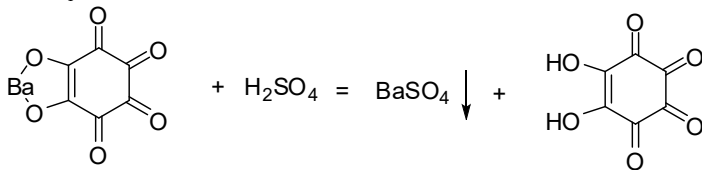


Выполнение реакции. К 2 – 3 каплям раствора соли серной кислоты добавляют такой же объём разбавленного раствора BaCl_2 . Испытывают растворимость полученного осадка в кислотах (HCl , HNO_3). Реакцию можно выполнить в присутствии KMnO_4 . В этом случае осадок имеет фиолетовый оттенок даже после промывания раствором H_2O_2 (см. выполнение качественной реакции на ион Ba^{2+} с серной кислотой).

11.1.1.2. Реакция с родизонатом бария

Труднорастворимое соединение красного цвета родизонат бария обесцвечивается при добавлении растворимых сульфатов.

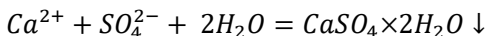
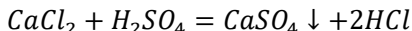
При этом образуется более труднорастворимое соединение белого цвета BaSO_4 .



Выполнение реакции. На кусочек фильтровальной бумаги наносят каплю соли бария, каплю родизоната натрия – появляется красное пятно родизоната бария, которое обесцвечивается при добавлении капли раствора, содержащего сульфат-анион. Реакция очень специфична для аниона SO_4^{2-} .

11.1.1.3. Микрокристаллоскопическая реакция с хлоридом кальция – CaCl_2

Катионы кальция образуют с сульфат-ионами SO_4^{2-} белый осадок малорастворимого в воде сульфата кальция, который при медленной кристаллизации выделяется в форме игольчатых кристаллов гипса – дигидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$:

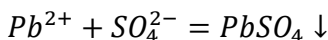
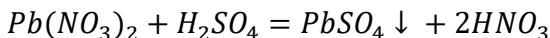


игольчатые кристаллы

Выполнение реакции. 1 каплю раствора хлорида кальция CaCl_2 наносят на предметное стекло, прибавляют 1 каплю раствора серной кислоты и слегка упаривают смесь. Под микроскопом наблюдают образование кристаллов гипса, $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, в виде красивых иголок, сросшихся в пучки (см. рис. 7).

11.1.1.4. Реакция с ацетатом свинца – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$

Ацетат свинца осаждает сульфат-анионы SO_4^{2-} в виде PbSO_4 .



Осадок растворяется при нагревании в щелочах, с образованием гидроксокомплекса, в концентрированной серной кислоте, с образованием кислой соли, и в 30 %-ном растворе ацетата аммония, с образованием комплексного соединения.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 5 капель раствора $Pb(NO_3)_2$, прибавляют столько же капель раствора сульфата натрия или калия. Выпадает белый осадок сульфата свинца. Осадок делят на две части, помещая их в две разные пробирки. К одной части прибавляют раствор щелочи, к другой – 30 %-ный раствор ацетата аммония. Осадок растворяется в обоих случаях.

11.1.2. Аналитические реакции обнаружения сульфит-аниона (SO_3^{2-})

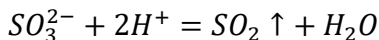
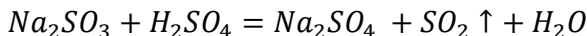
Ион SO_3^{2-} является анионом сернистой кислоты H_2SO_3 , которая является неустойчивым соединением и разлагается на SO_2 и воду. Большинство солей сернистой кислоты (сульфиты) мало растворимы в воде. Растворимы в воде только сульфиты щелочных металлов, магния и аммония. Сернистая кислота и её соли обладают восстановительными свойствами и взаимодействуют с такими окислителями, как $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 , Br_2 , I_2 и др.

SO_3^{2-} проявляет, и окислительные свойства, при взаимодействии с более сильными восстановителями (например, Sn^{2+}): при этом продуктами восстановления могут быть свободная сера или H_2S .

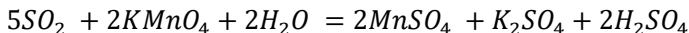
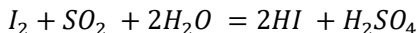
Для обнаружения аниона SO_3^{2-} применяют следующие аналитические реакции:

11.1.2.1. Реакция с минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl)

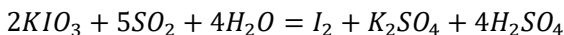
Серная и хлористоводородная кислоты разлагают все сульфиты с выделением SO_2 :



Диоксид серы обнаруживают по характерному запаху жжёной серы и по обесцвечиванию раствора йода (или раствора $KMnO_4$):



Обнаружить диоксид серы можно так же с помощью фильтровальной бумаги, смоченной смесью раствора KIO_3 и крахмала, которую держат над пробиркой, в которой протекает реакция. Под действием выделяющегося SO_2 фильтровальная бумага синее, поскольку IO_3^- восстанавливается до свободного йода, который с крахмалом образует соединение синего цвета.



Реакции мешают $S_2O_3^{2-}$ и S^{2-} ионы. При подкислении раствора тиосульфатных солей выделяется SO_2 , при подкислении раствора сульфидных солей выделяется H_2S , тоже обесцвечивающий растворы I_2 и $KMnO_4$.

Выполнение реакции. Реакцию проводят в приборе для обнаружения газов (Рис. 17). Помещают несколько капель очень разбавленного (бледно-розового) сернокислого раствора $KMnO_4$ в пробирку приёмник. В другую пробирку вносят несколько капель исследуемого раствора сульфита и прибавляют к нему раствор HCl или H_2SO_4 . Пробирку быстро закрывают пробкой с газоотводной трубкой и наблюдают обесцвечивание раствора $KMnO_4$ под влиянием выделяющегося SO_2 .

Раствор $KMnO_4$ можно заменить раствором смеси KIO_3 и крахмала (в этом случае происходит посинение раствора).

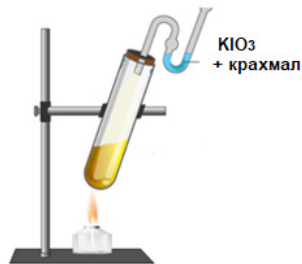
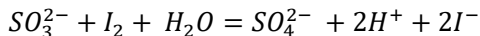
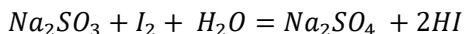


Рис. 17. Прибор для обнаружения газа, который выделяется в результате реакции

11.1.2.2. Реакция окисления йодной водой

Йодная вода обесцвечивается при взаимодействии с растворами сульфитов из-за восстановления I_2 до иодид-аниона I^- :



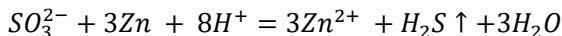
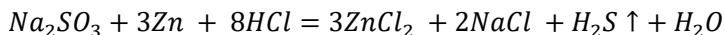
Выполнение реакции. К 2–3 каплям разбавленного раствора йода в иодиде калия добавляют такой же объём разбавленного раствора HCl и 4–5 капель раствора, содержащего Na_2SO_3 . Наблюдают обесцвечивание раствора йода.

Чтобы убедиться в образовании сульфатов (продукта окисления сульфитов), к полученному раствору добавляют 2 – 3 капли раствора HCl и столько же раствора $BaCl_2$. Наблюдают образование белого осадка $BaSO_4$.

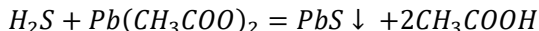
Помимо йода, в качестве окислителей могут быть использованы другие окрашенные растворы, такие как $KMnO_4$ и Br_2 , которые обесцвечиваются при восстановлении анионами SO_3^{2-} .

11.1.2.3. Реакция восстановления металлическим цинком – Zn

Металлический цинк в присутствии соляной кислоты восстанавливает анионы SO_3^{2-} до сероводорода H_2S :

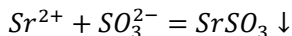
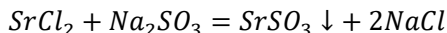


Сероводород H_2S обнаруживают по характерному запаху испорченных яиц. Выделение H_2S можно также обнаружить по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца:



11.1.2.4. Реакция с хлоридом стронция – $SrCl_2$

Хлорид стронция осаждает сульфиты в виде белого осадка $SrSO_3$:



Эта реакция применяется для обнаружения аниона SO_3^{2-} в присутствии $S_2O_3^{2-}$, который не осаждается этим реактивом.

Выполнение реакции. К 3–5 каплям исследуемого раствора добавляют несколько капель раствора NH_3 (до слабощелочной реакции) и 3–5 капель раствора SrCl_2 . Смесь нагревают на водяной бане. В присутствии анионов SO_3^{2-} наблюдают образование белого осадка SrSO_3 .

11.1.2.5. Реакция с нитропруссидом натрия – $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Нитропруссид натрия образует с сульфитами и сернистой кислотой розово-красное окрашивание. Добавление ZnSO_4 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ увеличивает чувствительность реакции, так как образующийся белый осадок $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии SO_3^{2-} и $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ окрашивается в красный цвет.

Проведению реакции мешают ионы S^{2-} . Эти ионы удаляют из раствора, осаждавая их HgCl_2 или ZnSO_4 .

Ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ не мешают реакции, и поэтому она может быть использована для обнаружения аниона SO_3^{2-} в присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

11.1.3. Аналитические реакции обнаружения тиосульфат-аниона ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

Ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ является анионом тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тиосерная кислота неустойчива и в свободном виде не существует, поскольку в воде она разлагается, образуя газ SO_2 , воду и осадок S. Соли щелочных металлов этой кислоты устойчивы и их водные растворы имеют практически нейтральную реакцию.

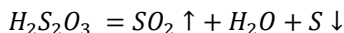
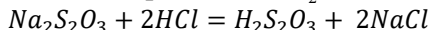
Тиосульфаты являются сильными восстановителями. Характер образующихся продуктов окисления и направление реакций зависят от условий проведения реакций и применяемых окислителей.

Групповой реактив BaCl_2 образует с анионами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок BaS_2O_3 , растворимый в кислотах и горячей воде. Часто осадок BaS_2O_3 не выпадает из-за образования пересыщенных растворов. Осаждение его ускоряется, если перемешивать содержимое пробирки стеклянной палочкой и потирать ею стенки пробирки.

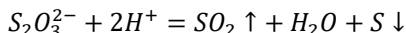
Для обнаружения аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ применяют следующие аналитические реакции:

11.1.3.1. Реакция с минеральными кислотами (HCl, H₂SO₄) (фармакопейная)

Разбавленные минеральные кислоты разлагают тиосульфаты с образованием свободной серы и газа SO₂:



Суммарная реакция в ионном виде:

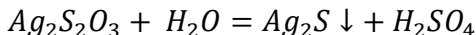
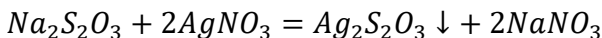


Образующаяся сера вызывает помутнение раствора. Эта реакция позволяет обнаружить тиосульфат анион – S₂O₃²⁻ – в присутствии сульфит-аниона, так как SO₃²⁻ с кислотами выделяет только газ SO₂, а свободная сера не образуется.

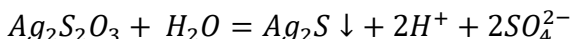
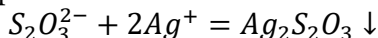
Выполнение реакции. В пробирку помещают 4–5 капель тиосульфата натрия, добавляют такое же количество соляной кислоты и смесь слегка нагревают. Наблюдают выделение газа SO₂ и выпадение осадка желтоватого цвета. Диоксид серы обнаруживают по характерному запаху жжёной серы и по обесцвечиванию раствора йода или подкисленного раствора KMnO₄ (см. аналогичную реакцию на анион SO₃²⁻).

11.1.3.2. Реакция с нитратом серебра – AgNO₃ (фармакопейная)

Азотнокислое серебро образует с растворимыми тиосульфатами белый осадок Ag₂S₂O₃, который постепенно темнеет из-за перехода в чёрный осадок Ag₂S:



или в ионной форме:

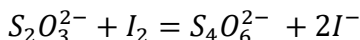
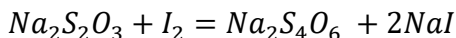


Осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворим в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора тиосульфата натрия прибавляют 4–5 капель раствора AgNO_3 . К части образовавшегося белого осадка добавляют избыток раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и подтверждают его растворение. Наблюдают также постепенное изменение окраски остальной части осадка. Проведению реакции мешают ионы S^{2-} .

11.1.3.3. Реакция окисления йодной водой

Йодная вода обесцвечивается при взаимодействии с тиосульфатами:



Выполнение реакции. К 3–4 каплям разбавленного раствора I_2 в KI прибавляют по каплям раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Наблюдают обесцвечивание раствора йода, при этом тиосульфат окисляется до тетрагидрат-аниона. Анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ аналогично окисляется и солями трёхвалентного железа. Более сильные окислители (Cl_2 , K_2CrO_4 , KMnO_4) окисляют тиосульфаты до сульфатов.

При взаимодействии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с йодом реакция среды остаётся нейтральной (отличие от сульфитов). Эту особенность тиосульфатов используют для обнаружения SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при их совместном присутствии в анализируемом растворе. При окислении сульфитов раствором йода среда становится кислой.

Для обнаружения аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ применяют также реакции с солями меди и ртути(II) (см. качественные реакции обнаружения катиона Cu^{2+}).

11.1.4. Аналитические реакции обнаружения карбонат-аниона (CO_3^{2-})

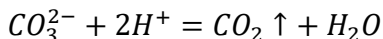
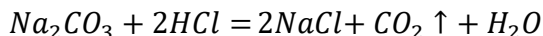
Карбонат-ион – CO_3^{2-} – является анионом очень слабой угольной кислоты H_2CO_3 , которая неизвестна в свободном состоянии.

При получении из солей она разлагается на CO_2 и H_2O . Являясь двухосновной, угольная кислота образует два типа солей: средние соли – карбонаты, и кислые соли – гидрокарбонаты (или бикарбонаты). Большинство карбонатов нерастворимы в воде. Из средних солей растворимы в воде только соли калия, натрия и аммония. Соли, образованные гидрокарбонат-анионом HCO_3^- , более растворимы в воде (исключение составляет NaHCO_3).

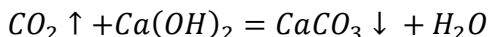
Для обнаружения анионов угольной кислоты – CO_3^{2-} и HCO_3^- – применяют следующие аналитические реакции:

11.1.4.1. Реакция с кислотами (фармакопейная)

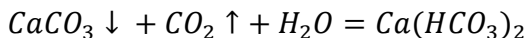
Минеральные кислоты (и большинство органических, например, CH_3COOH) разлагают карбонаты и гидрокарбонаты с выделением газа CO_2 , без цвета и запаха:



Диоксид углерода можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды:



При длительном насыщении раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ диоксидом углерода помутнение исчезает:



Обнаружению CO_3^{2-} действием минеральных кислот мешает присутствие анионов и SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

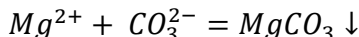
Выполнение реакции. Реакцию проводят в приборе для обнаружения газов. В пробирку помещают 6–8 капель раствора, содержащего CO_3^{2-} , и приливают равный объём разбавленного раствора HCl . Быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Наблюдают помутнение раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Обнаружение иона CO_3^{2-} в присутствии ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ также выделяют газ при взаимодействии с кислотами. Этот газ, SO_2 , реагирует с известковой водой с образованием белого осадка CaSO_3 , что препятствует обнаружению CO_3^{2-} . Для устранения мешающего действия данных анионов в нейтральной среде сначала добавляют окислители (H_2O_2 или KMnO_4), а затем кислоту.

11.1.4.2. Реакция с сульфатом магния – MgSO_4 (фармакопейная)

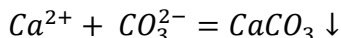
Сульфат магния образует с растворами карбонатов белый осадок, растворимый в кислотах:



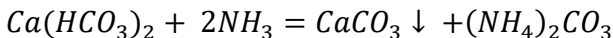
Гидрокарбонаты образуют с этим реактивом осадок MgCO_3 только при кипячении.

Обнаружение аниона HCO_3^- в присутствии аниона CO_3^{2-}

К анализируемому раствору прибавляют избыток раствора CaCl_2 , при этом анионы CO_3^{2-} осаждаются, а HCO_3^- – нет:



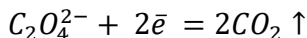
Осадок CaCO_3 центрифугируют, проверяют полноту осаждения и отделяют от центрифугата. К центрифугату добавляют раствор NH_3 . В присутствии иона HCO_3^- опять выпадает осадок CaCO_3 .



11.1.5. Аналитические реакции обнаружения оксалат-аниона ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

Ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ является анионом щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Это кристаллическая, хорошо растворимая в воде кислота средней силы. Соли её называют оксалатами, большинство из которых нерастворимы в воде. Растворимы только оксалаты щелочных металлов и аммония.

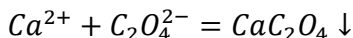
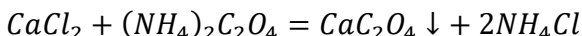
Оксалаты, как и сама щавелевая кислота, являются сильными восстановителями:



Для анионов $C_2O_4^{2-}$ характерно образование растворимых комплексов типа $[Me(C_2O_4)_3]^{n-6}$. Обнаружение аниона $C_2O_4^{2-}$ проводят с помощью следующих реакций:

11.1.5.1. Реакция с хлоридом кальция – $CaCl_2$

Хлорид кальция образует с оксалат-ионами белый кристаллический осадок оксалата кальция, который растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте:

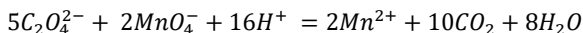
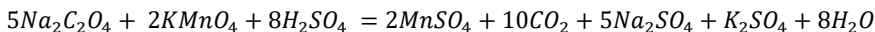


Реакции мешают большинство анионов первой аналитической группы.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли щавелевой кислоты прибавляют 3–4 капли раствора $CaCl_2$. Наблюдают образование белого осадка. Проверяют растворимость осадка в соляной и уксусной кислотах.

11.1.5.2. Реакция с перманганатом калия – $KMnO_4$

Перманганат калия в сернокислой среде при нагревании окисляет оксалат-ионы до CO_2 , который можно обнаружить при помощи известковой воды. При этом $KMnO_4$ восстанавливается до бесцветных ионов Mn^{2+} , в результате чего раствор перманганата калия обесцвечивается:



Выполнение реакции. К 5–6 каплям раствора соли щавелевой кислоты прибавляют такой же объём разбавленной серной кисло-

ты, нагревают до 60–70 °С, после чего добавляют по каплям разбавленный раствор KMnO_4 . Наблюдают выделение газа CO_2 и обесцвечивание раствора KMnO_4 . Диоксид углерода обнаруживают по помутнению известковой или баритовой воды.

Обнаружение аниона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в присутствии анионов CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Если в анализируемом растворе возможно совместное присутствие всех этих анионов, то вначале раствор подкисляют и слегка нагревают. Таким образом, удаляют CO_2 и SO_2 , полученные из CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Затем добавляют ещё немного серной кислоты и раствор KMnO_4 . Выделение газа CO_2 и обесцвечивание раствора KMnO_4 , в этом случае, доказывает присутствие аниона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в анализируемом растворе.

11.1.6. Аналитические реакции обнаружения фосфат-аниона (PO_4^{3-})

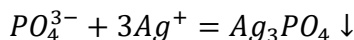
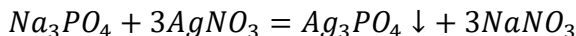
Фосфат-ион PO_4^{3-} является анионом ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , которая представляет собой кислоту средней силы. Как трёхосновная кислота она образует три ряда солей: средние соли – фосфаты и кислые соли – гидрофосфаты и дигидрофосфаты. Водные растворы фосфатов и гидрофосфатов щелочных металлов обладают щелочной реакцией, а дигидрофосфатов – кислой. Большинство фосфатов нерастворимо в воде. Растворимы в воде фосфаты, гидрофосфаты и дигидрофосфаты калия, натрия, аммония, а также дигидрофосфаты многих других металлов.

Анионы HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} осаждаются групповым реактивом BaCl_2 , образуя белые осадки BaHPO_4 и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

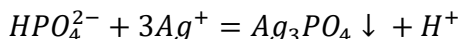
Для обнаружения анионов фосфорной кислоты применяют аналитические реакции:

11.1.6.1. Реакция с нитратом серебра – AgNO_3 (фармакопейная)

Нитрат серебра образует с солями фосфорной кислоты жёлтый осадок фосфата серебра:



Аналогично реагируют с солями серебра и гидрофосфаты

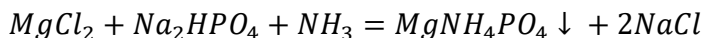


Осадок растворим в HNO_3 и в избытке раствора аммиака, но нерастворим в уксусной кислоте.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавляют такой же объём раствора $AgNO_3$. Наблюдают образование желтоватого осадка. Испытывают его растворимость в азотной кислоте и растворе аммиака.

11.1.6.2. Реакция с магниезиальной смесью (фармакопейная)

Смесь $MgCl_2$, NH_4Cl и NH_3 (магнезиальная смесь) образует с анионами HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} белый кристаллический осадок фосфата магния и аммония.

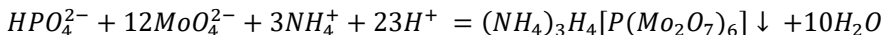


Аналогичный осадок образует с магниезиальной смесью арсенат-анион AsO_4^{3-} .

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли магния и каплю раствора NH_4Cl . Стекло переворачивают каплей вниз и держат над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Затем на стекло помещают каплю раствора, содержащего анионы HPO_4^{2-} или PO_4^{3-} . Через минуту рассматривают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов. Форму кристаллов смотри в главе 7 «Анализ катионов пятой аналитической группы», рис.13.

11.1.6.3. Реакция с молибдатом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотнокислой среде, при нагревании, образует с Na_2HPO_4 (или Na_3PO_4) жёлтый кристаллический осадок 12-молибдофосфата аммония:

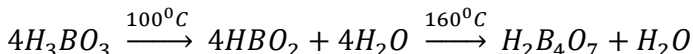


Осаждение лучше проводить, добавляя к нагретому раствору реактива по каплям раствор фосфатов или гидрофосфатов, так как осадок растворим в избытке солей фосфорной кислоты. Чувствительность реакции повышается при добавлении кристаллического NH_4NO_3 . Реакции мешает присутствие анионов AsO_4^{3-} (также образуют жёлтый осадок), SO_3^{2-} и S^{2-} (восстанавливают продукт реакции).

Выполнение реакции. К 8–10 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ прибавляют несколько капель раствора HNO_3 , нагревают до 50–60 °С, после чего добавляют 1–2 капли раствора Na_2HPO_4 . Наблюдают образование жёлтого осадка.

11.1.7. Аналитические реакции обнаружения тетраборат-аниона ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)

Ортоборная кислота H_3BO_3 это белое кристаллическое вещество, которое относится к числу самых слабых кислот. При нагревании до 100–160 °С она теряет воду, превращаясь сначала в метаборную кислоту, затем в тетраборную кислоту $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$:

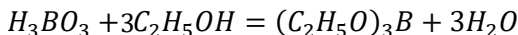
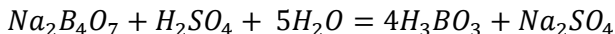


Соли борной кислоты отвечают по составу не ортоборной кислоте, а метаборной или тетраборной кислоте. Растворимы в воде лишь соли щелочных металлов и аммония. Важнейшим из них является тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура). Групповой реактив BaCl_2 осаждает эти соли только из их концентрированных растворов, в виде метабората бария белого цвета $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, растворимого в уксусной кислоте.

Для обнаружения анионов борной кислоты применяют следующие аналитические реакции:

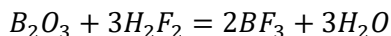
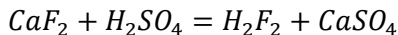
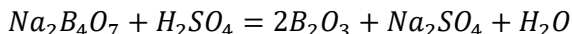
11.1.7.1. Реакция окрашивания пламени (фармакопейная)

Этиловый спирт и концентрированная серная кислота при взаимодействии с сухой борной кислотой или сухими боратами образует борноэтиловый эфир $(C_2H_5O)_3B$, который при горении даёт пламя ярко-зелёного цвета:



Выполнение реакции. В фарфоровой чашке или тигле выпаривают досуха 10 капель раствора буры. Сухой остаток охлаждают, добавляют 5 капель концентрированной серной кислоты, 15 капель 95%-ного этилового спирта, смесь перемешивают стеклянной палочкой и поджигают. В присутствии борат-ионов пламя приобретает ярко-зелёную кайму.

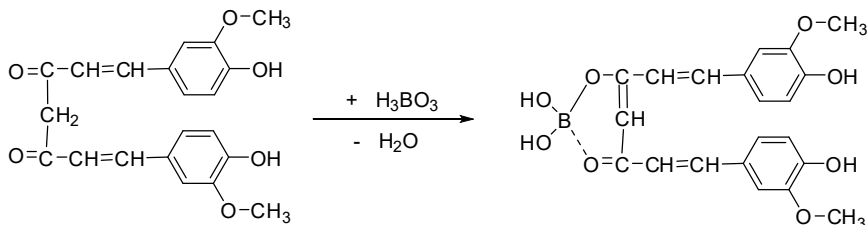
Соединения бора, которые трудно разлагаются при нагревании, вначале переводят в более летучее соединение BF_3 . Реакцию проводят следующим образом: сухое анализируемое вещество (или остаток, полученный после выпаривания анализируемого раствора) смешивают в фарфоровой чашечке с порошком CaF_2 и смачивают концентрированной серной кислотой. Если немного полученной смеси поднести на стеклянной палочке к пламени горелки, то можно наблюдать появление зеленого окрашивания пламени, благодаря образованию летучего соединения BF_3 .



Соли бария и меди также окрашивают пламя горелки в зелёный цвет, но только тогда, когда их вносят непосредственно в пламя. Фторид бора является более летучим веществом и даёт зеленое окрашивание даже тогда, когда стеклянную палочку с этим веществом лишь подносят к пламени.

11.1.7.2. Реакция с куркумовой бумагой (фармакопейная)

Куркумовая бумага (бумага, пропитанная куркумином), смоченная подкисленным раствором бората или борной кислоты, после высыхания принимает буро-розовую окраску (жёлтый краситель куркумин образует комплексное соединение с борной кислотой). После смачивания бумаги раствором аммиака или щёлочи наблюдают появление зеленовато-чёрного окрашивания.



В присутствии солей Fe^{3+} красный цвет бумаги не изменяется при добавлении щелочи.

Выполнение реакции. Полоску куркумовой бумаги равномерно смачивают 2 каплями раствора тетрабората натрия и 3 каплями раствора HCl . Бумагу осторожно подсушивают над пламенем горелки, затем смачивают каплей раствора аммиака и наблюдают переход окраски в зеленовато-чёрную.

Борная кислота образует окрашенные комплексные соединения и с ализарином (продукт красного цвета), хинализарином (продукт синего цвета) и с другими оксиантрахинонами.

11.1.8. Аналитические реакции обнаружения арсенат- и арсенит-анионов (AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-})

Фармакопейные реакции с H_2S , AgNO_3 и магниезальной смесью приведены в главе 6 «Анализ катионов IV аналитической группы».

11.1.9. Аналитические реакции обнаружения хромат-аниона (CrO_4^{2-})

Водные растворы, содержащие CrO_4^{2-} , окрашены в жёлтый цвет. Реакция окисления с H_2O_2 до надхромовой кислоты синего цвета приведена в главе 6 «Анализ катионов IV аналитической группы».

11.1.10. Аналитические реакции обнаружения бромат-аниона (BrO_3^-)

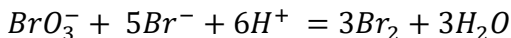
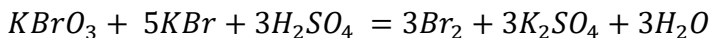
Бромат-ион BrO_3^- является анионом бромноватой кислоты HBrO_3 . Это сильная одноосновная кислота. Соли её называются броматами. Хорошо растворимы в воде только броматы щелочных металлов. HBrO_3 и её соли в кислом растворе являются сильными окислителями.

Групповые реактивы BaCl_2 и AgNO_3 осаждают анион BrO_3^- только из концентрированных растворов.

Для обнаружения аниона BrO_3^- применяют в основном реактивы-восстановители.

11.1.10.1. Реакция с бромидом калия – KBr

Бромид калия (и другие растворимые бромиды), взаимодействуя с броматами в кислой среде, выделяет свободный бром, который окрашивает водный раствор в бурый цвет:

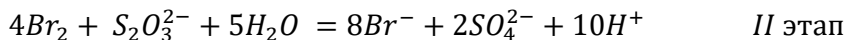
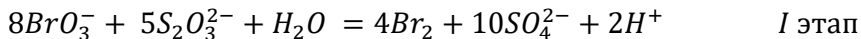


Если к раствору прибавить несколько капель хлороформа или бензола, в которых Br_2 лучше растворим, чем в воде, и взболтать, слой растворителя окрасится в характерный для брома оранжевый или жёлто-коричневый цвет.

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора KBrO_3 прибавляют 3–4 капли серной кислоты, 5–6 капель хлороформа (или бензола) и по каплям раствор KBr . Раствор взбалтывают и наблюдают жёлто-коричневый цвет органического слоя раствора.

11.1.10.2. Реакция с тиосульфатом натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Броматы восстанавливаются при действии тиосульфата натрия в кислой среде вначале до свободного брома, а затем, при добавлении избытка реактива, до аниона Br^- :



Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора KBrO_3 прибавляют 3–4 капли разбавленного раствора серной кислоты, такой же объём хлороформа (или бензола) и 1–2 капли раствора тиосульфата натрия. После взбалтывания полученного раствора наблюдают появление жёлто-коричневой окраски органического слоя раствора, которая исчезает при добавлении избытка реактива.

Аналогично взаимодействуют бромат-анионы и с другими сильными восстановителями (сульфиды S^{2-} и сульфиты SO_3^{2-}).

11.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Выполните аналитические реакции анионов I аналитической группы.

11.3. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВАМ 10–11

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Классификация анионов.
2. Общая характеристика анионов I–III аналитических групп.
3. Общие реакции анионов, действие групповых реактивов.
4. Специфические (частные) реакции анионов I аналитической группы.
5. Фармакопейные реакции обнаружения анионов I аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Почему групповой реактив BaCl_2 рекомендуют использовать в нейтральной или слабощелочной среде?

2. Напишите уравнения химических реакций в ионном виде для анионов первой аналитической группы с хлоридом бария. Укажите отличительные свойства образующихся осадков.
3. Объясните, могут ли существовать анионы SO_3^{2-} , CO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в кислом растворе?
4. Как проводят реакцию обнаружения тетраборат-иона по сухому пути. Каковы особенности этой реакции?
5. Приведите примеры анионов-окислителей и анионов-восстановителей.
6. Какие ионы обесцвечивают йодную воду? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
7. Какие анионы обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
8. Анализируемый раствор обесцвечивает йодную воду, однако не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия. Какие анионы-восстановители присутствуют в анализируемом растворе?
9. Какие анионы присутствуют в растворе, если при добавлении кислоты выделяется газ? Напишите уравнения соответствующих химических реакций. Укажите аналитические эффекты.
10. Что представляет собой известковая вода? Для чего её используют в качественном химическом анализе и чем её можно заменить?
11. Что такое баритовая вода и где она применяется в качественном химическом анализе?

12. АНАЛИЗ АНИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

В состав II группы анионов входят ионы: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , IO_3^- и др. Перечисленные анионы образуют с AgNO_3 осадки, нерастворимые в разбавленной азотной кислоте. Поэтому AgNO_3 в азотнокислой среде является групповым реактивом для этой группы ионов. Ацетат свинца в азотнокислой среде также осаждает анионы II аналитической группы (осадок PbBr_2 образуется только из концентрированных растворов). Анион IO_3^- – окислитель, остальные обладают восстановительными свойствами.

12.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

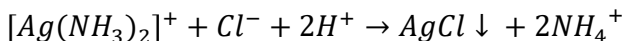
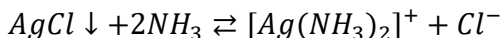
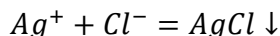
12.1.1. Аналитические реакции обнаружения хлорид-аниона (Cl^-)

Хлорид-ион – Cl^- – является анионом хлороводородной (также хлороводородной или соляной) кислоты. Это одна из самых сильных минеральных кислот. Большинство её солей (хлориды) хорошо растворимы в воде, труднорастворимы хлориды серебра, и свинца, а также основные соли BiOCl , SbOCl и SbO_2Cl .

Для обнаружения аниона Cl^- применяют следующие аналитические реакции:

12.1.1.1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 (фармакопейная)

Нитрат серебра с ионом Cl^- образует белый творожистый осадок хлорида серебра. Осадок нерастворим в азотной кислоте, но растворяется в избытке NH_3 или 10% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с образованием комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. При прибавлении к раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ концентрированной азотной кислоты, снова образуется осадок AgCl :



Хлорид серебра растворим также в растворе тиосульфата натрия, при этом образуется комплексное соединение $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

В отличие от $AgCl$, соли серебра остальных анионов II аналитической группы нерастворимы в растворе $(NH_4)_2CO_3$, а в растворе NH_3 частично растворяются только $AgBr$ и $AgSCN$. Эти особенности используются при обнаружении Cl^- в присутствии других анионов II группы.

Выполнение реакции. К 3–4 каплям раствора $NaCl$ (или другого растворимого хлорида) приливают 3–4 капли раствора нитрата серебра. Раствор с осадком делят на три части. К одной части приливают раствор тиосульфата натрия, к другой – концентрированный раствор NH_3 , а к третьей – 10%-ный раствор $(NH_4)_2CO_3$. Наблюдают растворение осадка во всех трех случаях.

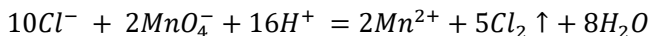
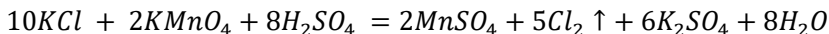
Выполнение реакции обнаружения иона Cl^- в присутствии других анионов II группы. В коническую пробирку берут 3–4 капли анализируемого раствора, в котором содержатся анионы II аналитической группы, добавляют 4–5 капель раствора $AgNO_3$, центрифугируют и проверяют полноту осаждения. Отделяют осадок от центрифугата, промывают его дистиллированной водой и обрабатывают раствором $(NH_4)_2CO_3$ ($\omega = 10\%$). При этом $AgCl$ практически полностью растворяется с образованием комплекса $[Ag(NH_3)_2]Cl$, а остальные соли серебра остаются в осадке. Фильтрованием или центрифугированием отделяют раствор от осадка и добавляют к нему азотную кислоту. Образование белого осадка (белой мути) указывает на присутствие в анализируемом растворе иона Cl^- .

Хлориды так же могут быть обнаружены в присутствии других галогенидов, тиоцианата или цианида, используя реакцию с $AgNO_3$ в смеси с H_2O_2 , 8-оксихинолином, HNO_3 , CH_3COOH , при нагрева-

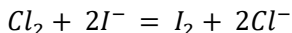
нии. В этих условиях осаждается лишь AgCl . Анионы I^- и Br^- окисляются при этом до I_2 и Br_2 , которые реагируют с 8-оксихинолином, образуя соответствующие производные. Тиоцианат окисляется до H_2SO_4 , а цианид разлагается с образованием летучей циановодородной кислоты HCN .

12.1.1.2. Реакция с сильными окислителями (MnO_2 , KMnO_4 , и др.)

Перманганат калия и другие сильные окислители окисляют хлорид-анион в кислой среде до свободного хлора Cl_2 :



Выделение свободного хлора обнаруживают по посинению йодкрахмальной бумаги (фильтровальная бумага, пропитанная крахмалом и KI). При взаимодействии элементарного хлора с KI выделяется элементарный йод, в присутствии которого крахмал образует адсорбционно-комплексное соединение синего цвета:

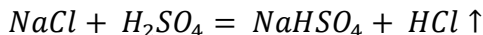


Выполнение реакции. В пробирку помещают 5 капель раствора, содержащего Cl^- , добавляют 5 капель концентрированного раствора KMnO_4 (или 2–3 кристалла KMnO_4), 5 капель концентрированного раствора серной кислоты и нагревают (под тягой!). При этом отверстие пробирки частично закрывают йодкрахмальной бумагой. Наблюдают частичное или полное обесцвечивание раствора KMnO_4 и выделение газообразного хлора, который обнаруживают по посинению йодкрахмальной бумаги.

Присутствие анионов Br^- и I^- может мешать проведению реакции, так как они могут образовывать Br_2 и I_2 соответственно. Однако их наличие можно легко устранить путем добавления окислителя, такого, например, как подкисленный раствор H_2O_2 .

12.1.1.3. Реакция с концентрированной серной кислотой – H_2SO_4 .

Концентрированная серная кислота взаимодействует с кристаллическими хлоридами, образуя газ HCl, который обнаруживают по покраснению увлажнённой синей лакмусовой бумажки.



Выполнение реакции. В пробирку помещают пару кристалликов хлорида натрия и 1–2 капли концентрированной серной кислоты. Выделение бесцветного газа HCl с резким запахом указывает на присутствие Cl^- – иона. Для обнаружения хлороводорода поднесите к отверстию пробирки увлажнённую синюю лакмусовую бумажку.

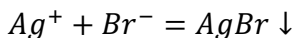
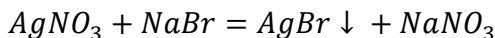
12.1.2. Аналитические реакции обнаружения бромид-аниона (Br^-)

Бромид-ион – Br^- – является анионом бромистоводородной (бромоводородной) кислоты HBr. Это сильная кислота. Большинство её солей растворимы в воде. Плохо растворимы $AgBr$, Hg_2Br_2 , $PbBr_2$, $CuBr$ и др.

Для обнаружения аниона Br^- применяют следующие аналитические реакции:

12.1.2.1. Реакция с нитратом серебра – $AgNO_3$ (фармакопейная)

Нитрат серебра образует с ионами Br^- бледно-жёлтый осадок бромида серебра:

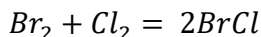
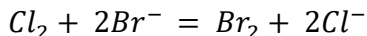


Осадок $AgBr$ не растворяется в азотной кислоте, частично растворяется в NH_3 (образуя комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]Br$) и хорошо растворяется в растворе $Na_2S_2O_3$ (образуется комплексное соединение $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$). Бромид серебра, в отличие от $AgCl$ не растворяется в 10% -ном растворе $(NH_4)_2CO_3$.

Выполнение реакции. К 4 каплям раствора NaBr (или другого растворимого бромида) добавляют 4 капли раствора нитрата серебра. Раствор с осадком делят на три части. К одной части приливают раствор тиосульфата натрия, к другой – концентрированный раствор NH_3 , а к третьей – 10 %-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и сравнивают растворение осадка в этих реактивах.

12.1.2.2. Реакция с окислителями (фармакопейная)

Cl_2 (хлорная вода), KMnO_4 , MnO_2 , PbO_2 и другие окислители окисляют ионы Br^- в кислой среде, до свободного брома, который окрашивает слой органического растворителя (хлороформа или бензола) в красновато-бурый цвет. При избытке хлорной воды окраска переходит в лимонно-желтую (почти бесцветную) вследствие образования BrCl :

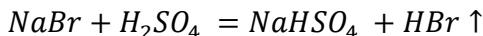


Выполнение реакции. К 3 каплям раствора бромида натрия прибавляют 0,5 мл хлороформа и затем по каплям, при энергичном встряхивании, свежеприготовленную хлорную воду. Наблюдают красновато-бурый цвет слоя хлороформа и его переход в слабо-жёлтый цвет при добавлении некоторого избытка реактива.

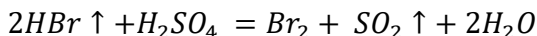
Элементарный бром, выделяющийся в результате окислительно-восстановительной реакции, можно обнаружить с помощью раствора фуксина (обесцвеченного с помощью NaHSO_3 – реактив Шиффа). В среде концентрированной соляной кислоты Br_2 окрашивает раствор фуксина в сине-фиолетовый цвет. В аналитической практике можно использовать фильтровальную бумагу, пропитанную реактивом Шиффа и концентрированной соляной кислотой, которая при контакте с парами брома становится сине-фиолетовой. Такой способ открытия элементарного брома, полученного при окислении, позволяет обнаруживать анион Br^- в присутствии анионов Cl^- и I^- (Cl_2 и I_2 не окрашивают фуксин в сине-фиолетовый цвет).

12.1.2.3. Реакция с концентрированной серной кислотой – H_2SO_4

Концентрированная серная кислота при действии на твердые бромиды выделяет газообразный бромистый водород:



Бесцветный газ HBr частично окисляется серной кислотой до Br_2 и выделяющийся газ приобретает буроватую окраску:



С помощью этой реакции можно обнаружить бромиды в присутствии хлоридов, так как газ HCl бесцветный и не окисляется серной кислотой.

Выполнение реакции. В пробирку помещают пару кристалликов бромида натрия или калия и 1–2 капли концентрированной серной кислоты. Выделение газа, окрашенного в бурый цвет, с резким запахом, указывает на присутствие Br^- – иона.

12.1.3. Аналитические реакции обнаружения иодид-аниона (I^-)

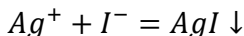
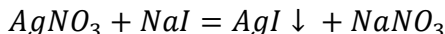
Иодид-ион – I^- – является анионом йодистоводородной (йодоводородной) кислоты HI . Эта кислота такая же сильная, как HCl и HBr .

Йодистоводородная кислота и иодиды в кислой среде проявляют сильные восстановительные свойства. Они окисляются даже слабыми окислителями, такими как Fe^{3+} или Cu^{2+} . Среди иодидов нерастворимы в воде соли: AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 , BiI_3 , CuI и др.

Для обнаружения аниона I^- – применяют следующие аналитические реакции:

12.1.3.1. Реакция с нитратом серебра – $AgNO_3$ (фармакопейная)

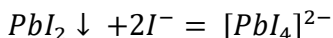
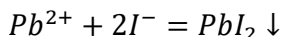
Нитрат серебра образует с I^- жёлтый осадок AgI , нерастворимый в HNO_3 , а также в NH_3 (отличие от $AgCl$). Иодид серебра растворим в $Na_2S_2O_3$ и CN , образующих с Ag^+ комплексные соединения $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ и $[Ag(CN)_2]^-$.



Выполнение реакции. К 3–4 каплям раствора KI (или другого растворимого иодида) приливают 3–4 капли раствора нитрата серебра. Раствор с осадком делят на три части. К одной части приливают раствор тиосульфата натрия, к другой – концентрированный раствор NH_3 , а к третьей – 10 %-ный раствор $(NH_4)_2CO_3$ и сравнивают растворение осадка в этих реактивах.

12.1.3.2. Реакция с ацетатом свинца – $(CH_3COO)_2Pb$

Нитрат или ацетат свинца(II) осаждают PbI_2 из растворов иодидов. Иодид свинца – осадок жёлтого цвета, растворимый в горячей воде и вновь выделяющийся при охлаждении раствора в виде золотистых чешуек. Осадок PbI_2 растворим в избытке иодидов.

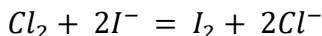


Выполнение реакции. К 1–2 каплям ацетата свинца осторожно добавляют по каплям раствор йодида калия до образования осадка. Испытывают растворимость осадка в избытке реактива.

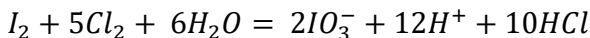
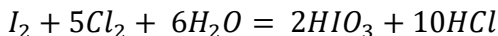
12.1.3.3. Реакция с окислителями (фармакопейная)

Многие окислители, например, H_2O_2 , $KMnO_4$, PbO_2 , концентрированная H_2SO_4 , $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде, Cl_2 , Br_2 , $NaClO$, соли Fe^{3+} , выделяют из растворов иодидов свободный йод, который растворяется в хлороформе или бензоле, окрашивая слой растворителя в фиолетовый цвет.

Особенно часто применяют для обнаружения I^- хлорную воду или гипохлорит натрия:



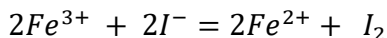
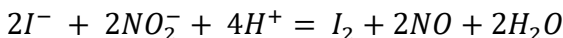
При избытке хлорной воды протекает реакция:



Наблюдают обесцвечивание раствора. Реакции мешают S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, которые являются более сильными восстановителями, чем I^- .

Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора KI (или NaI) прибавляют 4–5 капель разбавленной серной кислоты и несколько капель бензола или хлороформа. Затем прибавляют по 1 капле хлорной воды или раствора NaClO, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. Наблюдают появление характерной для I_2 фиолетовой окраски бензольного или хлороформного слоя и исчезновение её при прибавлении избытка реагента.

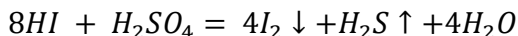
В отличие от Cl^- и Br^- , иодиды окисляются в кислой среде до свободного йода и хлоридом железа(III), и нитритом натрия и другими менее сильными окислителями:



Такие реактивы-окислители применяют для обнаружения аниона I^- в присутствии Br^- и других анионов II аналитической группы.

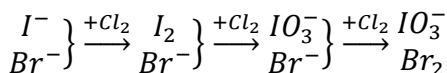
12.1.3.4. Реакция с концентрированной серной кислотой – H_2SO_4

Концентрированная серная кислота действует на сухие йодиды так же, как и на бромиды, с той лишь разницей, что окисление HI до свободного I_2 идет легче, чем окисление HBr. Серная кислота в этом случае восстанавливается до SO_2 или H_2S :



Выполнение реакции. В пробирку помещают пару кристалликов йодида натрия или калия и 1–2 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдают образование кристаллов серого цвета (йод) и появление запаха газа – сероводорода.

Обнаружение аниона Br⁻ в присутствии I⁻. К 3–5 каплям анализируемого раствора, в котором возможно одновременное присутствие анионов Br⁻ и I⁻, добавляют эквивалентный объем разбавленной серной кислоты, 6–8 капель бензола (или хлороформа) и, непрерывно помешивая, приливают по каплям хлорную воду. Сначала слой бензола (или хлороформа) становится фиолетовым (выделение элементарного йода), а при добавлении избытка реагента фиолетовый цвет исчезает (окисление I₂ до HIO₃). Постепенно увеличивая объем добавляемой хлорной воды, мы достигаем момента, когда слой органического растворителя снова окрашивается, на этот раз в желто-коричневый цвет (окисление Br⁻ до Br₂).

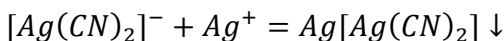


12.1.4. Аналитические реакции обнаружения цианид-аниона (CN⁻)

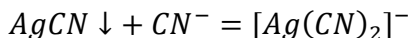
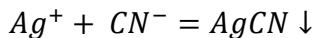
Цианид-анион – CN⁻ – является анионом очень слабой циановодородной кислоты HCN. Кислота HCN и её растворимые соли (цианиды) очень ядовиты, поэтому работа с ними требует строгого соблюдения техники безопасности. Цианиды разлагаются диоксидом углерода воздуха с образованием свободной кислоты HCN, которая обладает сильным запахом горького миндаля. Соли, образованные HCN со щелочными или щелочноземельными металлами, хорошо растворяются в воде. Их растворы имеют вследствие гидролиза щелочную реакцию. Цианиды других металлов, как правило, мало растворимы в воде, а Hg(CN)₂ растворим, но является слабым электролитом.

Групповой реактив AgNO₃, добавляемый в избытке к раствору цианид-иона, даёт белый творожистый осадок Ag[Ag(CN)₂].

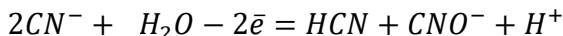
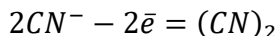
Вначале, когда в растворе присутствует избыток CN⁻, образуется устойчивый растворимый комплекс K[Ag(CN)₂]. При дальнейшем добавлении соли серебра образуется осадок Ag[Ag(CN)₂].



Если, наоборот, добавлять цианид калия или натрия в раствор AgNO_3 , то вначале образуется осадок, который растворяется при дальнейшем добавлении цианида:



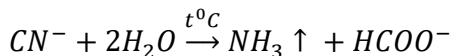
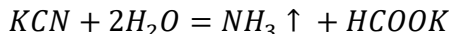
Анион CN^- проявляет свойства восстановителя, окисляясь до дициана или цианатов:



Для обнаружения аниона CN^- – применяют следующие аналитические реакции:

12.1.4.1. Реакция гидролиза

При кипячении водных растворов цианидов происходит их гидролитическое разложение с образованием аммиака:

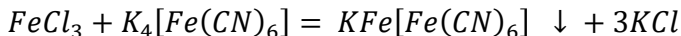
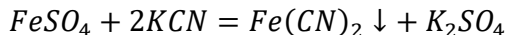


Выделяющийся аммиак может быть обнаружен по посинению красной лакмусовой бумажки, с помощью реактива Несслера или по почернению фильтровальной бумаги смоченной раствором нитрата одновалентной ртути – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

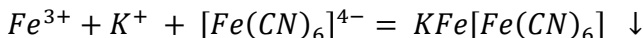
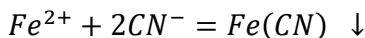
Выполнение реакции. В пробирку берут несколько капель раствора синильной кислоты и нагревают до кипения (под тягой!). К горлышку пробирки подносят фильтровальную бумагу, смоченную в реактиве Несслера. Наблюдают появление красно-коричневой окраски.

12.1.4.2. Реакция с сульфатом железа(II) – FeSO_4

Цианиды в слабощелочной среде взаимодействуют с солями железа(II), образуя гексацианоферрат(II)-анион, который с солями железа(III) дает синий осадок:



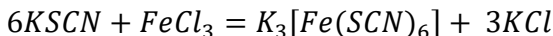
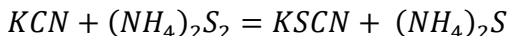
или в ионной форме:



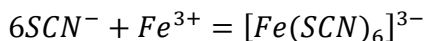
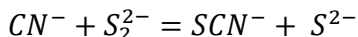
Выполнение реакции. Берут в пробирку 3–5 капель исследуемого раствора, содержащего CN^- , по капле раствора KOH и сульфата железа(II). Смесь нагревают на водяной бане. Затем подкисляют щелочной раствор соляной кислотой и добавляют каплю раствора железа(III). Наблюдают выпадение синего осадка $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Реакции мешает присутствие ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

12.1.4.3. Реакция с полисульфидом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

Цианиды образуют с полисульфидом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ – тiocианаты, которые распознают с помощью солей трёхвалентного железа (образуется комплексное соединение кроваво-красного цвета):



или в ионной форме:



Выполнение реакции. Выпаривают на водяной бане (под тягой!) в микротигле смесь нескольких капель исследуемого раствора и $(NH_4)_2S_2$. По охлаждению тигля сухой остаток подкисляют 2–3 каплями хлористоводородной кислоты и прибавляют 1–2 капли раствора соли железа(III). Наблюдают появление кроваво-красного окрашивания.

12.1.5. Аналитические реакции обнаружения тиоцианат-аниона (SCN^-)

Тиоцианат-ион SCN^- является анионом тиоциановодородной (родановодородной) кислоты $HSCN$. Она представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом и в водных растворах ведёт себя как сильная одноосновная кислота. Большинство её солей хорошо растворимы в воде. Нерастворимы соли серебра, меди(I), ртути(I), ртути(II) и свинца.

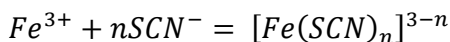
Тиоцианаты окисляются сильными окислителями и восстанавливаются сильными восстановителями с образованием разнообразных продуктов окисления-восстановления.

Групповой реактив $AgNO_3$ образует с ионами SCN^- белый творожистый осадок $AgSCN$, нерастворимый в азотной кислоте, но растворимый в растворах NH_3 , $Na_2S_2O_3$, KCN и в избытке $KSCN$ (образуются растворимые комплексные соединения).

Для обнаружения аниона SCN^- применяют следующие аналитические реакции:

12.1.5.1. Реакция с хлоридом железа(III) – $FeCl_3$

Соли железа(III) с тиоцианат-ионами в кислой среде образуют кроваво-красное окрашивание вследствие образования тиоцианатных комплексов железа(III):

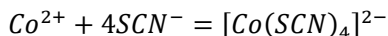


Проведению реакции мешает присутствие анионов кислород-содержащих кислот (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и др.), аниона F^- (образуются бесцветное, более устойчивое комплексное соединение $[\text{FeF}_6]^{3-}$) и аниона NO_2^- (образуется соединение NOSCN красного цвета).

Выполнение реакции. К 3–5 каплям раствора NH_4SCN добавляют 1–2 капли соляной кислоты и 2–3 капель раствора реактива. Наблюдают образование раствора насыщенного красного цвета. Реакцию проводят в кислой среде, чтобы избежать осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

12.1.5.2. Реакция с солями кобальта(II)

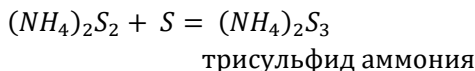
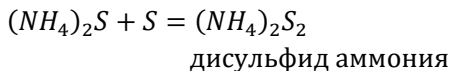
При взаимодействии солей кобальта(II) с ионами SCN^- появляется интенсивное синее окрашивание, вызванное образованием комплексного аниона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Комплекс более устойчив в органических растворителях.



Выполнение реакции. В пробирку берут 3–4 капли раствора кобальта(II) и прибавляют немного кристаллического NH_4SCN или несколько капель его концентрированного раствора. Содержимое пробирки тщательно взбалтывают и наблюдают появление синего окрашивания.

12.1.6. Аналитические реакции обнаружения сульфид-аниона (S^{2-})

Ион S^{2-} является анионом сероводородной кислоты, представляющей собой раствор H_2S в воде. Это одна из самых слабых кислот. В растворе сероводород легко окисляется. Слабые окислители окисляют его до свободной серы. Под влиянием сильных окислителей окисление S^{2-} приводит к образованию серной кислоты. Многие соли сероводородной кислоты (сульфиды) не растворяются в воде, а некоторые из них не растворяются также и в кислотах. Растворимы в воде сульфиды аммония, щелочных и щелочноземельных металлов. Водные растворы сульфидов аммония и щелочных металлов растворяют элементарную серу с образованием полисульфидов:

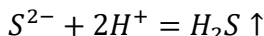
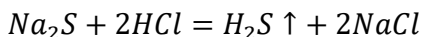


Групповой реактив $AgNO_3$ осаждает ион S^{2-} с образованием чёрного осадка Ag_2S , растворимого при нагревании в разбавленной азотной кислоте.

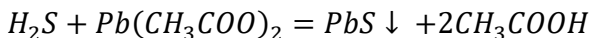
Для обнаружения аниона S^{2-} применяют следующие аналитические реакции:

12.1.6.1. Реакция с минеральными кислотами

Разбавленные минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4) разлагают многие сульфиды с выделением газообразного H_2S , например,



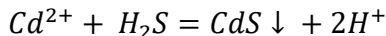
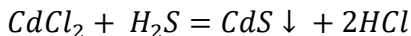
Выделение сероводорода можно обнаружить по характерному запаху тухлых яиц, а также по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца(II) (образуется чёрный осадок PbS):



Выполнение реакции. Реакцию проводят в вытяжном шкафу, так как H_2S очень ядовит. В пробирку помещают 2–3 капли раствора Na_2S и добавляют такой же объём раствора HCl . К отверстию пробирки подносят кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца, и наблюдают почернение бумажки.

12.1.6.2. Реакция с солями кадмия

Соли кадмия образуют с ионами S^{2-} характерный жёлтый осадок сульфида кадмия – CdS .

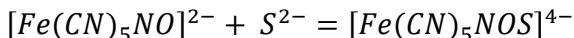
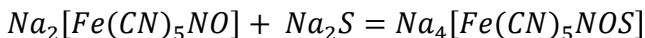


Осадок образуется в сравнительно кислых растворах ($pH \geq 1$).

Выполнение реакции. К 4–5 каплям раствора сульфида аммония добавляют 5–6 капель раствора сульфата или хлорида кадмия. Наблюдают выпадение жёлтого осадка. Соли серебра, ртути, железа(II), меди(II) и висмута(III) образуют с ионами S^{2-} чёрные осадки соответствующих сульфидов.

12.1.6.3. Реакция с нитропруссидом натрия – $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

Нитропруссид натрия образует с сульфид-анионами в щелочной среде комплексное соединение $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$, окрашенное в красно-фиолетовый цвет:



Сероводородная кислота, образующая почти исключительно ионы HS^- , не даёт окраски. Наоборот, при добавлении щелочи окраска появляется, так как образуется достаточно ионов S^{2-} .

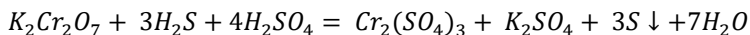
Выполнение реакции. На предметное или часовое стекло помещают по капле раствора сульфида натрия, разбавленного раствора NH_3 и 1 %-ного раствора нитропрусида натрия. Появляется красно-фиолетовое окрашивание. Реакция избирательна для иона S^{2-} . Ионы SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и SO_4^{2-} не мешают этой реакции.

12.1.6.4. Реакция с окислителями

Поскольку анион S^{2-} является сильным восстановителем, то для его обнаружения могут быть использованы реакции окисления с $KMnO_4$ в кислой среде (происходит обесцвечивание подкисленного раствора $KMnO_4$), с H_2O_2 (образуется осадок элементарной серы), с

$K_2Cr_2O_7$ (жёлто-оранжевый раствор окрашивается в зелёный цвет, свойственный иону Cr^{3+}) и с другими окислителями. В этих реакциях ионы S^{2-} окисляются до свободной серы или даже до H_2SO_4 .

Примеры реакций:



Выполнение реакции. 1 каплю 0,01 молярного раствора перманганата калия помещают в пробирку, прибавляют 2–3 капли разбавленной серной кислоты, нагревают и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия. В присутствии S^{2-} -ионов малиновая окраска исчезает.

12.1.7. Аналитические реакции обнаружения йодат-аниона (IO_3^-)

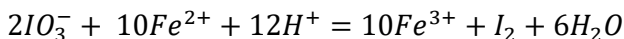
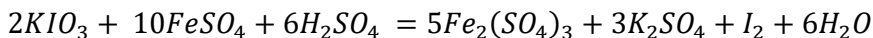
Йодат-ион IO_3^- является анионом сильной йодноватой кислоты HIO_3 . Большинство её солей (йодаты) труднорастворимы в воде. Легко растворяются в воде йодаты щелочных металлов и магния.

Групповой реактив $AgNO_3$ с ионами IO_3^- даёт белый творожистый осадок $AgIO_3$, растворимый в растворах NH_3 , $(NH_4)_2CO_3$, KCN с образованием соответствующих комплексных соединений. Осадок плохо растворим в разбавленной азотной кислоте.

Для обнаружения аниона IO_3^- применяют следующие аналитические реакции:

12.1.7.1. Реакция с сульфатом железа(II) – $FeSO_4$

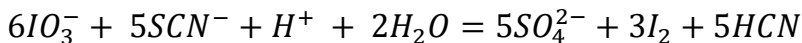
Соли железа (II) в кислой среде восстанавливают ионы IO_3^- до элементарного йода:



Выделяющийся йод легко обнаружить крахмалом (синее окрашивание) и взбалтыванием раствора с органическим растворителем (фиолетовое окрашивание).

Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора FeSO_4 прибавляют такой же объём разбавленного раствора серной кислоты, 6–8 капель хлороформа (или бензола) и по каплям добавляют раствор KIO_3 . Содержимое пробирки тщательно взбалтывают и наблюдают фиолетовую окраску слоя органического растворителя.

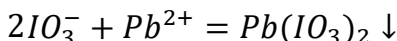
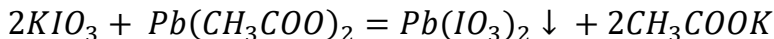
Аналогичный эффект можно получить, если в качестве восстановителя взять раствор тиоцианата:



Более сильные восстановители (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) восстанавливают йодаты в кислой среде, вначале до I_2 , затем, при добавлении избытка реактива, до иодид-иона I^- .

12.1.7.2. Реакция с ацетатом свинца – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$

Соли свинца(II) образуют с IO_3^- белый осадок йодата свинца $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, малорастворимый в минеральных кислотах:



Выполнение реакции. К 2 каплям раствора ацетата свинца добавляют 2 капли раствора KIO_3 и наблюдают выпадение осадка. Испытывают его растворимость в разбавленной азотной кислоте.

12.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Выполните аналитические реакции анионов II аналитической группы.

12.3. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 12

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Общие реакции анионов II аналитической группы, действие группового реактива.
2. Специфические (частные) реакции анионов II аналитической группы.
3. Фармакопейные реакции обнаружения анионов II аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Объясните, почему групповой реактив II аналитической группы анионов – AgNO_3 – используют исключительно в присутствии азотной кислоты?
2. Напишите уравнения химических реакций в ионном виде для анионов второй аналитической группы с нитратом серебра. Укажите отличительные свойства образующихся осадков.
3. Что произойдёт, если смесь хлоридов AgCl , AgBr и AgI обработать раствором аммиака?
4. Почему, при определении бромидов и иодидов при их совместном присутствии в растворе, хлорную воду добавляют по каплям?
5. Анализируемый раствор обработали хлорной водой, разбавленным раствором HCl и хлороформом, при этом слой органического растворителя над раствором окрасился в жёлто-коричневый цвет. Какой анион присутствует в анализируемом растворе?
6. При добавлении к анализируемому раствору AgNO_3 образуется осадок жёлтого цвета, нерастворимый в NH_3 и HNO_3 . Какой анион присутствует в анализируемом растворе?
7. Анализируемый раствор обработали хлорной водой, разбавленным раствором HCl и хлороформом, при этом слой органического растворителя над раствором окрасился в розово-фиолетовый цвет. Какой анион присутствует в анализируемом растворе?
8. Какой анион образует соединения с запахом горького миндаля?
9. Какой аналитический реактив можно получить, обработав FeSO_4 избытком KCN ?

13. АНАЛИЗ АНИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К третьей аналитической группе анионов относятся нитрат-ион NO_3^- , нитрит-ион NO_2^- и ацетат-ион CH_3COO^- . Серебряные и бариевые соли этих анионов растворимы в воде, вследствие чего ни AgNO_3 , ни BaCl_2 не осаждают анионы третьей группы. Группового реактива у этой аналитической группы нет.

13.1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

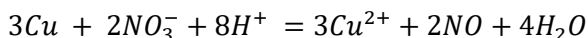
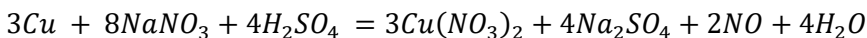
13.1.1. Аналитические реакции обнаружения нитрат-аниона (NO_3^-)

Ион NO_3^- является анионом азотной кислоты HNO_3 . Это одна из самых сильных кислот, энергичный окислитель (за счёт анионов NO_3^-). Степень её восстановления зависит как от концентрации кислоты, так и от активности восстановителя. Соли азотной кислоты – нитраты – хорошо растворимы в воде. Нитраты висмута и ртути(II) отчасти разлагаются водой, образуя нерастворимые в воде основные соли, например BiONO_3 .

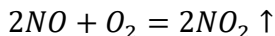
Вследствие того, что практически все нитраты растворимы в воде, для обнаружения NO_3^- применяются почти исключительно вызываемые им реакции окисления.

13.1.1.1. Реакция восстановления металлической медью – Cu

Медь в присутствии серной кислоты восстанавливает анион NO_3^- до NO (бесцветный газ):



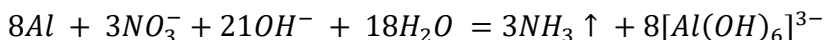
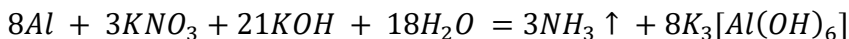
Оксид азота NO, соединяясь с кислородом воздуха, образует диоксид азота NO_2 бурого цвета.



Выполнение реакции. К 4–5 каплям раствора нитрата натрия или калия добавляют 5–6 капель концентрированной H_2SO_4 и вносят кусочек меди. Смесь нагревают (под тягой!). Наблюдают появление газа NO_2 бурого цвета. Особенно хорошо NO_2 можно видеть, если позади пробирки вплотную к ней поместить лист белой бумаги.

13.1.1.2. Реакция восстановления металлическим Al или Zn

Алюминий и цинк в щелочной среде восстанавливают анион NO_3^- до NH_3 :



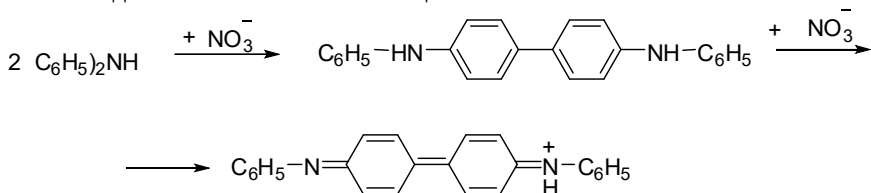
Выполнение реакции. К 4–5 каплям раствора KNO_3 или $NaNO_3$ приливают 6–7 капель концентрированного раствора $NaOH$ или KOH и 1–2 кусочка алюминия (или цинка). Для ускорения реакции содержимое пробирки слегка нагревают, но как только газ начинает бурно выделяться, нагревание прекращают. Выделяющийся аммиак определяют по характерному запаху, по посинению красной лакмусовой бумажки или по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором $Hg_2(NO_3)_2$.

Обнаружению NO_3^- при помощи этой реакции мешает ион NH_4^+ , который должен быть предварительно удалён из раствора (если он там есть) кипячением со щелочью. Мешают реакции и все другие анионы, содержащие азот, т.е. NO_2^- , CN^- , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$, также восстанавливающиеся алюминием до NH_3 .

Для того, чтобы обнаружить анионы NO_3^- в растворе, в котором возможно наличие перечисленных выше анионов, необходимо удалить все мешающие ионы (CN^- и SCN^- осаждают ацетатом серебра в уксуснокислой среде, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ осаждают солями цинка или железа (II и III), а NO_2^- разлагают кипячением с NH_4Cl и $CO(NH_2)_2$).

13.1.1.3. Реакция с дифениламином (фармакопейная)

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ окисляется ионами NO_3^- до хиноидного соединения тёмно-синего цвета:

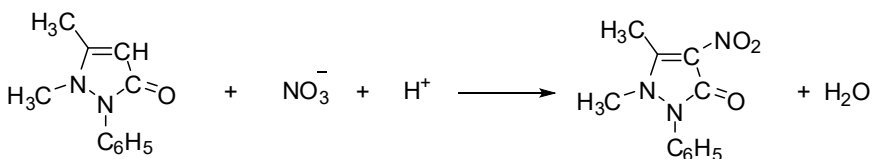


Выполнение реакции. Берут в пробирку 3–4 капли раствора дифениламина, 5–6 капель концентрированной H_2SO_4 и 2 капли раствора NaNO_3 или другого нитрата. Наблюдают появление интенсивного синего окрашивания.

Реакция очень чувствительна, но не специфична. Такое же окрашивание дают и другие окислители (NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.). Реакции также мешают сильные восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.), так как они окисляются смесью азотной и серной кислот.

13.1.1.4. Реакция с антипирином

Антипирин образует с ионами NO_3^- в сильноокислой среде, нитроантипирин ярко-красного цвета:

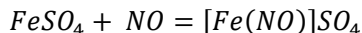
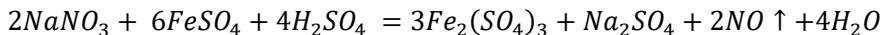


Выполнение реакции. К 2–3 каплям раствора соли азотной кислоты добавляют каплю 5%-ного водного раствора антипирина и 3 капли концентрированной серной кислоты. При осторожном перемешивании наблюдают появление ярко-красного окрашивания, присущего нитроантипирину. При разбавлении водой раствор приобретает карминово-красный цвет.

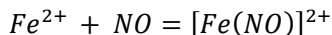
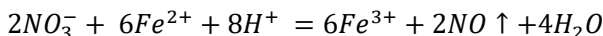
Эту реакцию можно применять для обнаружения нитратов и нитритов при их совместном присутствии в растворе.

13.1.1.5. Реакция с сульфатом железа(II) – FeSO_4

Сульфат железа(II) окисляется азотной кислотой и её солями, в присутствии концентрированной H_2SO_4 , с выделением оксида азота(II), NO, который, взаимодействуя с избытком FeSO_4 , образует комплексное соединение бурого цвета $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.



или в ионном виде:



Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли воды и 2–3 крупинки кристаллического FeSO_4 . Добавляют 2 капли раствора нитрата натрия и охлаждают пробирку под струёй водопроводной воды. Осторожно, по стенке пробирки, стараясь, чтобы жидкости не смешивались, добавляют 2–3 капли концентрированной серной кислоты. В месте соприкосновения обеих жидкостей наблюдают образование бурого кольца.

Анионы I^- и Br^- образуют сходные по окраске кольца. Анион NO_2^- даёт такой же результат, но в присутствии разбавленной H_2SO_4 .

13.1.2. Аналитические реакции обнаружения нитрит-аниона (NO_2^-)

Нитрит-анион NO_2^- является анионом азотистой кислоты HNO_2 . Это слабая кислота, которая известна лишь в разбавленных водных растворах. При вытеснении из солей она распадается, выделяя NO, NO_2 и воду.

Азотистая кислота (и её соли в кислой среде) обладает сильно выраженными окислительными свойствами (окисляет сильные восстановители: S^{2-} , SO_3^{2-} , I^- , Fe^{2+} и др.). С другой стороны, при взаимодействии с более сильными окислителями (MnO_4^- , PbO_2 , MnO_2 ,

ClO_3^- и др.) проявляет восстановительные свойства, окисляясь до HNO_3 .

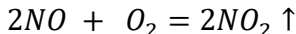
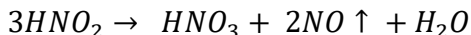
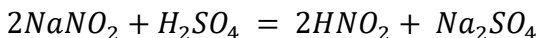
Соли азотистой кислоты (нитриты) значительно устойчивее HNO_2 . Все они хорошо растворимы в воде. Менее других растворим нитрит серебра AgNO_2 , однако он легко растворяется при нагревании. В твёрдом виде некоторые нитриты (NaNO_2 , KNO_2) плавятся (при прокаливании) без разложения, другие (AgNO_2 , NH_4NO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ и др.) при прокаливании разлагаются.

Для анионов NO_2^- характерно образование комплексных соединений, например: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ и др.

Все описанные выше реакции аниона NO_3^- характерны и для NO_2^- . Отличить ион NO_2^- от иона NO_3^- можно при помощи следующих реакций:

13.1.2.1. Реакция с серной кислотой – H_2SO_4 (фармакопейная)

Разбавленная серная кислота разлагает все нитриты, даже на холоде, с выделением бурого газа диоксида азота:

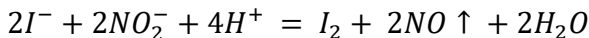
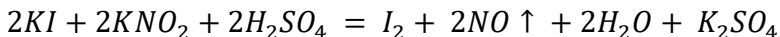


Выполнение реакции. К 4–5 каплям раствора нитрита натрия NaNO_2 прибавляют 8–10 капель разбавленной серной кислоты. Наблюдают выделение бурого газа NO_2 . Реакции не мешают присутствие анионов NO_3^- в анализируемом растворе.

Эту реакцию нельзя использовать для удаления NO_2^- из анализируемого раствора, с целью обнаружения анионов NO_3^- , т.к. при разложении азотистой кислоты может получиться и азотная кислота.

13.1.2.2. Реакция восстановления с иодидом калия – KI

Нитриты окисляют в кислой среде иодид калия до свободного йода:

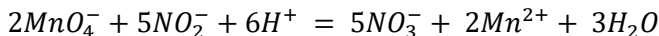


Следует, однако, иметь в виду, что иодиды реагируют также со многими другими окислителями (NO_3^- , BrO_3^- и др.), которые могут мешать протеканию данной аналитической реакции.

Выполнение реакции. К 3–4 каплям раствора KNO_2 (или $NaNO_2$) добавляют 4–5 капель уксусной кислоты и такой же объём раствора иодида калия. Наблюдают выделение элементарного йода. Выделяющийся йод легко обнаружить крахмалом (синее окрашивание) и взбалтыванием раствора с органическим растворителем (фиолетовое окрашивание).

13.1.2.3. Реакция окисления перманганатом калия – $KMnO_4$

Перманганат калия в присутствии разбавленной серной кислоты обесцвечивается солями азотистой кислоты, причём последние окисляются до азотнокислых солей:

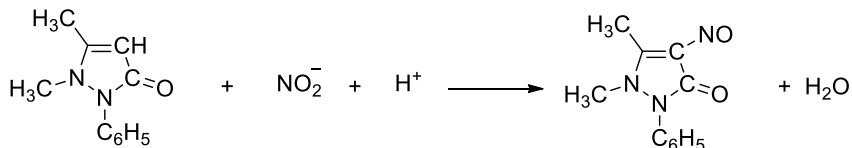


Реакции мешают другие восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и др.), которые также обесцвечивают раствор $KMnO_4$. Однако в их отсутствии эта реакция может быть использована для обнаружения аниона NO_2^- в присутствии иона NO_3^- .

Выполнение реакции. В пробирку берут 2–3 капли раствора $KMnO_4$ и 3–4 капли разбавленной серной кислоты. Содержимое пробирки нагревают до 50–60 °С, затем добавляют по каплям раствор KNO_2 или $NaNO_2$. Наблюдают обесцвечивание раствора $KMnO_4$.

13.1.2.4. Реакция с антипирином (фармакопейная)

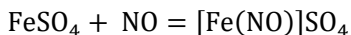
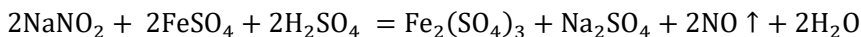
В кислой среде нитриты образуют с антипирином нитрозоантипирин изумрудно-зелёного цвета:



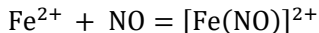
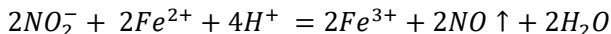
Выполнение реакции. К 5 каплям 5 %-ного водного раствора антипирина добавляют 2 капли раствора нитрита натрия и каплю концентрированной H_2SO_4 . Тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Наблюдают появление ярко-зелёного окрашивания.

13.1.2.5. Реакция с сульфатом железа(II) – FeSO_4

Сульфат железа(II) в слабокислой среде восстанавливает анион NO_2^- до оксида азота(II), который с избытком катиона Fe^{2+} образует непрочный комплексный ион $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ бурого цвета. В этих условиях анион NO_3^- не восстанавливается (он восстанавливается в присутствии концентрированной H_2SO_4). Поэтому в слабокислой среде (в присутствии CH_3COOH или разбавленной H_2SO_4) реакция применима для открытия иона NO_2^- в присутствии NO_3^- .



или в ионном виде:



Выполнение реакции. На капельную пластинку или часовое стекло помещают каплю раствора NaNO_2 и кристаллик $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Осторожно прибавляют 3–4 капли разбавленного раствора CH_3COOH . Вокруг кристалла наблюдают появление кольца бурого цвета $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.

Анион NO_2^- может быть также обнаружен реакцией с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и KCl (образуется жёлтый осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) или реакцией с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином (появляется красное окрашивание).

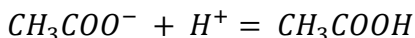
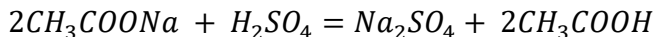
13.1.3. Аналитические реакции обнаружения ацетат-аниона (CH_3COO^-)

Ион CH_3COO^- является анионом уксусной кислоты CH_3COOH . Это слабая одноосновная органическая кислота. Соли её (ацетаты) почти все хорошо растворимы в воде. Менее растворимы ацетат серебра, ацетат ртути(I) и некоторые основные соли.

Для обнаружения аниона CH_3COO^- применяют следующие аналитические реакции:

13.1.3.1. Реакция с серной кислотой – H_2SO_4

Серная кислота вытесняет свободную уксусную кислоту из её солей:

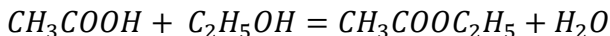
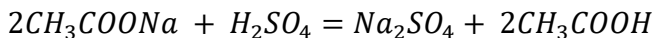


Уксусную кислоту можно обнаружить по её характерному запаху. Небольшое нагревание усиливает выделение уксусной кислоты и делает реакцию более чувствительной.

Выполнение реакции. К 4–5 каплям раствора CH_3COONa приливают 6–7 капель разбавленной серной кислоты. Смесь слегка нагревают и обнаруживают выделение CH_3COOH по характерному запаху уксуса.

13.1.3.2. Реакция с этиловым спиртом – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (фармакопейная)

Уксусная кислота и её соли образуют с этиловым спиртом в присутствии концентрированной H_2SO_4 этилацетат (сложный эфир), который можно обнаружить по характерному приятному запаху:



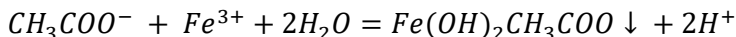
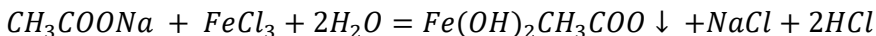
Нагревание и присутствие катализатора (кристаллик AgNO_3) ускоряет реакцию.

Выполнение реакции. К 8–10 каплям раствора ацетата натрия прибавляют по 8 капель концентрированной серной кислоты и этилового спирта; смесь нагревают 2–3 минуты на водяной бане, после чего содержимое пробирки выливают в стакан с холодной водой. Образовавшийся уксусно-этиловый эфир можно обнаружить по приятному запаху.

13.1.3.3. Реакция с хлоридом железа(III) – FeCl_3 (фармакопейная)

Хлорид железа(III) образует с уксуснокислыми солями растворимое комплексное соединение чайно-красного цвета, которое, при разбавлении водой и нагревании, подвергается гидролизу с получением красно-бурого осадка основной уксуснокислой соли железа(III):

Суммарная реакция:



Выполнение реакции. К 8–10 каплям раствора CH_3COONa добавляют 2–3 капли раствора FeCl_3 . Образуются ацетатные комплексы железа(III) чайно-красного цвета. Смесь разбавляют водой и нагревают до кипения. Наблюдают образование красно-бурого осадка.

Обнаружению CH_3COO^- с помощью этой реакции мешают анионы, осаждающие ионы Fe^{3+} (например, CO_3^{2-} , PO_4^{3-}).

Мешают ей и ионы I^- , которые окисляются ионами Fe^{3+} до свободного йода, придающему раствору красно-бурую окраску. Все мешающие анионы легко удалить из исследуемого раствора действием $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3 .

13.1. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Выполните аналитические реакции анионов III аналитической группы.

13.2. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 13

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Специфические (частные) реакции анионов III аналитической группы.
2. Фармакопейные реакции обнаружения анионов III аналитической группы.

II. Упражнения и задачи:

1. Как можно разделить анионы III аналитической группы от анионов I и II групп?
2. Какие реактивы используют для проведения фармакопейных реакций обнаружения аниона CH_3COO^- ? Напишите уравнения химических реакций.
3. С помощью каких реактивов можно доказать подлинность лекарственных препаратов, содержащих анион NO_2^- ? Напишите уравнения химических реакций.
4. Какие реакции используют в фармацевтической практике для обнаружения аниона NO_3^- ? Напишите уравнения химических реакций.
5. Укажите аналитический эффект фармакопейной реакции обнаружения аниона CH_3COO^- с H_2SO_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?
6. Укажите, какие анионы можно обнаружить с помощью антипирина?

14. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ I – III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Анионы обычно обнаруживают дробным методом, т.е. в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности. Иногда все же приходится прибегать к реакциям отделения. Необходимо иметь в виду, что раствор, в котором предполагается определять анионы, из катионов должен содержать лишь K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Остальные катионы мешают обнаружению анионов и должны быть предварительно удалены кипячением с карбонатом натрия. Анализ смеси анионов начинается с предварительных испытаний, которые дают возможность установить отсутствие или наличие в растворе определённых групп ионов. Это даёт возможность упростить анализ. Далее приступают к обнаружению в растворе отдельных анионов.

14.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

а) Определение реакции среды раствора. В отдельной порции раствора определяют pH с помощью универсального индикатора. Если $pH < 2$, то предполагают отсутствие в растворе анионов CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$. Если кислый раствор не пахнет, значит, в нем отсутствуют ионы S^{2-} , CH_3COO^- и NO_2^- .

В кислом растворе, как правило, не могут совместно присутствовать восстановители окислители (I^- и NO_2^- ; I^- и IO_3^- ; S^{2-} и BrO_3^- и др.). Это становится понятным, если проанализировать и стандартные потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных пар, приведенные в таблице 7. Арсенаты и арсениты не могут находиться в растворе вместе с сульфид анионами (S^{2-}), поскольку в кислой среде возможно образование осадка сульфидов мышьяка (As_2S_3 , As_2S_5).

В случае нейтральной или щелочной среды раствора возможно присутствие различных анионов.

б) Проба на анионы первой группы. К 2–3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора прибавляют 4–5 капель раство-

ра BaCl_2 . Образование осадка указывает на присутствие анионов I группы. В случае если осадок не образуется, это свидетельствует об отсутствии в растворе большинства анионов I группы. Исключение составляют анионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_3^{3-} и BrO_3^- , которые, все-таки, могут быть в растворе, поскольку они осаждаются хлоридом бария только из концентрированных растворов.

в) Проба на анионы второй группы. К 2–3 каплям исследуемого раствора добавляют несколько капель разбавленной азотной кислоты до кислой реакции ($\text{pH} = 1\text{--}2$) и 4–5 капель раствора AgNO_3 . Образование осадка указывает на наличие анионов второй группы. Цвет осадка даёт возможность предположить наличие или отсутствие в растворе аниона S^{2-} (чёрный осадок Ag_2S) или I^- (жёлтый осадок AgI).

г) Проба на анионы-окислители. 3–4 капли исследуемого раствора подкисляют несколькими каплями разбавленной серной кислоты, добавляют к смеси 1–2 капли раствора KI и несколько капель раствора крахмала. Если присутствуют анионы окислители (IO_3^- , BrO_3^- , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-), то раствор окрасится в синий цвет (вследствие выделения йода).

Таблица 7

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0) в водных растворах при 25°C по отношению к нормальному водородному электроду

Окисленная форма	+ $n\bar{e}$	Восстановленная форма	E^0 , В
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	+ 3 $\bar{e}$	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.69
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10 $\bar{e}$	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+5 $\bar{e}$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6 $\bar{e}$	$\text{Br} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.45
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+$	+ 6 $\bar{e}$	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.44
$\text{Cl}_2\uparrow$	+ 2 $\bar{e}$	2Cl^-	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+6 $\bar{e}$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 4 $\bar{e}$	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.29
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10 $\bar{e}$	$\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.24
$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	+ 4 $\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1.23

Окисленная форма	+ nē	Восстановленная форма	E°, В
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10 ē	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.19
Br_2	+ 2ē	2Br^-	+1.09
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6 ē	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.08
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+ ē	$\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0.98
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+ 3 ē	$\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.94
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	+ ē	$\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$(\text{SCN})_2\uparrow$	+ 2 ē	2SCN^-	+0.77
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	+ 2ē	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.56
$\text{I}_2\uparrow$	+ 2 ē	2I^-	+0.54
$(\text{CN})_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	2HCN	+0.37
$\text{HCNO} + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	+0.35
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	+ 8 ē	$\text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.31
$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	+ 8 ē	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0.29
$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0.17
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+2 ē	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.09

д) Проба на анионы-восстановители. 4–5 капель исследуемого раствора подкисляют несколькими каплями разбавленной серной кислоты, слегка нагревают и добавляют по каплям раствор KMnO_4 . Обесцвечивание последнего признак присутствия анионов восстановителей (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Br^- , NO_2^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , SCN^-).

е) Проба на анионы-сильные восстановители. К нескольким каплям анализируемого раствора в нейтральной или слабокислой среде прибавляют по каплям разбавленный раствор I_2 в KI . Обесцвечивание раствора йода указывает на наличие в растворе сильных восстановителей (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , S^{2-}).

ж) Проба на анионы летучих и неустойчивых кислот. К 5–6 каплям исследуемого раствора добавляют 8–10 капель разбавленной серной кислоты. Смесь слегка нагревают. Если выделяются пузырьки газа, то возможно присутствие анионов CO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} и CN^- .

Если подкисленный нагретый раствор не издаёт специфического запаха, то в нём не могут быть анионы NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- и CH_3COO^- .

По окончании предварительных испытаний можно сделать вывод об отсутствии в растворе некоторых анионов и предполагаемом присутствии других.

Действие различных реактивов на анионы представлено в Таблице 8.

14.2. ОБНАРУЖЕНИЕ АНИОНОВ

Большинство анионов можно обнаружить в растворе дробным методом. Некоторые затруднения встречаются при совместном присутствии в растворе определённых анионов, например: I^- и Br^- , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- и NO_3^- и др. В этих случаях применяют дробный метод анализа с элементами систематического метода, то есть проводят и операции по разделению ионов или удалению мешающих ионов.

а) Обнаружение аниона SO_4^{2-} в присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

В коническую пробирку берут 4–5 капль анализируемого раствора и добавляют 6–8 капль разбавленного раствора HCl . Выделение газа SO_2 и образование осадка элементарной серы – признак присутствия в растворе аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В этом случае осадок центрифугируют, отделяют раствор от осадка и к раствору (центрифугату) добавляют раствор BaCl_2 . Образование белого осадка свидетельствует о наличии в растворе аниона SO_4^{2-} .

Для обнаружения аниона SO_4^{2-} может быть использована и реакция с родизонатом бария.

б) Обнаружение аниона SO_3^{2-} в присутствии ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-}

В коническую пробирку помещают 10–12 капль исследуемого раствора и добавляют раствор SrCl_2 или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ до полного осаждения, выжидают 10–15 минут и центрифугируют. Центрифугат отделяют, осадок промывают 3–4 раза дистиллированной водой (промывная вода не должна обесцвечивать йодную воду). Осадок может содержать SrSO_3 , SrSO_4 и другие труднорастворимые соли

стронция, только не SrS_2O_3 и SrS , которые хорошо растворимы в воде. Промытый осадок обрабатывают разбавленной соляной кислотой. К полученному раствору добавляют по каплям йодную воду. Обесцвечивание йодной воды указывает на присутствие SO_3^{2-} – иона. К этому выводу приходят и тогда, когда при обработке осадка раствором HCl отмечают выделение газа с запахом жжёной серы (SO_2).

в) Обнаружение аниона CO_3^{2-} в присутствии ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Обнаружению CO_3^{2-} ионов мешают анионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, поэтому если они были открыты в исследуемом растворе, ион CO_3^{2-} может быть обнаружен только после их удаления. Мешающее действие ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ устраняют предварительно, окислив их. В пробирку помещают 5–6 капль анализируемого раствора, 10–12 капль 3 %-ного раствора H_2O_2 и нагревают смесь на водяной бане.

В прибор для обнаружения газов помещают полученный раствор, добавляют 10 капль разбавленного раствора HCl и обнаруживают выделение CO_2 по помутнению насыщенного раствора Ca(OH)_2 или Ba(OH)_2 .

Таблица 8

Продукты химических реакций анионов с некоторыми реактивами

Анионы	Реактивы, аналитические эффекты					
	BaCl_2 $\text{pH} = 7$	AgNO_3 + HNO_3	H_2SO_4 (разб.)	$\text{KI} +$ H_2SO_4	KMnO_4 + H_2SO_4	I_2
SO_4^{2-}	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ белый	-	-	-	-	-
SO_3^{2-}	$\text{BaSO}_3 \downarrow$ белый	-	$\text{SO}_2 \uparrow$	-	обесцвечивание	обесцвечивание
CO_3^{2-}	$\text{BaCO}_3 \downarrow$ белый	-	$\text{CO}_2 \uparrow$	-	-	-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{BaS}_2\text{O}_3 \downarrow$ белый	-	$\text{SO}_2 \uparrow, \text{S} \downarrow$	-	обесцвечивание	обесцвечивание
PO_4^{3-}	$\text{BaHPO}_4 \downarrow$ белый	-	-	-	-	-

Анионы	Реактивы, аналитические эффекты					
	BaCl ₂ pH = 7	AgNO ₃ + HNO ₃	H ₂ SO ₄ (разб.)	KI + H ₂ SO ₄	KMnO ₄ + H ₂ SO ₄	I ₂
C ₂ O ₄ ²⁻	BaC ₂ O ₄ ↓ белый	-	-	-	Обесцвечивание при нагревании	-
B ₄ O ₇ ²⁻	BaB ₄ O ₇ *↓ белый	-	-	-	-	-
AsO ₄ ³⁻	Ba ₃ (AsO ₄) ₂ ↓ белый	-	-	I ₂	-	-
AsO ₃ ³⁻	Ba ₃ (AsO ₃) ₂ *↓ белый	-	-	-	обесцвечивание	обесцвечивание
BrO ₃ ⁻	Ba(BrO ₃) ₂ *↓ белый	-	-	I ₂	-	-
IO ₃ ⁻	Ba(IO ₃) ₂ ↓ белый	AgIO ₃ ↓ белый	-	I ₂	-	-
CrO ₄ ²⁻	BaCrO ₄ ↓ жёлтый	-	Cr ₂ O ₇ ²⁻ оранж.	I ₂	-	-
Cl ⁻	-	AgCl↓ белый	-	-	обесцвечивание	-
Br ⁻	-	AgBr↓ бледно-жёлтый	-	-	-	-
I ⁻	-	AgI↓ жёлтый	-	-	I ₂	-
SCN ⁻	-	AgSCN↓ белый	-	-	обесцвечивание	-
CN ⁻	-	AgCN↓ белый	-	-	обесцвечивание	-
S ²⁻	-	Ag ₂ S↓ чёрный	H ₂ S↑ запах	-	обесцвечивание	обесцвечивание
NO ₃ ⁻	-	-	-	I ₂	-	-
NO ₂ ⁻	-	-	NO ₂ ↑	I ₂	обесцвечивание	-
CH ₃ COO ⁻	-	-	CH ₃ COOH запах	-	-	-

г) Обнаружение анионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} при их совместном присутствии в растворе. Анион AsO_4^{3-} открывают, пропуская через сильно подкисленный раствор газ H_2S . Жёлтый осадок As_2S_5 отделяют центрифугированием, а в растворе, после его нагревания до полного удаления избытка H_2S , обнаруживают анион PO_4^{3-} реакцией с молибдатом аммония.

д) Обнаружение аниона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в присутствии других восстановителей

К порции исследуемого раствора добавляют уксусную кислоту и раствор CaCl_2 . Анионы II и III аналитических групп останутся в растворе, а в осадке окажутся многие анионы I группы, в том числе и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Осадок отделяют от раствора и несколько раз промывают дистиллированной водой, затем обрабатывают серной кислотой. Полученный раствор нагревают и добавляют к нему по каплям разбавленный раствор KMnO_4 . В присутствии анионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ раствор KMnO_4 обесцвечивается. Ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в уксуснокислом и сернокислом растворах образуют кислоты H_2SO_3 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которые полностью распадаются и не мешают обнаружению ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

е) Обнаружение аниона Cl^- в присутствии других анионов II аналитической группы. В коническую пробирку берут 3–4 капли анализируемого раствора, в котором содержатся анионы II аналитической группы, добавляют 4–5 капель раствора AgNO_3 , центрифугируют и проверяют полноту осаждения. Отделяют осадок от центрифугата, промывают его дистиллированной водой и обрабатывают раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($\omega = 10\%$). При этом AgCl практически полностью растворяется с образованием комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, а остальные соли серебра остаются в осадке. Фильтрованием или центрифугированием отделяют раствор от осадка и добавляют к нему азотную кислоту. Образование белого осадка (белой мути) указывает на присутствие в анализируемом растворе аниона Cl^- .

Хлориды так же могут быть обнаружены в присутствии других галогенидов, тиоцианата или цианида, используя реакцию с AgNO_3 в смеси с H_2O_2 , 8-оксихинолином, HNO_3 , CH_3COOH при нагревании.

ж) Обнаружение ионов I^- и Br^- при их совместном присутствии в растворе

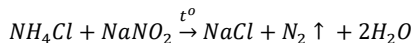
Применяют реакцию разделения этих ионов хлорной водой. Так как сильные восстановители S^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ также реагируют с хлорной водой, то их предварительно необходимо удалить. Для этого 8–10 капель исследуемого раствора подкисляют серной кислотой и нагревают на кипящей водяной бане 10 мин. Для проверки полноты удаления мешающих ионов, в отдельной пробирке к 2 каплям раствора добавляют 1 каплю йодной воды. Если йодная вода обесцвечивается, продолжают нагревание раствора до тех пор, пока отдельная его проба не перестанет давать реакцию обесцвечивания йода. Затем охлаждают раствор и к нескольким его каплям добавляют 1 каплю раствора H_2SO_4 , 0,5 мл хлороформа и затем по каплям хлорную воду, встряхивая содержимое пробирки после каждой капли. Вначале наблюдают появление малиновой окраски слоя органического растворителя, что свидетельствует о присутствии I^- – иона (I^- – окисляется до I_2). Появление жёлтой окраски при дальнейшем добавлении хлорной воды указывает на наличие в растворе бромид-ионов. Сначала малиновая окраска исчезает (I_2 окисляется до HIO_3 затем появляется жёлтая окраска (ионы Br^- окисляются до свободного брома). Иодид-анионы могут быть обнаружены дробным методом и с помощью других реакций.

з) Обнаружение I^- и SCN^- при их совместном присутствии в растворе. Иодид-анионы мешают обнаружению ионов SCN^- реакцией с $FeCl_3$, т.к. Fe^{3+} окисляет I^- до I_2 , который также окрашивает раствор в красноватый цвет. Поэтому в этом случае открывают ион SCN^- реакцией с $Co(NO_3)_2$. Иодид анион обнаруживают в присутствии SCN^- с помощью хлорной воды, которая окисляет I^- до I_2 .

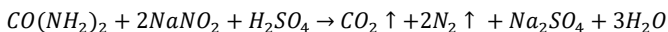
и) Обнаружение I^- и CH_3COO^- при их совместном присутствии в растворе. Для обнаружения I^- используют реакцию окисления до I_2 . Однако для этого не следует брать $FeCl_3$, т.к. он даёт с I^- примерно такой же аналитический эффект как и с анионом CH_3COO^- . Ацетат анион открывают с помощью реакции с серной кислотой (запах уксуса) или с этиловым спиртом в сернокислой среде (образуется этилацетат с приятным запахом).

к) **Обнаружение SCN^- и CH_3COO^- при их совместном присутствии в растворе.** FeCl_3 даёт примерно одинаковый аналитический эффект как с SCN^- , так и с CH_3COO^- ионами. Поэтому для обнаружения SCN^- анионов применяют реакцию с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или CoCl_2 . Анион CH_3COO^- обнаруживают реакцией с H_2SO_4 или с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии серной кислоты.

л) **Обнаружение NO_3^- и NO_2^- при их совместном присутствии в растворе.** Анион NO_2^- легко может быть открыт в присутствии иона NO_3^- . Для этого применяют реакции с H_2SO_4 , KMnO_4 , FeSO_4 и др. Если реакция на ион NO_2^- отрицательна, то NO_3^- открывают с помощью дифениламина, сульфата железа(II) или антипирина. Если NO_2^- присутствует в растворе, то его следует удалить, т.к. он мешает определению иона NO_3^- . Ион NO_2^- разрушают кипячением раствора с твёрдым хлоридом или сульфатом аммония до прекращения выделения пузырьков азота, а затем обнаруживают NO_3^- как указано выше.



Удаление аниона NO_2^- можно осуществить и при комнатной температуре, если на анализируемый раствор действовать мочевиной в присутствии серной кислоты:



Полноту удаления NO_2^- проверяют, действуя на каплю раствора, из которого удалён NO_2^- , уксусной кислотой, раствором крахмала и KI . При этом не должно наблюдаться посинение раствора (NO_2^- окисляет I^- до I_2 в уксуснокислой среде, а NO_3^- – нет).

Проведение реакции разложения нитритов мочевиной. К 8–10 каплям раствора, в котором предположительно присутствует анион NO_2^- , добавляют около 0,2 г мочевины и перемешивают. К полученному раствору добавляют 5–7 капель разбавленной серной кислоты. Наблюдается выделение газа.

Для проверки полноты удаления аниона NO_2^- , каплю полученного раствора обрабатывают KI и раствором крахмала в присутствии H_2SO_4 .

Реакцию разложения нитритов с помощью NH_4Cl проводят при нагревании.

Следует отметить, что во всех случаях, при разложении, нитриты частично переходят в нитраты. Нитриты частично окисляются до нитратов и при хранении их водных растворах. По этим причинам, для обнаружения анионов NO_3^- , после удаления анионов NO_2^- , применяется реакция с Cu и H_2SO_4 , которая относительно мало чувствительна и облегчает обнаружение больших количеств нитратов.

м) Обнаружение BrO_3^- и IO_3^- при их совместном присутствии в растворе. Для обнаружения этих анионов обычно применяют реакции с различными восстановителями. При этом образуется Br_2 (жёлтый цвет раствора хлороформа) и соответственно I_2 (фиолетовый цвет раствора хлороформа). Данные реакции нельзя применять при совместном присутствии этих анионов в растворе. В этом случае отделяют ион IO_3^- осаждением групповым реактивом, нитратом серебра в азотнокислой среде. После отделения осадка обнаруживают IO_3^- в осадке, а BrO_3^- в растворе с помощью реакций восстановления до свободного брома.

14.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Выполните анализ раствора, в котором содержатся анионы I, II и III аналитических групп.

14.4. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 14

I. Найдите ответы на следующие вопросы:

1. Анализ смеси анионов.
2. В чем особенность и отличие анализа смеси анионов в сравнении с анализом смеси катионов?

II. Упражнения и задачи:

1. Предложите ход анализа смеси анионов:
 - a) CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , CH_3COO^- ;
 - b) SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- , NO_2^- ;
 - c) Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} ;
 - d) CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , Cl^- ;
 - e) BrO_3^- , Cl^- , I^- , PO_4^{3-} ;
 - f) AsO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- .
2. Как могут быть обнаружены следующие анионы при совместном присутствии:
 - a) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_4^{2-} ;
 - b) CO_3^{2-} и SO_3^{2-} ;
 - c) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} ;
 - d) Br^- и Cl^- ;
 - e) AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} ;
 - f) Br^- и I^- ;
 - g) SCN^- , I^- и CH_3COO^- ;
 - h) NO_3^- и NO_2^- .
3. Нейтральный анализируемый раствор не образует осадка с BaCl_2 , но обесцвечивает йодную воду. Какой анион присутствует в исследуемом растворе? Напишите уравнение реакции.
4. При подкислении анализируемого раствора выпадает в осадок сера. Какой анион присутствует в исследуемом растворе?

5. Анализируемый раствор содержит соль калия. Известно, что он обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, а при взаимодействии его с иодидом калия выделяется I_2 . Какая соль содержится в исследуемом растворе? Напишите уравнения реакций.
6. Какие анионы отсутствуют в анализируемом растворе, если при добавлении к нему разбавленной H_2SO_4 , не наблюдают никаких аналитических эффектов?
7. Анализируемый раствор содержит соль калия. При добавлении к нему $BaCl_2$, $AgNO_3$ и H_2SO_4 не наблюдают никаких аналитических эффектов. Однако, когда в раствор добавляют $NaOH$ и Al образуется аммиак. Какой анион присутствует в исследуемом растворе? Напишите уравнение реакции.
8. Какие анионы содержатся в исследуемом растворе, если при добавлении к нему $AgNO_3$ образуется черный осадок? Напишите уравнения реакций.

15. АНАЛИЗ СМЕСИ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Анализ смеси неорганических веществ выполняют по следующему плану: подготовка вещества к анализу и взятие средней пробы, предварительные наблюдения и испытания твёрдого образца, растворение анализируемого образца, анализ раствора на присутствие катионов и анионов.

15.1. ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К АНАЛИЗУ И ВЗЯТИЕ СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Для полного анализа исследуемого вещества берут небольшое его количество, до 1–2 г. Состав отбираемой для анализа пробы должен отвечать среднему составу всей массы вещества. Её называют *средней пробой*. Для взятия средней пробы отбирают небольшое количество вещества (её масса значительно больше средней пробы), измельчают его на специальной мельнице или растирают в ступке, просеивают, затем тщательно перемешивают и отбирают из него среднюю пробу.

Подготовленная для анализа средняя проба делится на две части. Одна служит для выполнения всего анализа, а другую оставляют для проведения, при необходимости, повторных анализов.

Первую часть средней пробы разделяют на три части, которые служат соответственно для проведения предварительных испытаний твёрдого образца, анализа раствора на присутствие катионов и анионов.

15.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ИСПЫТАНИЯ ТВЁРДОГО ОБРАЗЦА

Предварительный анализ твёрдого образца анализируемой смеси неорганических веществ предусматривает выполнение ряда наблюдений и испытаний, которые полезны при выборе рациональных методов переведения образца в раствор и хода анализа.

Обычно предварительный анализ включает в себя следующие исследования: органолептический анализ; тест на летучесть; окрашивание пламени; исследования с разбавленной серной кислотой, концентрированной серной кислотой, серной кислотой + C_2H_5OH ; исследование на реакцию к щелочам; исследование окислительно-восстановительных свойств; поведение по отношению к различным растворителям.

15.2.1. Предварительные наблюдения

Предварительный анализ начинают с визуального изучения исследуемого образца. Обращают внимание на окраску вещества. Бесцветные или белые кристаллы дают возможность предполагать отсутствие в исследуемом образце следующих катионов и анионов: Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- .

Соединения перечисленных ионов соответственно имеют розовый, голубой, жёлтый, светло-зелёный, тёмно-зелёный, жёлтый, оранжевый и малиновый цвета. Зеленоватым оттенком обладают и кристаллы соли железа(II).

Наблюдение вещества под микроскопом даёт возможность установить форму кристаллов, неоднородность образца и получить приблизительное представление о вероятном числе компонентов.

15.2.2. Предварительные испытания

а) Испытание на летучесть

Около 0,1 г исследуемого вещества помещают, через воронку с длинным носиком, в специальную трубку для накаливания. Осторожно нагревают на пламени микрогорелки. При этом можно наблюдать следующие явления: выделение воды, появление белого или окрашенного налёта за счёт возгонки некоторых веществ, изменение окраски вещества и выделение летучих продуктов разложения. Данные Таблицы 9 дают возможность, на основании наблюдаемых явлений, предполагать наличие или отсутствие определённых веществ в анализируемом образце.

Таблица 9

**Аналитические эффекты, наблюдаемые
при нагревании анализируемого образца**

Наблюдаемый эффект	Вещества, которые могут вызвать данное явление
Образование капелек воды	Кристаллогидраты, гидроксиды, основные или кислые соли
Выделение кислорода	Пероксиды, нитраты, хлораты, перманганаты и др.
Выделение CO_2	Карбонаты, оксалаты, органические вещества
Выделение NO и NO_2	Нитраты и нитриты
Выделение Cl_2 , Br_2 и I_2	Хлориды, бромиды, иодиды, гипохлориды, хлораты, броматы, иодаты
Выделение NH_3	Соли аммония, цианиды, тиоцианаты
Выделение SO_2	Сульфиты, тиосульфаты
Плавнение анализируемого вещества	Нитраты, нитриты, ацетаты, карбонаты и сульфаты щелочных металлов, квасцы, сульфаты железа, цинка и меди; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и др.
Полная или частичная возгонка	Летучие вещества (NH_4Cl , Hg_2Cl_2 , HgCl_2 и др.)
Появление белого налёта при возгонке	Соли аммония, Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , PbCl_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 и др.
Появление жёлтого налёта при возгонке	HgI_2 , S , As_2O_3 и др.
Появление серого или чёрного налёта при возгонке	Иодиды, органические вещества, соли ртути и мышьяка As (образуются I_2 , As , HgS и др.).
Осадок чёрного цвета	Органические вещества (образуется углерод), в этом случае добавляют KNO_3 и продолжают нагревание до полного окисления углерода; неорганические вещества некоторых тяжелых металлов (оксиды).
Осадок белого цвета	Соли щелочных и щелочно-земельных металлов, соли Al и др.

б) Испытание внесением образца в пламя горелки

Одной из наиболее используемых пирохимических реакций является проба окрашивания пламени.

Различные ионы окрашивают пламя горелки в следующие цвета: Sr^{2+} и Li^{+} – карминово-красный, Ca^{2+} – кирпично-красный; Na^{+} – жёлтый; Ba^{2+} – жёлто-зелёный; Cu^{2+} и Bi^{3+} – зелёный; As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) и Pb^{2+} – светло-голубой; K^{+} – фиолетовый.

Выполнение реакции. Тщательно очищают нихромовую проволоку внесением в раствор HCl и прокаливанием (до полного исчезновения окраски пламени). Раскалённой проволочкой прикасаются к кристаллам соли и вносят её вместе с прилипшими крупинками соли в бесцветное пламя газовой горелки. Наблюдают цветное окрашивание пламени.

в) Испытание действием разбавленной серной кислоты

При обработке небольшого количества сухого анализируемого образца двумолярным раствором H_2SO_4 наблюдают явления, которые имеют место вначале на холоде, а затем при нагревании. Могут выделяться бесцветные или определённого цвета газы: CO_2 , SO_2 , NO_2 , H_2S , HCN и CH_3COOH . Это даёт повод предполагать присутствие в анализируемом образце карбонатов, сульфитов, тиосульфатов, сульфидов, нитритов, цианидов или ацетатов.

Соответствующие газы распознаются по запаху, цвету или по другим признакам (см. аналитические реакции соответствующих анионов).

г) Испытание действием концентрированной серной кислоты

При действии на сухое вещество концентрированной серной кислотой могут выделяться бесцветные (HCl , SO_2 , CO_2 , NO , CO) и окрашенные (NO_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2) газы или пары. Это может свидетельствовать не только о возможном присутствии в анализируемом образце перечисленных в пункте в) веществ, но также нитратов, хлоридов, бромидов и иодидов.

На основании перечисленных в пунктах а), б), в) и г) испытаний можно сделать выводы только о предполагаемом присутствии

в исследуемом веществе тех или иных компонентов, особенно если исследуются не чистые вещества, а их смеси.

д) Испытание действием концентрированной серной кислоты и C_2H_5OH (обнаружение ацетатов, борной кислоты и её солей)

В сухую пробирку берут немного твёрдого образца, добавляют этиловый спирт и концентрированную серную кислоту (осторожно!). Выделение этилацетата, который узнают по приятному запаху, указывает на наличие ацетатов в анализируемом образце.

Для обнаружения борной кислоты и её солей, в фарфоровую чашку кладут немного сухого образца, добавляют 5 капель концентрированной серной кислоты, 15 капель этилового спирта (95 %), смесь перемешивают стеклянной палочкой и поджигают. В присутствии борат-ионов образуется борный эфир, который окрашивает пламя в зелёный цвет.

е) Испытание действием щелочей (обнаружение солей аммония)

В сухую пробирку берут немного сухого анализируемого вещества, добавляют концентрированный раствор $NaOH$ и нагревают. Выделение газа NH_3 с характерным запахом, указывает на наличие солей аммония в испытуемом образце.

ж) Обнаружение окислителей и восстановителей

Проводят реакции сухого анализируемого образца с KI в сернокислой среде (обнаружение окислителей), $KMnO_4$ в сернокислой среде (обнаружение восстановителей) и разбавленным раствором I_2 в KI (обнаружение сильных восстановителей).

з) Испытание образца на растворимость в воде, кислотах и щелочах

Определение растворимости проводят с малыми порциями исследуемой смеси (по объёму равному приблизительно объёму спичечной головки). Прежде всего, пробу испытывают на растворимость в воде, затем в разбавленных и концентрированных кис-

лотах — уксусной, азотной, хлористоводородной или в «царской водке». Далее проверяют растворимость вещества в концентрированных растворах едких щелочей и аммиака.

К следующему растворителю переходят, если вещества анализируемого образца не растворяются в предыдущем. Вначале испытывают его растворимость при комнатной температуре, затем при нагревании.

Анализируемый образец может частично растворяться в воде, поэтому рекомендуется сделать и испытание на частичную растворимость. Для этого около 0,002–0,003 г образца встряхивают в пробирке с 1–2 мл воды и центрифугируют. Две-три капли центрифугата выпаривают досуха на предметном стекле. Наличие налёта на стекле указывает на частичную растворимость анализируемого образца.

15.3. РАСТВОРЕНИЕ ИССЛЕДУЕМОГО ОБРАЗЦА В ВОДЕ И КИСЛОТАХ

Если исследуемый образец растворим в воде, то берут около 0,3 г пробы, растворяют в 5–10 мл воды и приступают к анализу полученного раствора.

При частичной растворимости исследуемой смеси веществ в воде, водный раствор отделяют от осадка, а осадок растворяют в другом растворителе и анализируют полученные растворы отдельно.

Если проба анализируемого образца (или её часть) не растворяется в воде, то её растворяют в разбавленных кислотах (CH_3COOH , HCl , HNO_3 или H_2SO_4).

15.4. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРОВ ИССЛЕДУЕМОЙ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ

15.4.1. Обнаружение катионов

Вначале испытывают раствор на присутствие определенных групп катионов действием соответствующих групповых реактивов (HCl , NaOH , раствор NH_3), затем проводят обнаружение ряда

катионов дробным методом (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др.) и заканчивают применением систематического метода анализа смеси катионов. Систематический анализ смеси катионов I–VI аналитических групп представлен в Приложении 1.

15.4.2. Обнаружение анионов

Многие выводы об отсутствии или присутствии тех или иных анионов можно сделать на основании результатов предварительных испытаний твёрдого образца и на основании растворимости солей обнаруженных катионов.

Поэтому обычно сначала проводят обнаружение катионов, а затем анионов. Для анализа вещества на анионы необходимо соответствующим образом подготовить раствор: из раствора должны быть удалены все катионы за исключением, Na^+ и K^+ . Это достигается кипячением части анализируемого раствора с насыщенным раствором Na_2CO_3 . Анализ смеси анионов см. в предыдущей главе.

15.5. РАСТВОРЕНИЕ ОБРАЗЦА НЕРАСТВОРИМОГО В КИСЛОТАХ И ЕГО АНАЛИЗ

Часть анализируемого образца, которая не растворяется в кислотах, может содержать галогениды серебра и сульфаты Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Pb^{2+} .

PbSO_4 переводят в раствор действием избытка 30%-ного раствора NaOH . Образуется растворимый гидросокомплекс $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$. Полученный раствор подкисляют CH_3COOH и обнаруживают ионы Pb^{2+} и SO_4^{2-} . Сульфат свинца можно растворить и в 30 %-ном растворе ацетата аммония. После растворения PbSO_4 , оставшийся осадок BaSO_4 , SrSO_4 и CaSO_4 обрабатывают, при нагревании и непрерывном перемешивании, насыщенным раствором Na_2CO_3 (можно добавить и сухую соль Na_2CO_3), центрифугируют. В центрифугате обнаруживают ион SO_4^{2-} . Осадок тщательно промывают водой и растворяют при нагревании в 30 %-ном растворе CH_3COOH . В полученном растворе открывают Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Для перевода галогенидов серебра в раствор обрабатывают часть остатка, нерастворимого в кислотах, 25 %-ным раствором аммиака. При этом AgCl и частично AgBr растворяются. Подтверждают присутствие Ag^+ , Cl^- и Br^- добавлением к аммиачному раствору HNO_3 до кислой реакции (снова выпадает осадок AgCl или AgBr).

Бромид и иодид серебра растворяются в избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с образованием растворимого комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. При кипячении в кислой среде комплекс разрушается и выпадает чёрный осадок Ag_2S .

Бромид и иодид серебра можно также разрушить действием металлического Zn и H_2SO_4 при нагревании. Образуется чёрный осадок серебра, который растворяют в 6-молярном растворе HNO_3 . В полученном растворе открывают Ag^+ .

15.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Выполните анализ смеси неорганических веществ (практическая контрольная работа).

Студентам фармацевтического факультета предлагается выполнить качественный анализ смеси лекарственных неорганических веществ. В приложении 2 представлен перечень лекарственных веществ, которые могут входить в состав анализируемого образца.

15.6.1. Ход анализа смеси лекарственных неорганических веществ

15.6.1.1. Подготовка вещества к анализу и взятие средней пробы

Посмотрите первый раздел этой главы.

15.6.1.2. Предварительные наблюдения и испытания твёрдого образца

Просмотрите второй раздел этой главы и свойства лекарственных неорганических веществ, перечисленных в приложении 2.

15.6.1.3. Растворение пробы анализируемого образца лекарственных веществ



Рис. 18 Схема перевода исследуемого образца в раствор

15.6.1.4. Анализ водорастворимой фракции

а) Предварительные наблюдения и испытания. Бесцветный раствор указывает на отсутствие катиона Cu^{2+} и перманганат-аниона. В этом случае, в первоначальном твёрдом анализируемом образце, отсутствуют вещества $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и KMnO_4 . Голубой и соответственно фиолетовый цвет раствора, свидетельствует о присутствии указанных веществ. Наличие Cu^{2+} в растворе подтверждают реакцией с избытком NH_3 .

Определение pH раствора. В отдельной порции раствора определяют pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. Нейтральная среда раствора указывает на отсутствие борной кислоты и солей, которые гидролизуют. Если $\text{pH} < 7$, то предполага-

ют наличие в растворе солей слабых оснований и сильных кислот (NH_4Cl , NH_4Br , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4). Щелочная среда может указывать на присутствие солей слабых кислот и сильных оснований (K_2CO_3 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CH_3COOK и др.).

Испытание действием Na_2CO_3 . К 3–4 каплям анализируемого раствора прибавляют такой же объём раствора Na_2CO_3 . Образование осадка указывает на присутствие катионов II–VI аналитических групп (и, возможно, катиона Li^+). Если же осадок не образуется, то делают вывод об отсутствии катионов II–VI групп.

Испытание действием HCl . К исследуемому раствору добавляют 6–8 капель разбавленной соляной кислоты. Появление белого осадка свидетельствует о наличии катиона Ag^+ . Это подтверждается тестированием растворимости осадка в избытке раствора NH_3 и повторным осаждением HNO_3 .

Испытание действием H_2SO_4 . К 4–5 каплям исследуемого раствора добавляют разбавленный раствор серной кислоты и этилового спирта. Образование белого осадка указывает на присутствие катиона Ca^{2+} .

Испытание действием NaOH . К 3–4 каплям анализируемого раствора добавляют раствор NaOH . Образование осадка, нерастворимого в избытке реактива, может быть вызвано наличием катионов Mg^{2+} , Cu^{2+} и Ag^+ . Если образовавшийся осадок растворяется в избытке щелочи, то это может означать присутствие Al^{3+} или Zn^{2+} . В случае, если осадок вообще не образуется, делают вывод об отсутствии катионов Ag^+ , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} .

Обнаружение иона NH_4^+ . Просмотрите индивидуальные реакции для этого катиона.

Обнаружение иона Fe^{2+} . Просмотрите индивидуальные реакции для этого катиона.

Обнаружение иона Al^{3+} . Катион Al^{3+} определяют дробным методом реакцией с ализарином или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (в отсутствии катиона Zn^{2+}).

Обнаружение иона Zn^{2+} . В отсутствии ионов Al^{3+} и Cu^{2+} катион Zn^{2+} обнаруживают реакцией с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

б) Систематический анализ

Многие катионы водорастворимой фракции определены в предварительном испытании. На рис. 19 приведена схема систематического хода анализа, которая позволяет обнаружить остальные катионы.

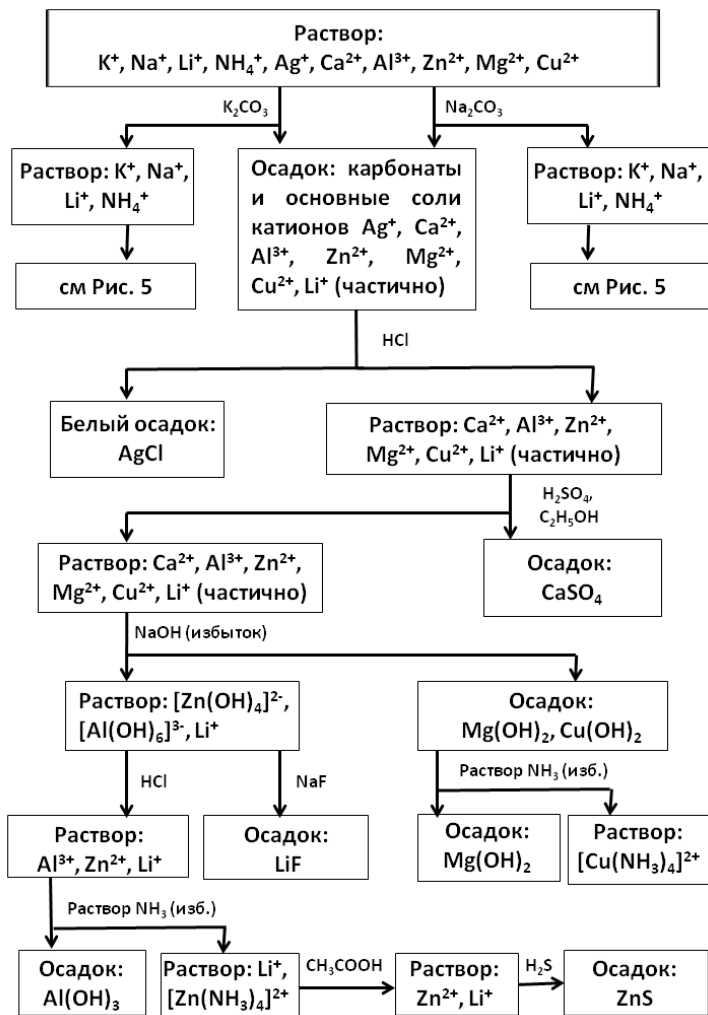


Рис. 19 Схема систематического анализа катионов в водорастворимой фракции

в) Обнаружение анионов

На основании растворимости веществ в воде предполагается наличие в водорастворимой фракции анионов: CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , MnO_4^- , NO_3^- , NO_2^- и CH_3COO^- . Вопрос о наличии многих из перечисленных анионов (CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Br^- , I^- , MnO_4^- , NO_2^- и CH_3COO^-) был решён при проведении предварительных испытаний твёрдой смеси неорганических веществ, а также после обнаружения катионов. Для подтверждения результатов предварительных испытаний и обнаружения всех анионов поступают следующим образом.

Если присутствуют только катионы I аналитической группы, то растворяют в 10 мл воды новую порцию (около 0,2 г) твёрдого анализируемого вещества и открывают анионы SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- при помощи соответствующих аналитических реакций.

В случае, когда в анализируемой системе есть катионы II–VI групп, их удаляют кипячением исследуемого раствора с насыщенным раствором Na_2CO_3 . Осадок центрифугируют и выбрасывают, а центрифугат нейтрализуют уксусной кислотой и открывают в нём анионы.

15.6.1.5. Анализ кислотно-растворимой фракции

Кислотно-растворимая фракция получена при растворении нерастворимой в воде части анализируемого образца в азотной кислоте. В воде практически нерастворимы или мало растворимы следующие вещества: H_3BO_3 , $\text{BiONO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, BaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe , HgO , Li_2CO_3 , MgO , $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , PbO , ZnO .

Все эти вещества, кроме BaSO_4 , растворимы в азотной кислоте. Значит, в кислотно-растворимой фракции могут присутствовать следующие катионы: Bi^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} и Zn^{2+} .

а) Предварительные наблюдения и испытания

По цвету раствора, а также дробным методом, соответствующими реакциями обнаруживают: Bi^{3+} (реактив $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$), Ca^{2+} (с H_2SO_4 образуются игольчатые кристаллы), Fe^{3+} (реактивы:

$K_4[Fe(CN)_6]$ или $KSCN$), Hg^{2+} (с металлической Cu), Pb^{2+} (реактивы: HCl , KI), Zn^{2+} (реактив: $Co(NO_3)_2$).

Катионы Li^+ , Mg^{2+} и Na^+ обнаруживают путём систематического анализа.

б) Систематический анализ катионов

На рис.20 приведена схема систематического хода анализа, которая позволяет обнаружить остальные катионы.

в) Обнаружение анионов

Кислотно-растворимая фракция получена при растворении в HNO_3 основного нитрата висмута, фосфата кальция, карбонатов и оксидов некоторых металлов. Значит, в этом растворе необходимо обнаружить анионы PO_4^{3-} и NO_3^- . По этой причине, часть остатка, после разделения водорастворимой фракции, растворяют в соляной кислоте (она не содержит ионы NO_3^-) и в полученном растворе открывают PO_4^{3-} с $AgNO_3$ и NO_3^- реакцией с дифениламином.

г) Анализ остатка, нерастворимого в воде и HNO_3

Если часть анализируемого вещества не растворяется в HNO_3 , то этим веществом может быть $BaSO_4$. Для подтверждения этого, сульфат бария переводят в карбонат, затем растворяют карбонат бария в уксусной кислоте и открывают катион Ba^{2+} реакцией с $K_2Cr_2O_7$. В растворе над осадком $BaCO_3$, после его центрифугирования и отделения, обнаруживают анион SO_4^{2-} .

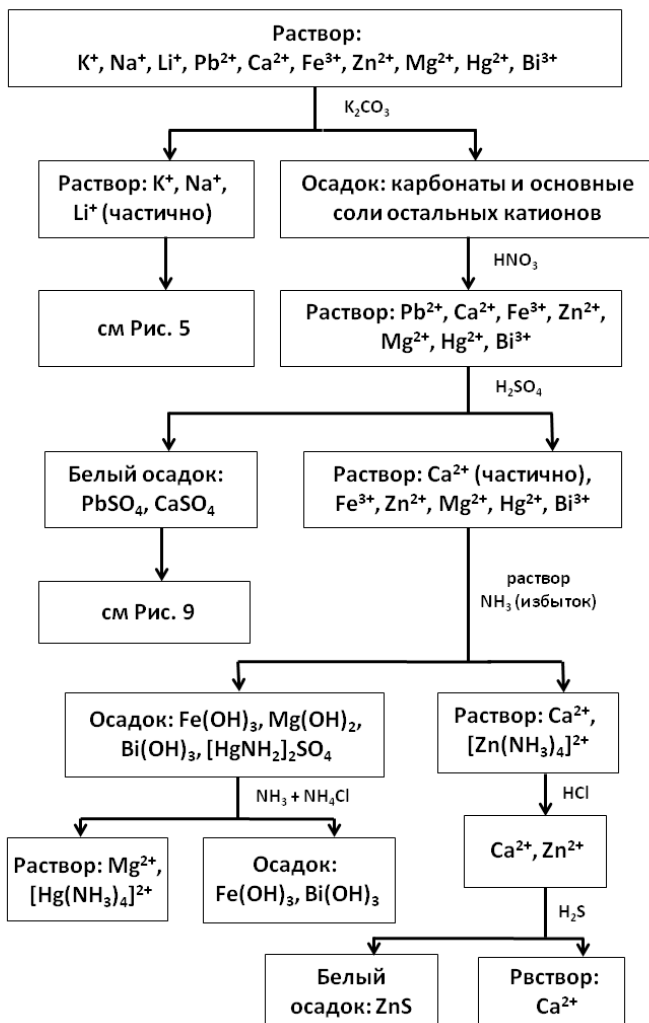


Рис. 20 Схема систематического анализа катионов в кислотно-растворимой фракции

15.7. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ГЛАВЕ 15

1. Сульфат магния, «английская соль», – лекарственное средство, используется в виде раствора для внутривенного введения и в виде порошка для приготовления суспензии для приёма. Оказывает седативное, диуретическое, противосудорожное, антиаритмическое, гипотензивное, спазмолитическое, в больших дозах — снотворное и наркотическое действие. Укажите реагенты, которые используются для качественного анализа этого лекарственного вещества:

- A. Хлорид бария
- B. о-оксихинолин
- C. хлорид меди(II)
- D. нитрат свинца(II)
- E. гидрофосфат натрия

Напишите уравнения реакций.

2. Нитрат серебра, «адский камень», применяется в медицине для подавления жизнедеятельности микроорганизмов. В небольших концентрациях он действует как прижигающее, противовоспалительное и вяжущее средство, а концентрированные растворы, как и кристаллы AgNO_3 , прижигают живые ткани. Укажите реагенты, которые используются для качественного анализа этого лекарственного вещества:

- A. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- B. HCl
- C. H_2SO_4
- D. дифениламин
- E. CH_2O

Напишите уравнения реакций.

3. Йодид калия применяется в качестве активного вещества в лекарственных препаратах и биологически активных добавках. Как лекарственное средство используется при лечении гипотиреоза, в случаях радиоактивного облучения, а также для защиты щитовидной железы во время использования некоторых

радиоактивных фармацевтических препаратов. Укажите реагенты, которые используются для качественного анализа этого лекарственного вещества:

- A. AgNO_3
- B. Хлорная вода
- C. HClO_4
- D. H_2SO_4 (разб.)
- E. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Напишите уравнения реакций.

4. Гидрокарбонат натрия применяют в медицине в качестве антацидного средства. При пероральном приёме снижает кислотность желудочного сока и используется для лечения язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Укажите реагенты, которые используются для качественного анализа этого лекарственного вещества:

- A. $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- B. H_2SO_4
- C. $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
- D. MgSO_4
- E. HCl

Напишите уравнения реакций.

5. В лаборатории анализируют кристаллическую соль белого цвета. Если подействовать на неё раствором гидроксида калия при нагревании, то можно наблюдать, как выделяется газ с резким запахом, который окрашивает универсальную влажную индикаторную бумагу в синий цвет. Если эту соль обработать раствором соляной кислоты, то выделится газ коричневого цвета. Выберите формулу этой соли:

- A. NaNO_3
- B. NH_4NO_2
- C. NH_4Cl
- D. NaNO_2
- E. NH_4NO_3

6. Водорастворимое кристаллическое вещество, разлагается при нагревании с выделением бурого газа. При действии соляной кислоты образует белый творожистый осадок. С дифениламином в присутствии концентрированной серной кислоте оно дает синий цвет. Укажите это вещество:
- A. BiI_3
 - B. AgNO_3
 - C. AgCl
 - D. Co_2O_3
 - E. Ag_2SO_4
7. Белое вещество, легко растворимое в воде, окрашивает бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет. При обработке этого вещества уксусной кислотой выделяется бесцветный газ, который, проходя через баритовую воду, образует белый осадок, который, в свою очередь, растворяется в уксусной кислоте. Выберите формулу этого вещества:
- A. K_2CO_3
 - B. Na_2CO_3
 - C. KCl
 - D. Na_2SiO_3
 - E. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
8. Какие фармакопейные реакции могут быть использованы при анализе лекарственного вещества NaHCO_3 .
9. Какие фармакопейные реакции могут быть использованы при анализе лекарственного вещества AgNO_3 .
10. Какие фармакопейные реакции могут быть использованы при анализе лекарственного вещества KI .

Приложение 1

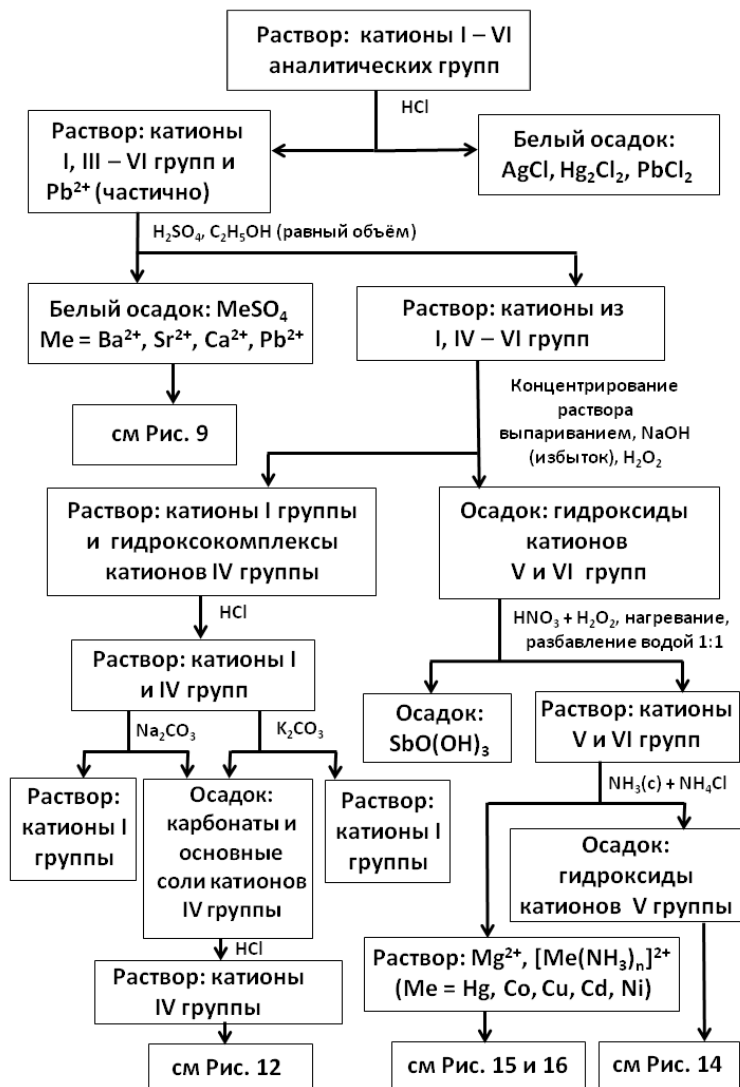


Схема систематического анализа катионов I-VI аналитических групп

Приложение 2

**Перечень лекарственных веществ,
которые могут входить в состав анализируемого образца
(указывается название, формула и свойства)**

1. **Борная кислота** — H_3BO_3 . Бесцветные, блестящие, слегка жирные на ощупь чешуйки или мелкий кристаллический порошок, без запаха. Кислота растворима в 25 частях (ч) воды. Водные растворы обладают слабокислой реакцией.
2. **Сульфат алюминия** — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$. Белые кристаллы или белый кристаллический порошок без запаха. Растворим в 1,2 ч. воды.
3. **Бромид аммония** — NH_4Br . Белый кристаллический порошок без запаха, гигроскопичен. При нагревании разлагается. Растворим в 3 ч. воды.
4. **Хлорид аммония** — NH_4Cl . Белый кристаллический порошок без запаха. При нагревании возгоняется. Растворим в 3 ч. воды.
5. **Нитрат серебра** — AgNO_3 . Бесцветные прозрачные кристаллы в виде пластинок или белых цилиндрических палочек, без запаха. Под действием света препарат темнеет. Очень легко растворим в воде, трудно растворим в спирте.
6. **Сульфат бария** — BaSO_4 . Белый, тонкий, рыхлый порошок без запаха и вкуса. Нерастворим в воде, практически нерастворим в разбавленных кислотах, щелочах и органических растворителях.
7. **Основной нитрат висмута** — $\text{BiONO}_3 \times \text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. Белый аморфный или микрокристаллический порошок. Препарат, смоченный водой, окрашивает синюю лакмусовую бумагу в красный цвет. Практически нерастворим в воде, легко растворим в азотной и соляной кислотах.
8. **Карбонат кальция** — CaCO_3 . Тонкий, мелкокристаллический порошок белого цвета, без запаха. Практически нерастворим в воде. Растворяется в кислотах с выделением CO_2 .

9. **Хлорид кальция** — $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Бесцветные кристаллы без запаха, горько-соленого вкуса. Препарат очень гигроскопичен, на воздухе расплывается. Очень хорошо растворим в воде, вызывая при этом сильное охлаждение.
10. **Фосфат кальция** — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Белый порошок без запаха. Практически нерастворим в воде. Растворяется в разбавленных HCl и HNO_3 .
11. **Сульфат меди** — $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Синие кристаллы без запаха, металлического вкуса. Медленно выветриваются на воздухе. Водные растворы имеют слабокислую реакцию. Легко растворим в воде.
12. **Железо восстановленное** — Fe . Мелкий, от серого до тёмно-серого цвета, блестящий или матовый порошок, притягиваемый магнитом. При накаливании тлеет и переходит в чёрный Fe_3O_4 . Практически нерастворим в воде. Растворим в разбавленных HCl и H_2SO_4 , с образованием соли Fe(II) и выделением водорода. Fe растворяется и в разбавленной HNO_3 , образуя соли железа(II) и один из продуктов восстановления иона NO_3^- (NH_3 , N_2O или N_2).
13. **Оксид ртути(II)** — HgO . Жёлтый, тяжёлый, тонкий аморфный порошок без запаха. На свету постепенно темнеет. Практически нерастворим в воде, легко растворим в разбавленных HCl , HNO_3 и CH_3COOH .
14. **Ацетат калия** — CH_3COOK . Белый кристаллический порошок без запаха или со слабым запахом уксусной кислоты, солоноватого вкуса. Гигроскопичен, расплывается на воздухе. Очень легко растворим в воде.
15. **Бромид калия** — KBr . Бесцветные или белые блестящие кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, солёного вкуса. Растворим в 1,7 ч. воды.
16. **Карбонат калия** — K_2CO_3 . Белый порошок без запаха, гигроскопичен. Очень легко растворим в воде.
17. **Хлорид калия** — KCl . Бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок без запаха, солёного вкуса. Растворим в 3 ч. воды.

18. **Иодид калия** — KI . Бесцветные или белые кубические кристаллы или белый мелкокристаллический порошок без запаха, солено-горького вкуса. Во влажном воздухе сыреет. Растворим в 0,75 ч. воды.
19. **Перманганат калия** — $KMnO_4$. Тёмно- или красно-фиолетовые кристаллы или мелкий кристаллический порошок с металлическим блеском. Растворим в 17 ч. воды.
20. **Карбонат лития** — Li_2CO_3 . Белый легкий порошок без запаха. Слаборастворим в воде, легко растворим в кислотах.
21. **Оксид магния** — MgO . Белый лёгкий порошок без запаха. Практически нерастворим в воде, свободной от углекислоты. Растворим в разбавленных соляной, серной и уксусной кислотах.
22. **Основной карбонат магния** — $(MgCO_3)_4 \times Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$. Белый лёгкий порошок без запаха и вкуса. Практически нерастворим в воде. Растворим в разбавленных минеральных кислотах.
23. **Сульфат магния** — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Бесцветные призматические кристаллы, выветривающиеся на воздухе, горько солёного вкуса. Растворим в 1 ч. воды.
24. **Бромид натрия** — $NaBr$. Белый кристаллический порошок без запаха, солёного вкуса. Гигроскопичен. Растворим в 1,5 ч. воды.
25. **Хлорид натрия** — $NaCl$. Белые кубические кристаллы без запаха, солёного вкуса. Растворим в 3 ч. воды.
26. **Гидрокарбонат натрия** — $NaHCO_3$. Белый кристаллический порошок без запаха, солено-щелочного вкуса, устойчив в сухом воздухе, медленно разлагается во влажном воздухе. Водные растворы имеют слабощелочную реакцию. Растворим в 12 ч. воды.
27. **Иодид натрия** — NaI . Белый кристаллический порошок без запаха, солёного вкуса. На воздухе сыреет и разлагается с выделением йода. Растворим в 0,6 ч. воды.
28. **Гидрофосфат натрия** — $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$. Бесцветные кристаллы, при 38 °C плавятся в кристаллизационной воле. Растворим в 7 ч. воды.

29. **Нитрит натрия** — NaNO_2 . Белые или белые со слабым желтоватым оттенком кристаллы. Гигроскопичен. Водный раствор имеет слабощелочную реакцию. Легко растворим в воде.
30. **Сульфат натрия** — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Большие бесцветные призматические кристаллы горько-соленого вкуса, на воздухе выветривается, переходя в белый порошок безводной соли. Растворим в 3 ч. воды.
31. **Тиосульфат натрия** — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Бесцветные прозрачные кристаллы без запаха, солоновато-горького вкуса. Во влажном воздухе слегка расплывается. При 50°C плавится в кристаллизационной воде. Очень легко растворим в воде.
32. **Тетраборат натрия (бура)** — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Бесцветные, прозрачные, легко выветривающиеся кристаллы или белый кристаллический порошок. Водные растворы имеют солоновато-щелочной вкус и щелочную реакцию. Растворим в воде, очень легко растворим в кипящей воде.
33. **Оксид свинца** — PbO . Жёлтый или красновато-жёлтый тяжёлый порошок или чешуйки. Практически нерастворим в воде, растворим в уксусной и азотной кислотах и в горячих растворах едких щелочей.
34. **Оксид цинка** — ZnO . Белый или белый с желтоватым оттенком аморфный порошок без запаха. Поглощает CO_2 из воздуха. Практически нерастворим в воде, растворим в растворах щелочей, разбавленных минеральных кислотах, а также в уксусной кислоте.
35. **Сульфат цинка** — $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Бесцветные, прозрачные кристаллы без запаха. Водный раствор имеет кислую реакцию. Очень легко растворим в воде.
36. **Сульфат железа(II)** — $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Светло-зеленые или голубые кристаллы. При воздействии сухого воздуха или температуры 70°C теряет кристаллизационную воду, превращаясь в моногидрат, который представляет собой бесцветный порошок. Растворим в воде.

Приложение 3

**Приготовление реактивов,
используемых в качественном химическом анализе**

РЕАКТИВ	СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
<i>Растворы кислот</i>	
Уксусная кислота, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2$ моль/л	Смешивают 118 мл концентрированной уксусной кислоты и 884 мл воды
Азотная кислота, $c(\text{HNO}_3) = 6$ моль/л	385 мл концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,42$ г/мл) разбавляют водой до 1 литра
Соляная кислота, $c(\text{HCl}) = 2$ моль/л	Смешивают 167 мл концентрированной хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл) и 836 мл воды
Серная кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л	К 945 мл воды осторожно добавляют 55 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл)
Винная кислота, $c(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6) = 1$ моль/л	150 г винной кислоты растворяют в воде и доводят объём раствора до 1 литра
Аммиак, водный раствор $c(\text{NH}_3) = 2$ моль/л	Смешивают 133 мл концентрированного раствора аммиака ($\rho = 0,9$ г/мл) и 687 мл воды
Гидроксид калия, раствор $c(\text{KOH}) = 2$ моль/л	112 г KOH растворяют в воде и доводят объём раствора до 1 литра
Гидроксид натрия, раствор $c(\text{NaOH}) = 2$ моль/л	80 г NaOH растворяют в воде и доводят объём раствора до 1 литра
Известковая вода, $c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,025$ моль/л	Насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (содержит 1,3 г CaO в 1 литре)
<i>Специфические реактивы</i>	
Ализарин	Насыщенный раствор ализарина – $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$ – в этиловом спирте (95 %)
Алюминон, раствор 0,1 %	1 г алюминона – $(\text{NH}_4)_3\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{COO})_3$ – растворяют в 1 литре воды
Сульфид аммония	Через 200 мл концентрированного раствора аммиака пропускают ток H_2S до насыщения, затем добавляют еще 200 мл концентрированного раствора аммиака и доводят объём раствора дистиллированной водой до 1 литра.

Тетратиоцианатомеркурат(II) аммония	В 100 мл воды растворяют 8 г HgCl_2 и 9 г NH_4SCN
Антипирин, раствор $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2) = 5\%$	5 г антипирина растворяют в 95 мл воды
Хлорная вода	Насыщенный раствор Cl_2
Нитрат висмута	40,5 г нитрата висмута – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – растворяют в 500 мл азотной кислоты $c(\text{HNO}_3) = 1$ моль/л и доводят объём раствора до 1 литра
Бромная вода	Насыщенный раствор брома
Диметилглиоксим (реактив Чугаева)	1 г диметилглиоксима (диацетилдиоксим) – $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ — растворяют в 100 мл этилового спирта (95 %)
Дифениламин	1 г дифениламина — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ — растворяют в 100 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл)
Дифенилкарбазид	1 г дифенилкарбазида — $(\text{NH} \times \text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ – растворяют в 100 мл этилового спирта (95 %)
Дитизон (дифенилтиокарбазон)	0,01 г дитизона – $\text{CS}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ – растворяют в 100 мл CCl_4 или CHCl_3 . Хранят в склянках из темного стекла в течении 3–4 дней.
Гипсовая вода	Насыщенный раствор гипса — $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (содержит 2,6 г CaSO_4 в 1 литре)
Пероксид водорода, раствор $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$	10 мл концентрированного раствора пероксида водорода ($\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$) разбавляют водой до 100 мл
Йодная вода	1,3 г I_2 и 3 г KI растворяют в 25 мл воды и затем доводят объём раствора до 1 литра
Магнезимальная смесь $(\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3)$	100 г $\text{MgCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ и 100 г NH_4Cl растворяют в воде, затем добавляют 50 мл концентрированного раствора аммиака и доводят объём раствора до 1 литра
Молебденовая жидкость $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3)$	В 1 литре воды растворяют 150 г молибдата аммония; полученный раствор приливают к 1 литру концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,2$ г/мл). Оставляют раствор на 48 часов, затем, если необходимо, отфильтровывают. Раствор хранят в склянках из темного стекла.

Реактив Нesslera ($K_2[HgI_4] + KOH$)	115 г HgI_2 и 80 г KI растворяют в воде, затем доводят объём раствора до 500 мл. Добавляют 500 мл раствора щёлочи $c(KOH) = 6$ моль/л, после чего раствор сливают с осадка и хранят в тёмном месте.
α -нитрозо- β -нафтол (реактив Ильинского)	18 г реактива — $C_{10}H_6(NO)OH$ — растворяют в 1 литре раствора уксусной кислоты с $\omega(CH_3COOH) = 50\%$. Через некоторое время раствор осторожно сливают с осадка.
8-оксихинолин	2,5 г 8-оксихинолина — C_9H_6NOH — растворяют в 100 мл уксусной кислоты с $\omega(CH_3COOH) = 6\%$
8-оксихинолин и иодид калия (реактив для Bi^{3+})	2 г 8-оксихинолина растворяют в 4 мл хлороводородной кислоты с $c(HCl) = 12$ моль/л, добавляют 80 мл воды и 4 г KI , затем доводят объём раствора водой до 100 мл.
Гидроксоантимонат (V) калия	22 г $K[Sb(OH)_6]$ растворяют при нагревании в 1 литре воды и кипятят раствор 3—5 мин до полного растворения соли. После охлаждения добавляют в полученный раствор 35 мл раствора KOH с $c(KOH) = 6$ моль/л и через некоторое время фильтруют осадок.
Гексацианоферрат (III) калия	110 г соли — $K_3[Fe(CN)_6]$ — растворяют в воде и доводят объём полученного раствора до 1 литра.
Гексацианоферрат (II) калия	105 г соли — $K_4[Fe(CN)_6]$ — растворяют в воде и доводят объём полученного раствора до 1 литра.
Гексанитрокобальтат(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$	21 г $NaNO_2$ (х. ч.) и 29 г $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$ растворяют в 50 мл воды, подкисляют 1 мл уксусной кислоты ($\omega = 80\%$) и через 24 часа фильтруют, затем доводят объём раствора до 100 мл. Раствор хранят в склянках из темного стекла.
Гидрофосфат натрия $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	120 г соли растворяют в воде и доводят объём раствора до 1 литра

Нитропруссид натрия, раствор $\omega(\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]) = 3 \%$	3 г реактива растворяют в 97 мл воды
Радиоизонит натрия, раствор $\omega(\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6) = 5 \%$	5 г реактива растворяют в 95 мл воды
Сульфид натрия	480 г Na_2S и 40 г NaOH растворяют в 1 литре воды
Арсенат натрия	141 г $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде и доводят объём раствора до 1 литра
Арсенит натрия	13 г NaAsO_2 растворяют в воде и доводят объём раствора до 1 литра
Гексанитрокупрат(II) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	2 г NaNO_2 (х.ч.), 0,9 г ацетата меди(II) и 1,6 г ацетата свинца растворяют в 15 мл воды предварительно подкисленной 0,2 мл уксусной кислоты $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 30 \%$. Реактив пригоден лишь в течении 3–4 дней.
Хлорид олова (II)	15 г $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 500 мл концентрированной соляной кислоты, дают раствору отстояться, затем доводят объём раствора до 1 литра
Хлорид сурьмы (III)	114 г SbCl_3 растворяют в воде, добавляют соляную кислоту до исчезновения белого осадка и затем доводят объём раствора до 1 литра.
Цинкураниацетат	В 55 мл воды растворяют 10 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ и 30 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, добавляют 9 мл уксусной кислоты с $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6$ моль/л, нагревают до полного растворения солей и доводят объём раствора до 100 мл, затем оставляют на 24 часа и фильтруют.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. М., Академия, 2012.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ, М., Высшая школа, 2001.
3. Ищенко А.А. Аналитическая химия. М., Академия, 2012.
4. Барбалат Ю, Гармаш А, Основы аналитической химии. Практическое руководство, М., Высшая школа, 2003.
5. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., Мир, 2001.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 2013.
7. Толстоусов В.Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л.: «Химия», 1986.
8. Chirigiu L. M., Chirigiu L., Ganescu A. Chimie analitică, Editura Universitaria, Craiova, 2019.
9. Ledeți A. „Chimie Analitică Calitativă”, Editura Mirton, Timișoara, 2016
10. Dulman V., Bazele chimiei analitice, Editura Tehnopress, 2004.
11. Vlădescu L., Echilibre omogene în chimia analitică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 2003.
12. Roman L. Chimie Analitica – Analiza Chimica Calitativa. București, 1999.
13. Radulescu Gh. Chimie Analitica Calitativa. București, 1997.
14. Farmacopea română. Ed. a 10-a.
15. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Seventh Edition, Saunders College Publishing, 1991.
16. Harvey D., Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill, 2000.
17. Nelson P.G. Introduction to Inorganic chemistry: Key ideas and their experimental bases. Peter G. Nelson and Ventus Publishing Aps, 2011.
18. Strohheldt, A. Katja. Essentials of inorganic chemistry: for students of pharmacy, pharmaceutical sciences and medicinal chemistry. John Wiley & Sons, Ltd 2015.