



# **КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**



**МИНИСТЕРСТВО ПО СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ  
И ЗДРАВООХРАНЕНИЮ РФ**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

---

**Кафедра общей химии**

# **КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**Под редакцией доктора педагогических наук, профессора  
Литвиновой Татьяны Николаевны**

**Рекомендовано Учебно-методическим объединением  
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов  
России в качестве учебного пособия для студентов,  
обучающихся по специальности 060198 (040500) – Фармация**

**Краснодар  
2005**

УДК.543.061 (075)

ББК 24.4

К 30

**Составитель:** доцент кафедры общей химии КГМУ,  
к.х.н. С.А. Овчинникова

Под редакцией зав. кафедрой общей химии КГМУ, д.п.н., доцента  
Т.Н. Литвиновой.

**Рецензенты:**

- зав. кафедрой общей химии Волгоградской государственной медицинской академии профессор, д.х.н. **Брель А.К.**
- зав. кафедрой бионеорганической и биофизической химии Ярославской государственной медицинской академии, доцент, к.х.н. **Т.Ю. Широкова.**

Методическое пособие «Качественный химический анализ» подготовлено на основе программы по аналитической химии для студентов фармацевтических факультетов медицинских вузов (2002 г.).

Основная цель данного пособия обеспечить понимание основных подходов к качественному анализу химических систем.

Пособие предназначено для использования в учебном процессе в системе высшего фармацевтического образования.

Рекомендовано к изданию ЦМС КГМА  
протокол № 1 от 17 января 2005 г.

Решение УМО № 508 от 02.09.05 г.

## Предисловие

Учебно-методическое пособие по качественному химическому анализу предназначено для самостоятельной аудиторной и внеаудиторной работы студентов фармацевтического факультета.

Пособие составлено в соответствии с действующей программой по аналитической химии для студентов фармацевтических институтов и фармацевтических факультетов медицинских вузов (2002 г.).

Цель практических занятий по качественному химическому анализу заключается в закреплении и расширении знаний, полученных по общей и неорганической химии, формировании знаний теоретических основ химического анализа путем решения типовых расчетных задач и выработки практических навыков выполнения анализа.

Пособие включает краткую теоретическую часть (основные понятия, определения, классификации), правила работы в химической лаборатории, задания для самоподготовки, итоговые контрольные вопросы, методики выполнения аналитических реакций и контрольные работы по исследованию смесей ионов.

В конце каждой темы приводятся примеры тестовых вопросов для текущего контроля знаний студентов, содержание итоговой контрольной работы, пример контрольного билета.

При подготовке к занятиям студенты должны использовать основную и дополнительную учебную литературу, список которой приводится в пособии, лекции и методические разработки кафедры.

## **Введение в качественный химический анализ**

**Качественный анализ** предназначен для обнаружения отдельных элементов или ионов, входящих в состав вещества.

Различают химические, физические и физико-химические методы качественного анализа.

*Химические методы анализа* основаны на использовании химических свойств вещества.

*Физические методы анализа* основаны на измерении физических свойств вещества. Химические реакции при этом не проводят.

*Физико-химические методы анализа* основаны на наблюдении изменения физических свойств вещества в ходе химических реакций.

### **Основные понятия качественного химического анализа**

*Аналитические реакции* – это реакции, сопровождающиеся аналитическим сигналом (эффектом), позволяющим получить информацию о наличии и количестве определяемого элемента.

К аналитическим эффектам относят: выпадение или растворение осадка, выделение газообразных продуктов, изменение окраски раствора, образование кристаллов определенной формы. В соответствии с этим различают реакции: осаждения, газообразующие, цветные, микрокристаллические.

Вещества, вызывающие в реакциях аналитический эффект, называются *химическими (аналитическими) реагентами*.

Различают реагенты специфические, селективные и групповые.

*Специфические реагенты* позволяют обнаружить ион в смеси с другими ионами.

*Селективные (избирательные) реагенты* дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами.

*Групповые реагенты* дают одинаковый внешний эффект с группой ионов.

В зависимости от агрегатного состояния вещества качественный анализ можно осуществлять «мокрым» и «сухим» путем.

Анализ «мокрым» путем осуществляется в растворах. При анализе «сухим» путем исследуемые вещества и реагенты находятся в

твердом состоянии, с ними проводят пирохимические реакции, «порошковый анализ».

По способу выполнения различают следующие реакции.

**Пробирочные реакции** выполняют в пробирках. В пробирку вносят 2-3 капли исследуемого раствора, создают необходимые условия для протекания реакции (рН, температуру и т.д.), добавляют 3-4 капли реагента и наблюдают за внешним эффектом.

**Микрористаллоскопические реакции** проводят на чистых, обезжиренных предметных стеклах (обезжиривание проводят смесью спирта и эфира). На предметное стекло помещают рядом каплю анализируемого раствора и реагента. Осторожно стеклянной палочкой приводят растворы в соприкосновение. Если необходимо, раствор упаривают. Через 2-3 минуты наблюдают эффект реакции под микроскопом (кристаллы характерной формы, цвета и размера).

**Капельные реакции** проводят на фильтровальной бумаге. Анализируемое вещество капилляром наносится на бумагу. Затем в центр пятна другим капилляром наносят реагент. Диаметр пятна не должен превышать 0,5 см. Каждую последующую каплю реагента наносят после впитывания предыдущей. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

**Пирохимические реакции** (пробы окрашивания бесцветного пламени газовой горелки или спиртовки, получение окрашенных перлов и т.д.). С помощью петельки из нихромовой проволоки или на кончике графита вносят в пламя несколько кристаллов летучих солей. Наблюдают характерное окрашивание пламени.

**«Порошковый анализ».** Растирают в ступке небольшое количество твердого исследуемого вещества и реагента. Результат реакции наблюдают в виде образующегося окрашенного соединения или по запаху.

**Реакции в «газовой камере».** В тигель помещают 3-5 капель анализируемого раствора. На предметное стекло наносят каплю реагента или кусочек индикаторной бумаги. Закрывают тигель стеклом и наблюдают эффект реакции на предметном стекле. Для получения «газовой камеры» можно использовать два часовых стекла.

**Экстракционные реакции.** Реакции проводятся в пробирке, продукт реакции извлекают в органический растворитель, в котором наблюдают окрашивание.

**Хроматографический способ** основан на различии в скоростях движения отдельных компонентов смеси через стационарную фазу

под влиянием подвижной фазы. В качестве стационарной фазы используют фильтровальную бумагу, на которую помещают по капле анализируемого раствора, растворов вспомогательных веществ и реагента. Наблюдают окрашивание. Мешающие компоненты устраняют предварительным нанесением на бумагу «подстилающего» реагента.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема раствора, используемых для анализа, методы анализа делят на макро-, микро-, полумикро- и ультрамикрометоды (табл. 1).

**Таблица 1**

Метод анализа	Масса определяемого вещества, г	Объем анализируемого раствора, см <sup>3</sup>
Макроанализ	1 – 10	10 – 100
Полумикроанализ	0,05 – 0,5	1 – 10
Микроанализ	10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>-4</sup>
Ультрамикроманализ	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-6</sup>

В данных указаниях рассматривается качественный химический полумикроанализ.

При исследовании смесей веществ используют дробный или систематический методы анализа.

**Дробный анализ** основан на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора.

**Систематический анализ** проводится с помощью групповых реагентов, позволяющих отделять целые группы веществ, с последующим обнаружением индивидуальных ионов характерными реакциями.

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью.

**Чувствительность аналитической реакции** определяется наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено данным методом.

Чувствительность реакции выражают рядом взаимно связанных величин.

**Предельная (минимальная) концентрация  $c_{\min}$**  – наименьшая концентрация анализируемого раствора, при которой определяемый ион может быть обнаружен в растворе с помощью данной реакции. Выражается в г/см<sup>3</sup>.

**Предельное разбавление**  $V_{\text{lim}}$  – объем раствора с предельной концентрацией, в котором содержится 1 г данного иона. Выражается в  $\text{см}^3/\text{г}$ .

$$V_{\text{lim}} = 1/c_{\text{min}}$$

**Минимальный объем предельно разбавленного раствора**  $V_{\text{min}}$  – наименьший объем раствора, необходимый для обнаружения открываемого иона данной реакцией. Выражается в  $\text{см}^3$ .

**Предел обнаружения (открываемый минимум)**  $m_{\text{min}}$  – наименьшая масса определяемого иона, открываемая данной реакцией по данной методике в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в  $\text{мкг}$  ( $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$ ).

**Показатель чувствительности**  $\rho c_{\text{min}}$  – отрицательный десятичный логарифм предельной концентрации:

$$\rho c_{\text{min}} = -\lg c_{\text{min}}$$

Указанные величины связаны между собой соотношением:

$$m_{\text{min}} = c_{\text{min}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6 = \frac{V_{\text{min}}}{V_{\text{lim}}} \cdot 10^6$$

**Молярная концентрация определяемого иона (X)** связана с параметрами чувствительности следующим соотношением:

$$c(X) = \frac{m_{\text{min}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{min}} \cdot M(X)}, \text{ моль/дм}^3.$$

## Аналитическая классификация катионов

В аналитической химии получили распространение классификации катионов, основанные на образовании осадков с различными групповыми реагентами. Наиболее часто применяются три классификации катионов: сульфидная, аммиачно-фосфатная и кислотнo-основная (табл. 2).

Все аналитические классификации катионов базируются на химических свойствах их соединений и тесно связаны с положением элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, их строением и физико-химическими характеристиками. На химико-аналитические свойства элементов и их ионов оказывают влияние следующие факторы: заряд ядра атома, заряд иона, электронная конфигурация иона, радиус иона, потенциал ионизации.

**Сульфидная классификация** (Н.А. Меншуткин, 1871 г.) основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов катионов в воде и кислотах. Групповые реагенты:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCl}$ . По данной классификации катионы разделены на пять аналитических групп. В связи с токсичностью сероводорода в последние время получили распространение менее токсичные бессероводородные методы: аммиачно-фосфатный и кислотно-основной.

**Аммиачно-фосфатная классификация** (кафедра аналитической химии МХТИ им. Д.И. Менделеева) основана на различной растворимости фосфатов и хлоридов катионов в воде, сильных и слабых кислотах, щелочах, аммиаке. По этой классификации катионы также делят на пять аналитических групп.

В данных методических указаниях применяется кислотно-основная классификация катионов.

**Кислотно-основная классификация** (С.Д. Бесков и О.А. Слизковская, 1947 г., усовершенствована И.М. Коренманом) основана на различном отношении катионов к кислотам: хлороводородной и серной, и основаниям: гидроксиду натрия и аммония, и различной растворимости сульфатов, хлоридов и гидроксидов в воде, кислотах, щелочах, аммиаке. По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп (табл. 3).

Кислотно-основная классификация имеет преимущества перед другими классификациями. Во-первых, в ней более широко используются кислотно-основные свойства катионов, их амфотерность, способность к комплексообразованию. Во-вторых, анализ отдельных групп катионов и смеси катионов всех аналитических групп занимает значительно меньше времени по сравнению с сульфидной и аммиачно-фосфатной системой анализа.

Таблица 2

## Аналитическая классификация катионов

Сульфидная			Кислотно-основная			Аммиачно-фосфатная		
Группа	Катионы	Групповой реагент	Группа	Катионы	Групповой реагент	Группа	Катионы	Групповой реагент
<b>I</b>	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	нет	<b>I</b>	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	нет	<b>I</b>	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	нет
<b>II</b>	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	<b>III</b>	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	<b>II</b>	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$
Карбонаты н.р. в воде			Сульфаты н.р. в воде, кислотах и щелочах			Фосфаты н.р. в воде и $\text{NH}_3$		
<b>III</b>	$\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	<b>VI</b>	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_3$	<b>III</b>	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$
Сульфиды н.р. в воде, $\text{NH}_3$ , р. в $\text{HCl}$			Гидроксиды р. в $\text{NH}_3$ с образованием аммиаков			Фосфаты р. в $\text{NH}_3$ с образованием аммиаков		
<b>IV</b>	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	<b>IV</b>	$\text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{NaOH}$	<b>IV</b>	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	$\text{HNO}_3$
Сульфиды н.р. в $\text{HCl}$			Гидроксиды амфотерны			Окисляются до высших степеней окисления		
<b>V</b>	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	<b>II</b>	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	<b>V</b>	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$
Хлориды н.р. в воде и кислотах			Хлориды н.р. в воде и кислотах			Хлориды н.р. в воде и кислотах		
			<b>V</b>	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	$\text{NaOH}$			
			Гидроксиды н.р. в $\text{NH}_3$ и щелочах					

Таблица 3

## Кислотно-основная классификация катионов

	Группа					
	I Растворимая	II Хлоридная	III Сульфатная	IV Амфолитная	V Гидроксидная	VI Аммиакатная
<b>Катионы</b>	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$
Групповой реагент	Нет	2М HCl	1М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Избыток 2М NaOH (KOH)	Избыток 2М NaOH (KOH) или избыток 25%-ного рас- твора NH <sub>3</sub>	Избыток 25%- ного раствора NH <sub>3</sub>
Продукты реакции и аналитический сигнал	Раствор $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbCl}_2$ – осадки белого цвета	$\text{CaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ – осадки белого цвета	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ $\text{AsO}_3^{3-}$ – бес- цветные растворы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ – рас- твор изумрудно- зеленого цвета	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , $\text{Sb}(\text{OH})_3$ , $\text{HSbO}_3$ – осадки белого цвета $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – осадки белого цвета, бурю- щие на воздухе $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – оса- док бурого цвета	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – раствор синего цвета $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – бесцветные растворы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – раствор сире- невого цвета $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – раствор желто- го цвета

## Основные правила работы в химической лаборатории

1. Перед началом работы в химической лаборатории необходимо пройти инструктаж по технике безопасности и сделать соответствующую роспись в журнале.
2. Работа в химической лаборатории проводится в халатах.
3. Категорически запрещается принимать в лаборатории пищу.
4. Прежде, чем приступить к работе, необходимо внимательно прочитать ее содержание. При выполнении лабораторных работ строго следовать указанной методики.
5. Работу с концентрированными кислотами, щелочами, органическими растворителями проводить в вытяжном шкафу.
6. Отработанные растворы, содержащие соединения серебра, ртути и другие ядовитые и сильнодействующие вещества, а также органические растворители сливать в отдельные сосуды.
7. Все реактивы должны иметь маркировку.
8. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус, смешивать по своему усмотрению, сливать избыток реактивов обратно в склянку.
9. Соблюдать экономию при расходовании реактивов, бережно относиться к химической посуде, лабораторному оборудованию, к учебно-методическим материалам.
10. Во время работы не оставлять без наблюдения водяные бани, спиртовки и другие нагревательные приборы.
11. Во избежание попадания брызг, нельзя наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. При нагревании жидкости в пробирке держать ее отверстие в сторону от себя и работающих рядом.
12. После окончания работы привести рабочее место в порядок и сдать дежурному.

## **Занятие 1**

### **Тема: Введение в качественный химический анализ. Аналитические реакции и анализ смеси катионов I аналитической группы**

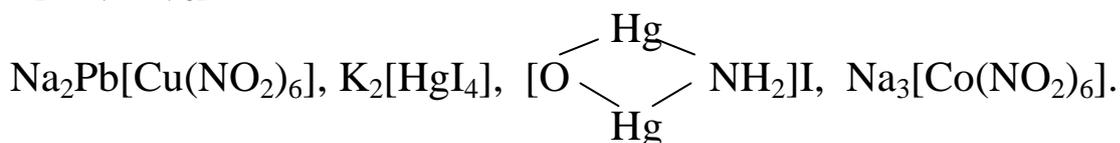
- Цель занятия:*
1. Ознакомиться с основными понятиями качественного химического анализа.
  2. Научиться выполнять полумикрометодом аналитические реакции катионов I аналитической группы и проводить анализ смеси катионов I аналитической группы в растворе.
  3. Выполнять расчеты по приготовлению растворов заданной концентрации.
  4. Рассчитывать характеристики чувствительности аналитических реакций.

#### ***Вопросы для самоподготовки***

1. Основные понятия качественного химического анализа: аналитическая реакция, химический реагент, аналитический эффект, дробный, систематический анализ.
2. Какие реагенты и реакции называются специфическими, селективными, групповыми?
3. Как подразделяют аналитические реакции по агрегатному состоянию и количеству вещества, взятого для анализа?
4. Основные способы выполнения аналитических реакций.
5. Что такое чувствительность аналитической реакции, предел обнаружения, предельное разбавление, предельная концентрация?
6. Способы выражения концентрации растворов: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента. Связь между ними.
7. Групповые реагенты в кислотно-основном методе качественного анализа.
8. Какие катионы входят в I аналитическую группу катионов по кислотно-основному методу и имеют ли они групповой реагент?
9. Дайте общую характеристику I аналитической группы катионов: состав, общие свойства катионов и их соединений.
10. Какие соли катионов I аналитической группы применяются в качестве лекарственных веществ?

## Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Дайте названия следующим комплексным соединениям:  
 $K[Sb(OH)_6]$ ,



Определите степень окисления атома металла-комплексобразователя и его координационное число.

2. Напишите уравнения диссоциации в водных растворах следующих солей:  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ ,  $K_2[HgI_4]$ ,  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ,  $K[Sb(OH)_6]$ .
3. Напишите уравнения термического разложения сухих солей: хлорида аммония, карбоната аммония и нитрата аммония.
4. Напишите в молекулярном и сокращенном ионном виде уравнения реакций:
- а) гидротартрат натрия + хлорид калия  $\rightarrow$  ;
  - б) гексанитрокобальтат (III) натрия + хлорид калия  $\rightarrow$  ;
  - в) гексанитрокупрат (II) натрия и свинца + хлорид калия  $\rightarrow$  ;
  - г) гексагидроксостибат (V) калия + хлорид натрия  $\rightarrow$  ;
  - д) цинкуранилацетат + хлорид натрия  $\rightarrow$  ;
  - е) реактив Несслера + хлорид аммония  $\rightarrow$ .
5. Какой объем спирта ( $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ ) потребуется для приготовления 250 г 10%-ного раствора иода? (Ответ:  $281 \text{ см}^3$ ).
6. Для определения времени рекальцификации плазмы крови применяют 0,025M раствор хлорида кальция. Какую массу хлорида кальция необходимо взять для приготовления  $250 \text{ см}^3$  данного раствора. (Ответ: 0,694 г).
7. Сколько миллиграммов ионов натрия содержится в  $500 \text{ см}^3$  0,9%-ного раствора хлорида натрия (изотонический раствор). Плотность раствора принять равной  $1 \text{ г/см}^3$ . (Ответ: 1769 мг).

## I аналитическая группа катионов: $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$

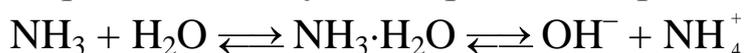
### Характеристика I аналитической группы катионов

К I аналитической группе относят катионы  $s^1$ -элементов главной подгруппы I группы ПСЭ Д.И. Менделеева:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и комплексный катион аммония  $\text{NH}_4^+$ .

Все  $s^1$ -элементы – сильные восстановители, легко отдают электрон, образуя катионы с зарядом +1 с оболочкой инертных газов. В своем периоде каждый из них обладает самым большим радиусом. По величине радиуса и многим химическим свойствам к катионам  $s^1$ -элементов близок ион аммония.

В воде катионы  $s^1$ -элементов гидратированы, образуя аквакомплексы. Поскольку электронная оболочка этих ионов имеет устойчивую конфигурацию инертных газов, а лиганды – молекулы воды, мало влияют на состояние электронов, все они в водных растворах бесцветны. Цветные соединения эти катионы образуют с окрашенными анионами:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и др.

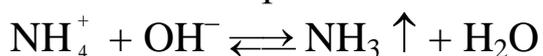
Гидроксиды катионов  $s^1$ -элементов обладают сильными основными свойствами (кроме  $\text{LiOH}$ ). Это объясняется непрочностью ионной связи  $\text{Me-OH}$ . В растворах гидроксиды полностью диссоциируют. У гидроксида лития основные свойства выражены меньше, вследствие большей ковалентности связи. Водные растворы аммиака обладают слабыми основными свойствами, так как аммиак, являясь основанием Бренстеда, вступает в реакцию протолиза с молекулами воды:



Соли катионов  $s^1$ -элементов с анионами сильных кислот в водных растворах не гидролизуются ( $\text{pH} = 7$ ), соли с анионами слабых кислот гидролизуются по аниону ( $\text{pH} > 7$ ):  $\text{A}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

Соли аммония и сильных кислот гидролизуются по катиону ( $\text{pH} < 7$ ):  $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

В щелочной среде катион аммония неустойчив:



Эта реакция используется в анализе для удаления катиона аммония.

Вследствие малого заряда и слабой поляризующей способности катионы  $s^1$ -элементов в водных растворах почти не вступают в реакции комплексообразования. Обладая постоянной степенью окисления

(+1), эти катионы не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях.

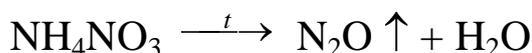
Большинство солей катионов  $s^1$ -элементов хорошо растворимы в воде, поэтому катионы I группы не имеют группового реагента, осаждающего все катионы данной группы. Они образуют малорастворимые соединения с крупными легко поляризуемыми анионами:  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ ,  $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  и др.

Летучие соли щелочных металлов окрашивают пламя горелки. Это объясняется их восстановлением в пламени до нейтральных атомов, малым потенциалом ионизации  $s^1$ -электрона и его способностью легко возбуждаться. Пробы окрашивания пламени часто используют для обнаружения катионов щелочных металлов.

Соли аммония термически неустойчивы, при прокаливании они разлагаются. Если соль образована кислотой неокислителем, то реакция протекает без изменения степени окисления элементов:



Если анион является остатком кислоты-окислителя, то реакция протекает с изменением степени окисления элементов:



Эти реакции используют в анализе для удаления катиона аммония.

Для обнаружения катионов I группы используют реакции обмена, пробы окрашивания пламени.

Способы проведения реакций: пробирочный, в «газовой камере», микрокристаллоскопический, пирохимический.

## **Применение в медицине и фармации солей катионов I аналитической группы**

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

Хлорид натрия  $\text{NaCl}$  – используют для приготовления физиологических растворов; сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глауберова соль) – в качестве слабительного и как противоядие при отравлении солями бария и свинца; гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  – при повышенной кислотности желудочного сока, для ингаляций и полосканий. Боль-

шинство препаратов органических кислот применяют в виде натриевых солей (салицилат, глюконат, бензоат и др.).

Хлорид калия KCl – в качестве регулятора деятельности сердца; бромид калия KBr – успокаивающее и снотворное средство; иодид калия KI – регулирует функцию щитовидной железы.

Хлорид лития LiCl и карбонат лития Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – используют для лечения психических заболеваний, подагры и мочекаменной болезни.

Нашатырный спирт NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O – используют при обморочных состояниях; хлорид аммония NH<sub>4</sub>Cl – как диуретическое средство.

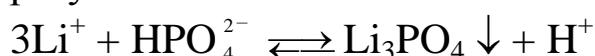
При определении подлинности перечисленных веществ используют аналитические реакции на данные катионы, многие из которых являются фармакопейными.

## **Аналитические реакции катионов I аналитической группы.**

### **Аналитические реакции катиона лития (1s<sup>2</sup>2s<sup>0</sup>)**

#### **1. Реакция с гидрофосфатом натрия Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>**

Гидрофосфат натрия в нейтральной или слабощелочной среде образует с солями лития белый осадок:



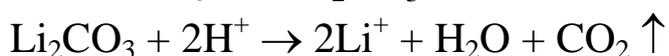
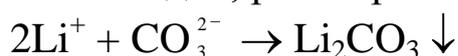
Для лучшего осаждения добавляют неводный растворитель – этиловый спирт.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 10 капель раствора соли лития, 10 капель этилового спирта, прибавляют 10 капель концентрированного раствора аммиака и 15 капель раствора гидрофосфата натрия. Через 3-5 мин наблюдают образование белого мелкокристаллического осадка.

Определению мешают катионы s-(ns<sup>2</sup>), p- и d-элементов, образующие осадки фосфатов.

#### **2. Реакция с карбонатом натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Карбонат натрия с катионами лития образует белый кристаллический осадок, растворимый в кислотах:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли лития и добавляют 4-5 капель раствора карбоната натрия. Наблюдается выделение белого кристаллического осадка. Проверьте осадок на растворимость в хлороводородной кислоте.

Определению мешают катионы  $s(ns^2)$ , p- и d-элементов, образующие осадки карбонатов.

### 3. Окрашивание пламени летучими солями лития

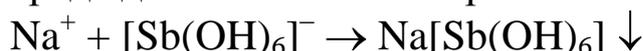
Летучие соли лития окрашивают бесцветное пламя газовой горелки или спиртовки в карминово-красный цвет.

**Выполнение опыта.** С помощью металлической петельки из нихромовой проволоки вносят в пламя спиртовки несколько кристаллов хлорида лития. Наблюдается окрашивание пламени в карминово-красный цвет. Если пламя окрашивается в желтый цвет (следы натрия), то его рассматривают через синее стекло (или раствор индиго).

### Аналитические реакции катиона натрия ( $\dots 2s^2 2p^6 3s^0$ )

#### 1. Реакция с гексагидроксостибатом (V) калия $K[Sb(OH)_6]$

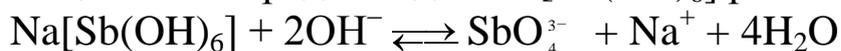
Гексагидроксостибат (V) калия с катионами натрия в нейтральной среде дает белый мелкокристаллический осадок:



В кислой среде из раствора выпадает белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты  $HSbO_3$ , который может быть принят за осадок  $Na[Sb(OH)_6]$ :



В щелочной среде осадок  $Na[Sb(OH)_6]$  растворяется:



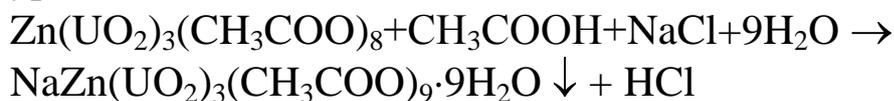
Для проведения реакции необходима достаточно большая концентрация ионов натрия, так как реакция малочувствительная.

Определению мешают ионы  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  и  $Mg^{2+}$ . В присутствии солей аммония получается осадок метасурьмяной кислоты, а в присутствии ионов  $Li^+$  и  $Mg^{2+}$  – белые кристаллические осадки гексагидроксостибатов этих элементов.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель соли натрия и проверяют pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если среда исследуемого раствора кислая, то необходимо его нейтрализовать, прибавляя по каплям раствор KOH. Если среда щелочная, то необходимо раствор нейтрализовать раствором уксусной кислоты. Затем к нейтрализованному раствору прибавляют равный объем реагента. Раствор оставляют на 3-5 мин, чтобы сформировался осадок. Если осадок не выпадает, то раствор охлаждают под струей водопроводной воды.

## 2. Микрорекристаллоскопическая реакция с цинкуранилацетатом $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ (фармакопейная)

Ионы натрия в уксуснокислой среде с цинкуранилацетатом дают зеленовато-желтый кристаллический осадок натрий-цинкуранилацетата:



Осадок растворим в кислотах и щелочах.

Проведению реакции мешают ионы  $Li^+$ .

**Выполнение опыта.** На предметное стекло капилляром помещают каплю раствора соли натрия, выпаривают раствор до начала образования белой каемки по краям капли. Рядом наносят каплю раствора цинкуранилацетата и стеклянной палочкой соединяют с сухим остатком соли натрия. Через 1-2 мин наблюдают под микроскопом при восьмикратном увеличении образование кристаллов правильной тетраэдрической и октаэдрической формы.

## 3. Окрашивание пламени летучими солями натрия (фармакопейная)

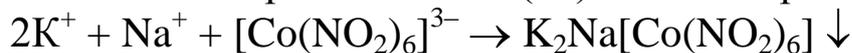
Летучие соли натрия окрашивают бесцветное пламя в желтый цвет.

**Выполнение опыта.** С помощью металлической петельки вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов соли натрия и наблюдают желтое окрашивание пламени.

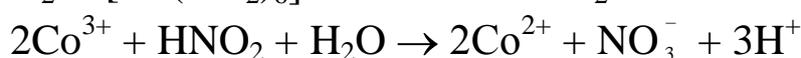
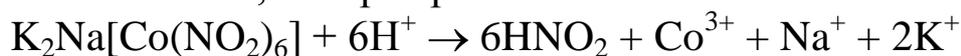
### Аналитические реакции катиона калия (... $3s^23p^64s^0$ )

## 1. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (фармакопейная)

Гексанитрокобальтат (III) натрия с катионами калия в нейтральной или уксуснокислой среде ( $pH = 4 \div 6$ ) дает желтый осадок двойной соли гексанитрокобальтата (III) калия-натрия  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ :



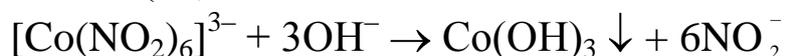
В сильноокислой среде осадок растворяется с образованием азотистой кислоты, которая разлагается и восстанавливает  $Co^{3+}$  до  $Co^{2+}$ :



Поэтому к кислым растворам добавляют несколько капель раствора  $CH_3COONa$ , связывающего протоны в слабую  $CH_3COOH$ , в ко-

торой осадок нерастворим. При этом образуется ацетатная буферная смесь, поддерживающая рН раствора в пределах 4–5.

Щелочная среда недопустима, так как реагент при действии щелочи разлагается и выпадает темно-бурый осадок гидроксида кобальта (III):



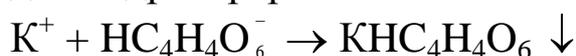
Определению мешают ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , так как образуют такой же осадок, как катион калия.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель соли калия, прибавляют 2 капли разбавленного раствора уксусной кислоты и 4 капли реагента. Если осадок не выпадает, дают раствору постоять 2-3 мин. Образуется осадок желтого цвета. Для проведения реакции следует использовать только свежеприготовленный раствор реагента (темно-желтого цвета).

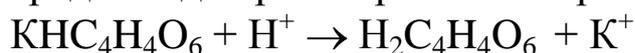
При малых концентрациях ионов калия рекомендуется реакционную смесь охладить под струей водопроводной воды и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой.

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

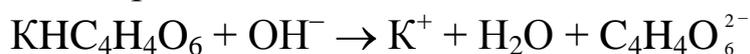
Гидротартрат натрия с раствором солей калия образует белый осадок гидротартрата калия:



Реакцию проводят в нейтральной среде, так как в сильноокислой среде осадок растворяется с образованием винной кислоты:



В щелочной среде растворение осадка сопровождается образованием средней соли:



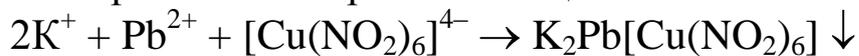
Проведению опыта мешают ионы  $\text{NH}_4^+$ , катионы  $s^2$  и d-элементов.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4-5 капель раствора соли калия и добавляют равный объем раствора гидротартрата натрия. Перемешивают раствор стеклянной палочкой. Наблюдают образование белого осадка. Если осадок не выпадает, слегка потерите палочкой о стенки пробирки и охладите раствор под струей холодной воды.

Проверьте растворимость осадка в хлороводородной кислоте и растворе гидроксида натрия.

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

Гексанитрокупрат (II) натрия-свинца с катионами калия в нейтральной или уксуснокислой среде образует кубические кристаллы черного или коричневого цвета:



Проведению реакции мешают ионы  $\text{NH}_4^+$ .

**Выполнение опыта.** На предметное стекло капилляром помещают каплю раствора соли калия, выпаривают раствор до начала образования белой каемки по краям. Стекло охлаждают и рядом помещают каплю реагента, соединяют обе капли с помощью капилляра. Через 1-2 мин под микроскопом наблюдают образование черных кристаллов кубической формы.

### 4. Окрашивание пламени летучими солями калия (фармакопейная)

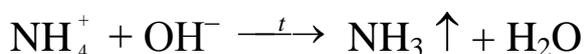
Летучие соли калия окрашивают бесцветное пламя газовой горелки или спиртовки в бледно-фиолетовый цвет.

**Выполнение опыта.** С помощью металлической петельки вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов хлорида калия. Наблюдают окрашивание пламени в бледно-фиолетовый цвет. В присутствии солей натрия фиолетовая окраска пламени маскируется желтым цветом, поэтому пламя рассматривают через синее стекло.

## Аналитические реакции катиона аммония

### 1. Реакция со щелочью (фармакопейная)

Гидроксиды щелочных металлов при нагревании с солями аммония выделяют аммиак:

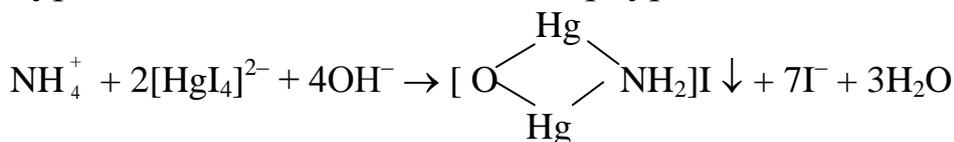


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора щелочи и слегка нагревают на водяной бане. Выделяющийся аммиак обнаруживают по посинению лакмусовой бумажки, смоченной водой, или по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумажки.

Реакция чувствительна, специфична и позволяет подробно обнаружить ион аммония в присутствии катионов всех аналитических групп.

## 2. Реакция с реактивом Несслера – смесь комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и $KOH$

Реактив Несслера образует с солями аммония характерный красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:



Проведению реакции мешают катионы тяжелых металлов, образующие окрашенные осадки гидроксидов.

**Выполнение опыта.** Обнаружение иона  $NH_4^+$  можно проводить в пробирке или «газовой камере».

1. Выполнение опыта в пробирке. В пробирку помещают 1-2 капли соли аммония и добавляют 2 капли реактива Несслера. Наблюдают выпадение аморфного красно-бурого осадка.

2. Выполнение опыта в «газовой камере». В тигель помещают 3-5 капель исследуемого раствора и такое же количество раствора щелочи. На предметное стекло наносят каплю реактива Несслера. Накрывают тигель стеклом каплей вниз и осторожно нагревают на водяной бане. Наблюдают появление на стекле бурого пятна.

Проведение реакции в «газовой камере» делает ее специфической и высокочувствительной.

**Результаты качественного анализа катионов следует оформлять по следующей форме:**

Дата:

Название работы: «Аналитические реакции катионов I аналитической группы»

Цель работы: Научиться выполнять полумикрометодом аналитические реакции катионов I аналитической группы

№ п/п	Реагент	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Уравнения реакций в ионном виде	Мешающие ионы
<i>Реакции катионов <math>Li^+</math></i>					
1.	$Na_2HPO_4$	Нейтральная или слабощелочная среда	Белый кристаллический осадок, растворимый в кислотах и $NH_4Cl$	$3Li^+ + HPO_4^{2-} = Li_3PO_4 \downarrow + H^+$	ионы $ns^2$ , p- и d-элементов

На основании изученных реакций составить сводную таблицу.

Таблица 4

## Взаимодействие катионов I аналитической группы с общими реагентами

№ п/п	Реагенты	Катионы			
		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
1	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> белый кристаллический осадок, р.к., NH <sub>4</sub> Cl	–	–	–
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> белый осадок, р.к.	–	–	–
3	K[Sb(OH) <sub>6</sub> ]	Li[Sb(OH) <sub>6</sub> ] белый осадок	Na[Sb(OH) <sub>6</sub> ] белый осадок, р.к, щ.	–	HSbO <sub>3</sub> белый аморфный осадок
4	Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub>	LiZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> желто-зеленый осадок	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> желтый осадок	–	–
5	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	Li <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] желтый осадок	–	K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] желтый осадок, р.к., щ.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] желтый осадок, р.к., щ.
6	NaHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	–	–	KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> белый осадок, р.к., щ.	NH <sub>4</sub> HC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> белый осадок, р.к., щ.
7	Na <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	–	–	K <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] черный осадок, р.к., щ.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] черный осадок, р.к., щ.
8	KOH, NaOH	–	–	–	выделение NH <sub>3</sub> при нагревании
9	K <sub>2</sub> [HgI <sub>4</sub> ] + KOH реактив Несслера	–	–	–	красно-бурый осадок
10	Окрашивание пламени	карминово-красное	желтое	бледно-фиолетовое	–
11	Отношение к прокаливанию	труднолетуч	труднолетуч	труднолетуч	разлагается

## Систематический анализ смеси катионов I аналитической группы

Контрольную задачу делят на две части: в одной проводят определение катионов, другую оставляют для контроля. Ионы можно считать открытыми, если положительный эффект получают с 2-3 характерными реагентами. В сомнительных случаях ставят «*контрольный опыт*», т.е. параллельно с исследуемым раствором проводят аналогичную реакцию с открываемым ионом и результаты сравнивают.

Анализ начинают с открытия ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  дробным методом в отдельных порциях анализируемого раствора. Если в анализируемом растворе отсутствуют ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Li}^+$ , то в отдельных порциях раствора дробным методом определяют ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . В случае присутствия в смеси  $\text{Li}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ -ионов, которые мешают определению ионов калия и натрия, необходимо их удалить из исследуемого раствора.

### 1. Удаление ионов лития

**Выполнение опыта.** К 5-10 каплям исследуемого раствора прибавляют 1 каплю  $\text{NH}_3$ , 2-3 капли этанола и 4-5 капель  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Смесь нагревают до кипения и центрифугируют. Центрифугат проверяют на полноту осаждения лития. Осадок отбрасывают, а центрифугат оставляют для дальнейшего анализа.

### 2. Удаление ионов аммония

Удаление ионов аммония можно провести двумя способами.

**I способ.** Прокаливание осадка, полученного после упаривания раствора. В основе этого способа лежит способность солей аммония разлагаться и улетучиваться при прокаливании. Метод длительный и трудоемкий.

**Выполнение опыта.** 15-20 капель исследуемого раствора или центрифугата, полученного после отделения ионов  $\text{Li}^+$ , помещают в микротигель и упаривают досуха. Сухой остаток прокаливают в течение 5-10 мин, тигель охлаждают, прибавляют 8-10 капель дистиллированной воды, перемешивают. Для проверки полноты удаления ионов  $\text{NH}_4^+$  пипеткой отбирают 1-2 капли раствора, помещают на предметное стекло и добавляют реактив Несслера. При появлении бурокрасного окрашивания операцию повторяют до полного удаления ионов  $\text{NH}_4^+$ .

**2 способ.** Связывание иона аммония формалином в недиссоциируемые молекулы гексаметилентетрамина (уротропина) по уравнению реакции:  $4\text{NH}_4^+ + 6\text{НСОН} \rightarrow (\text{СН}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$

Выделяющиеся при реакции ионы водорода создают кислую среду, которая мешает открытию ионов калия и натрия. Поэтому их нейтрализуют раствором уксусной кислоты.

**Выполнение опыта.** К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют равный объем 40%-ного раствора формальдегида и 1 каплю раствора фенолфталеина. Затем по каплям добавляют раствор карбоната натрия (или карбоната калия) до появления красной окраски ( $\text{pH} \geq 9$ ). Нагревают раствор 1-2 мин, охлаждают, подкисляют 2М уксусной кислотой до исчезновения красной окраски.

В растворе после удаления  $\text{NH}_4^+$  открывают ионы калия и натрия.

**Примечание.** Каждое новое открытие проводите в новой порции исследуемого раствора.

Во избежании внесения открываемого иона в исследуемый раствор при связывании иона аммония формалином при подготовке к открытию катиона натрия приливайте  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , а при подготовке к открытию иона калия –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**По ходу выполнения анализа оформляйте протокол по следующей форме:**

Дата:

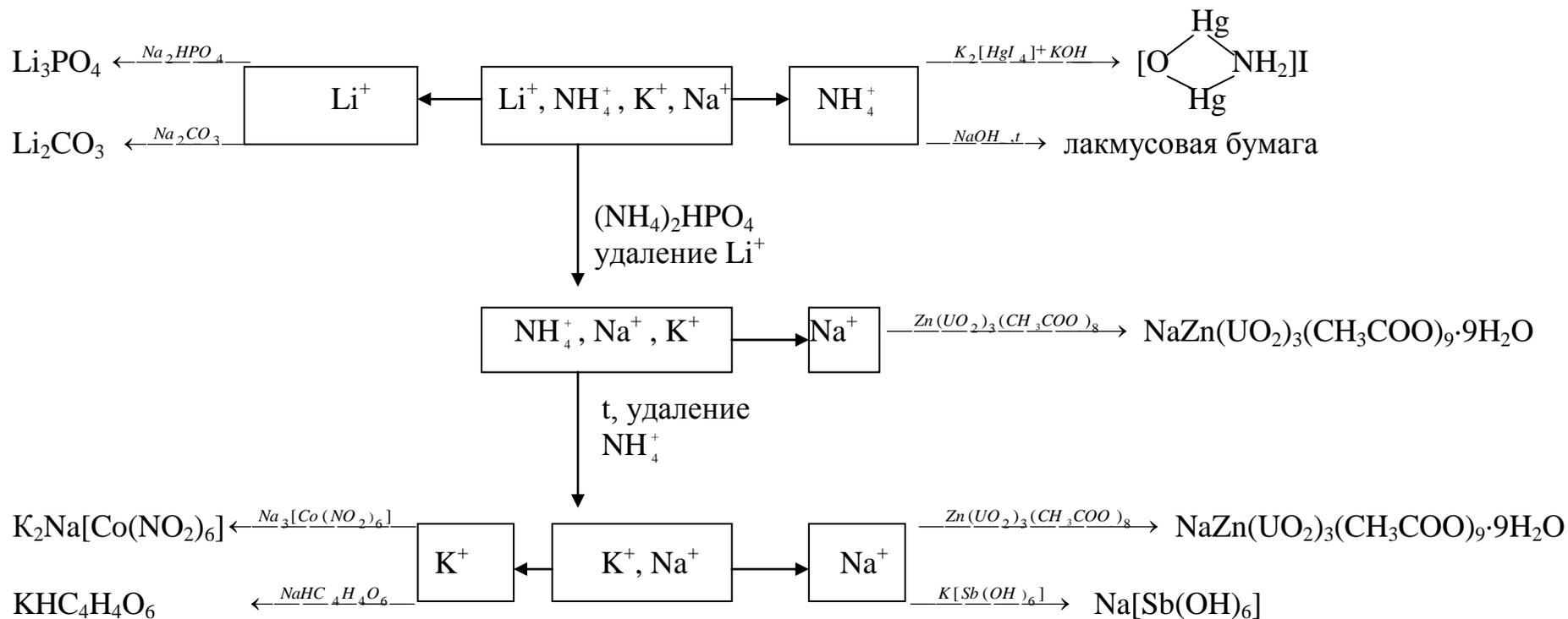
Название работы: «Качественный анализ смеси катионов I аналитической группы»

Цель работы: Научиться выполнять полумикрометодом анализ смеси катионов I аналитической группы в водном растворе.

№ п/п	Операция	Реагент	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Уравнения реакций в ионном виде	Вывод
1.	Открытие $\text{NH}_4^+$	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ +КОН	–	красно-бурый осадок	$\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{OH}^-$ $\rightarrow \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \downarrow + 7\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Присутствует
2.		NaOH	нагревание	выделение $\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{t} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Присутствует

Общий вывод.

## Схема систематического хода анализа смеси катионов I аналитической группы



## Контрольные вопросы

1. Какие катионы входят в I аналитическую группу катионов по кислотно-основной классификации? Объясните причину отсутствия группового реагента.
2. Напишите формулы и назовите реагенты, используемые для обнаружения катионов лития, натрия, калия. Приведите уравнения соответствующих реакций.
3. Какой ион I группы обнаруживается с помощью  $K[Sb(OH)_6]$ ? В каких условиях выполняется эта реакция? Можно ли проводить эту реакцию в сильноокислой среде? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
4. С каким катионом I группы дает характерную реакцию гидротартрат натрия? Каковы условия выполнения этой реакции?
5. Реактивом на какой ион I группы является гексанитрокобальтат (III) натрия? Почему эту реакцию нельзя проводить в сильноокислой и сильнощелочной средах?
6. Приведите уравнения микрокристаллоскопических реакций обнаружения катионов I аналитической группы.
7. Какие катионы I группы окрашивают пламя? Укажите окраску пламени.
8. Какой катион I аналитической группы обнаруживается с помощью реактива Несслера? Какова формула этого реактива?
9. Почему мешает ион аммония открытию ионов калия и натрия?
10. Какую реакцию следует использовать для обнаружения иона аммония в присутствии солей тяжелых металлов?
11. Какие Вам известны способы связывания и удаления иона аммония из раствора?
12. Как в ходе анализа смеси катионов I группы отделить ионы лития?

## Занятие 2

### Тема: Основные положения теории растворов сильных электролитов. Аналитические реакции катионов II-III аналитических групп

- Цель занятия:**
1. Закрепить знания по теории растворов сильных электролитов.
  2. Научиться проводить расчеты ионной силы и активности ионов.
  3. Закрепить знания по строению и химическим свойствам катионов II и III аналитических групп.
  4. Научиться выполнять аналитические реакции катионов II и III аналитических групп.

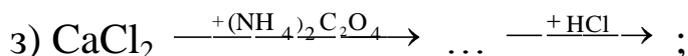
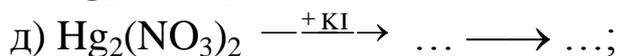
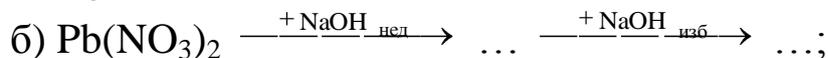
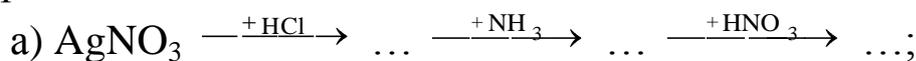
♣ На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Качественный анализ катионов I аналитической группы».

#### *Вопросы для самоподготовки*

1. Основные понятия теории растворов сильных электролитов: активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.
2. Какие факторы влияют на ионную силу раствора?
3. Как зависит коэффициент активности иона от ионной силы раствора?
4. Общая характеристика катионов и соединений II и III аналитических групп.
5. Групповые реагенты II и III аналитических групп катионов. Какие вещества образуются при их действии на катионы данных групп?
6. Как отличаются осадки хлоридов серебра (I), ртути (I) и свинца (II) по растворимости в воде и по отношению к раствору соляной кислоты и раствору аммиака?
7. Почему катион свинца при кислотно-основной классификации катионов одновременно попадает во II и III аналитические группы?
8. Какие реакции позволяют открывать в растворе ионы кальция и бария при их совместном присутствии?
9. Какие соединения катионов II и III аналитической групп находят применение в медицине и фармации?

## Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Напишите в молекулярном и сокращенном ионном виде уравнения реакций:



2. Предел обнаружения ионов натрия равен 9 мкг в объеме раствора 0,10 см<sup>3</sup>. Вычислите предельную концентрацию ионов натрия. (Ответ: 9·10<sup>-5</sup> г/см<sup>3</sup>).

3. При обнаружения ионов кальция серной кислотой реакция удаётся с 0,10 см<sup>3</sup> раствора соли кальция с молярной концентрацией 1,0·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Вычислите предел обнаружения и предельное разбавление для данной реакции. (Ответ: 0,04 мкг; 2,5·10<sup>6</sup> см<sup>3</sup>/г).

4. Предел обнаружения свинца(II) в виде хромата свинца равен 0,15 мкг в капле раствора объемом 0,03 см<sup>3</sup>. Вычислите предельную концентрацию свинца(II) для данной реакции и молярную концентрацию ионов свинца в растворе. (Ответ: 5·10<sup>-6</sup> г/см<sup>3</sup>; 2,4·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>).

### Пример билета тестового контроля:

1. Специфическим реагентом на катион  $\text{NH}_4^+$  является: а) гидротартрат натрия; б) реактив Несслера; в) гексанитрокобальтат (III) натрия:

1) а, б                      2) б                      3) в

2. Аналитический эффект реакции  $\text{Na}^+$  с  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ :

1) выпадение осадка    2) выделение газа    3) изменение цвета

Приведите уравнение реакции.

3. Укажите ионы, мешающие обнаружению  $K^+$  в реакции с  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ : а)  $Na^+$ ; б)  $Li^+$ ; в)  $NH_4^+$ ; г)  $Mg^{2+}$ .  
 1) а, б                      2) б, в                      3) в, г
4. Условия проведения реакции:  $K^+ + HCN_4O_6^- \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow$ :  
 а) среда нейтральная; б) среда кислая; в) среда щелочная; г) нагревание; д) охлаждение.  
 1) а                      2) а, г                      3) а, д                      4) б, г                      5) в, д
5. Какой реагент на катион  $NH_4^+$  является фармакопейным: а)  $NaOH$ ; б)  $K_2[HgI_4] + KOH$ ?  
 1) а                      2) б                      3) оба реагента

## II аналитическая группа катионов: $Ag^+$ , $Hg_2^{2+}$ , $Pb^{2+}$ (хлоридная группа)

### Характеристика II аналитической группы катионов

В периодической системе элементов Д.И. Менделеева элементы, образующие II аналитическую группу, находятся в главной подгруппе IV группы – свинец, р-элемент, и побочной подгруппе I и II групп – серебро и ртуть, d-элементы.

Электронные формулы катионов:  $Pb^{2+} \dots 5s^2 6p^6 5d^{10} 6s^2 6p^0$   
 $Ag^+ \dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$

$Hg_2^{2+}$  - сложный ион, имеющий ковалентную связь между атомами ртути ( $-Hg-Hg-$ ), является условно одновалентным и имеет промежуточную степень окисления (+1).

Сильные поляризующие свойства этих катионов обусловлены строением (18 или 18+2 электрона) внешнего электронного слоя и наличием многоэлектронных внутренних слоев. Высокая поляризующая способность катионов приводит к появлению малорастворимых и окрашенных соединений.

Групповым реагентом на катионы II группы являются водные растворы 2М  $HCl$  или растворимых хлоридов, образующие малорастворимые соединения со всеми тремя катионами. Наиболее растворим хлорид свинца, поэтому он не полностью осаждается и частично остается в растворе.

Нитраты серебра, ртути (I) и свинца растворимы в воде. Сульфаты малорастворимы в воде. Растворимость сульфатов уменьшается в ряду:  $Ag_2SO_4 - Hg_2SO_4 - PbSO_4$ . Карбонаты и сульфиды плохо растворимы в воде. Гидроксиды серебра и ртути (I) не существуют (пе-

реходят в оксиды), гидроксид свинца – амфотерный, растворяется в избытке щелочей. Соли одновалентной ртути неустойчивы, склонны к реакциям диспропорционирования с выделением свободной ртути и соединений ртути (II).

Для катионов II группы характерны реакции: обмена, комплексообразования, окислительно-восстановительные.

Все реакции обнаружения катионов этой группы проводят в пробирках.

## Применение в медицине и фармации солей катионов II аналитической группы

Соединения серебра, ртути и свинца очень ядовиты и вызывают сильные отравления при попадании в организм. Токсичность ионов этих металлов заключается в том, что они разрушают сульфгидрильные группы белков, это приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию белков.

Некоторые соединения этих элементов применяются в качестве препаратов, обладающих бактерицидными или вяжущими свойствами.

Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  входит в состав ляписа, применяемого как наружное антисептическое и прижигающее средство.

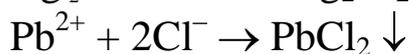
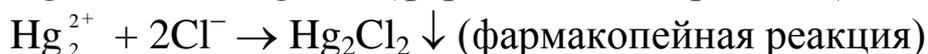
Каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , амидхлорид ртути  $\text{Hg} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$  применяют наружно в мазях.

Ацетат свинца в виде 2%-ного раствора «свинцовая вода» используют в качестве вяжущего средства при воспалительных заболеваниях кожи. Оксид свинца  $\text{PbO}$  входит в состав свинцового пластыря, используемого как противовоспалительное, дезинфицирующее средство.

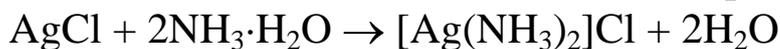
## Аналитические реакции катионов II аналитической группы

### Действие группового реагента

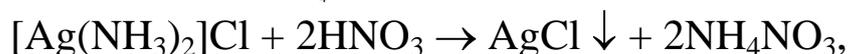
При действии группового реагента – разбавленной соляной кислоты или растворимых хлоридов, на катионы II аналитической группы образуются белые осадки, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Осадок  $\text{AgCl}$  чернеет на свету вследствие разложения и выделения металлического серебра, растворяется в водном растворе  $\text{NH}_3$  с образованием комплексного соединения – хлорида диамминсеребра:



Хлорид диамминсеребра (I) легко разлагается азотной кислотой до хлорида серебра, выпадающего в осадок, так как образуется более прочный комплекс  $\text{NH}_4^+$ :



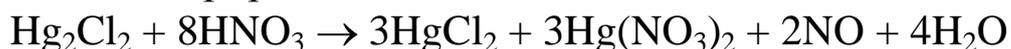
Действие  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  используется в ходе анализа для отделения  $\text{AgCl}$  от  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , а действие  $\text{HNO}_3$  на полученный раствор комплекса – для обнаружения ионов  $\text{Ag}^+$ .

Осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  взаимодействует с раствором аммиака, образуя комплексное соединение ртути (I), которое быстро разлагается, образуя белый осадок моноамминртути (II) и черный осадок металлической ртути:



Эту реакцию обычно используют для обнаружения ртути (I).

Осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  не растворим в разбавленной  $\text{HNO}_3$ , но растворяется в концентрированной кислоте:



Осадок  $\text{PbCl}_2$  слабо растворим в холодной и хорошо растворим в горячей воде. Это свойство используется для отделения  $\text{PbCl}_2$  от  $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в систематическом анализе.

Хлориды серебра и свинца частично растворяются в избытке  $\text{HCl}$  и хлоридах щелочных металлов с образованием комплексных ионов:  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ . Поэтому, при осаждении катионов II группы нельзя сильно повышать концентрацию  $\text{HCl}$ .

**Выполнение опыта.** В три пробирки помещают по 3 капли 2М раствора  $\text{HCl}$ , затем в первую добавляют 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , во вторую 3 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , в третью – 3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Наблюдают выпадение осадков.

В пробирку с осадком  $\text{AgCl}$  добавляют 5-8 капель раствора аммиака, взбалтывают и наблюдают растворение осадка. Затем добавляют несколько капель азотной кислоты и наблюдают выпадение осадка.

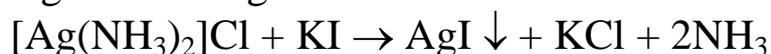
В пробирку с осадком  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  добавляют 3-4 капли раствора аммиака. Наблюдают почернение осадка.

Пробирку с осадком  $\text{PbCl}_2$  нагревают. Наблюдают растворение осадка, который вновь выпадает при охлаждении раствора.

## Аналитические реакции катиона серебра (... $4d^{10}5s^0$ )

### 1. Реакция с иодидом калия – KI

Катионы серебра при взаимодействии с иодид-ионами дают желтый осадок иодида серебра  $\text{AgI}$ , нерастворимый в кислотах и растворе аммиака, поэтому он выделяется из аммиачного раствора хлорида серебра при добавлении иодид-ионов:

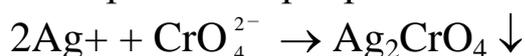


Действие KI на раствор аммиачного комплекса используется для обнаружения ионов  $\text{Ag}^+$ .

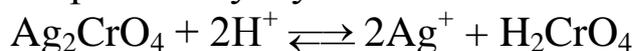
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , добавляют 3 капли раствора KI. Наблюдают образование желтого осадка. Осадок разделите на две части и испытайте на растворимость в водном растворе аммиака и растворе  $\text{HNO}_3$ . Для этого добавьте к осадку по 2-3 капли реактива.

### 2. Реакция с хроматом калия – $\text{K}_2\text{CrO}_4$

Хромат калия образует с ионами серебра кирпично-красный осадок хромата серебра:



Осадок растворяется в азотной кислоте и растворе  $\text{NH}_3$ , но не растворяется в уксусной кислоте:

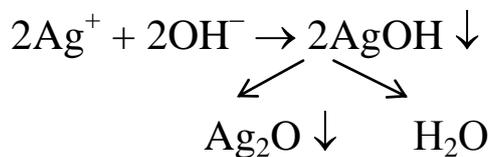


Все ионы, дающие осадки с  $\text{CrO}_4^{2-}$ , мешают проведению данной реакции.

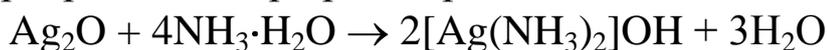
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4 капли раствора  $\text{AgNO}_3$  и добавляют 3 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Наблюдают образование осадка. Проверьте растворимость осадка в концентрированном растворе  $\text{NH}_3$  и в 2М растворе  $\text{HNO}_3$ .

### 3. Реакция с гидроксидами – NaOH, KOH

Щелочи NaOH и KOH осаждают из растворов солей серебра бурый осадок  $\text{Ag}_2\text{O}$ , который образуется при разложении гидроксида серебра:



Осадок  $\text{Ag}_2\text{O}$  образуется и при действии водного раствора  $\text{NH}_3$  на ионы серебра, но быстро растворяется в избытке аммиака:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , добавляют 2 капли 2М раствора NaOH. Наблюдают образование осадка. К полученному осадку прибавьте 2М раствор  $\text{NH}_3$ . Осадок растворяется.

### 4. Реакция с формальдегидом в аммиачной среде (фармакопейная)

В присутствии восстановителя-формальдегида ионы  $\text{Ag}^+$  легко восстанавливаются до металлического серебра:



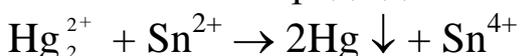
Проведению реакции мешают ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** В хорошо промытую пробирку помещают 8 капель раствора  $\text{AgNO}_3$  и прибавляют по каплям 2М раствор  $\text{NH}_3$  до растворения образующегося осадка, добавляют равный объем формальдегида и нагревают. Наблюдают образование на стенках пробирки блестящего налета металлического серебра, вследствие чего реакция носит название реакции «серебряного зеркала».

## Аналитические реакции катиона $\text{Hg}_2^{2+}$

### 1. Реакция с хлоридом олова (II) $\text{SnCl}_2$

Хлорид олова (II) восстанавливает ионы одновалентной ртути в солянокислой среде до металлической ртути:



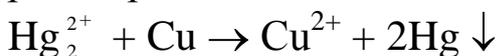
Проведению реакции мешают ионы  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2 капли раствора нитрата ртути (I), добавляют 2 капли раствора хлорида олова (II).

Выделяется белый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , который постепенно темнеет за счет выделения металлической ртути.

## 2. Реакция с металлической медью

Металлическая медь также восстанавливает катионы ртути (I) из растворов ее солей до металлической ртути:

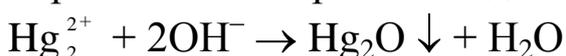


**Выполнение опыта.** Очистить наждачной бумагой или раствором  $\text{HCl}$  медную монету или пластинку. Нанести на нее 1-2 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Через некоторое время раствор смыть водой и поверхность протереть фильтровальной бумагой. Образуется серое пятно амальгамы ( $\text{Hg-Cu}$ ), которое после протирания поверхности становится блестящим.

Проведению реакции мешают ионы  $\text{Hg}^{2+}$ .

## 3. Реакция с гидроксидами – $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$

С гидроксидами  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  соли ртути (I) взаимодействуют с образованием черного осадка оксида ртути (I):



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и прибавляют равный объем 2М раствора  $\text{NaOH}$ . Наблюдают образование черного осадка.

## 4. Реакция с иодидом калия – $\text{KI}$

Иодид калия образует с катионами ртути (I) грязно-зеленый осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , который разлагается с образованием  $\text{HgI}_2$  красно-бурого цвета и металлической ртути:

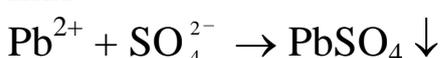


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , добавляют равный объем раствора  $\text{KI}$ . Наблюдают образование зеленого осадка и его последующее потемнение.

## Аналитические реакции катиона свинца (... $5d^{10}6s^26p^0$ )

### 1. Реакция с сульфат-ионами

Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают катионы свинца в виде белого осадка сульфата свинца. Осадок  $\text{PbSO}_4$  растворяется при нагревании в растворах щелочей и ацетате аммония:

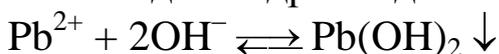




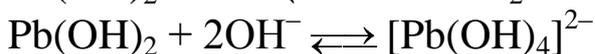
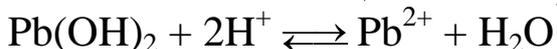
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , добавляют равный объем 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или раствор растворимого сульфата. Наблюдают образование белого осадка. Разделите осадок на две части. К одной добавьте 2М раствор  $\text{NaOH}$ , к другой – 30%-ный раствор  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Осадок в обоих случаях должен раствориться.

## 2. Реакция со щелочами

Растворы  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образуют с ионами свинца белый осадок гидроксида свинца:



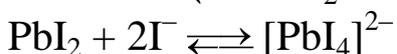
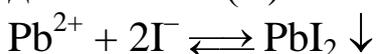
Осадок обладает амфотерными свойствами – растворяется в кислотах и избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , добавляют 2 капли 2М раствора  $\text{NaOH}$ . Наблюдают образование белого осадка. К осадку добавьте несколько капель раствора щелочи. Происходит растворение осадка.

## 3. Реакция с иодид-ионами (реакция «золотого дождя») – фармакопейная

Иодид-ионы образует с катионами свинца кристаллической осадок  $\text{PbI}_2$  желтого цвета, растворимый в горячей воде, уксусной кислоте и избытке реактива, с образованием бесцветного тетраидоплюмбат (II) –иона:

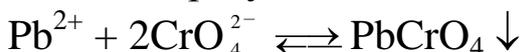


Реакция специфична и используется для обнаружения ионов свинца.

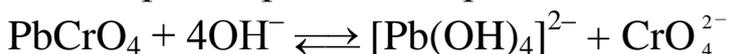
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , прибавляют 5 капель раствора  $\text{KI}$ . Выпадает осадок желтого цвета. Затем прибавляют 8-10 капель воды и столько же 2М раствора уксусной кислоты (до  $\text{pH} = 3-5$ ) и нагревают на водяной бане до растворения осадка. После этого быстро охлаждают пробирку под струей холодной воды и наблюдают выпадение осадка  $\text{PbI}_2$  в виде блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»).

#### 4. Реакция с хромат-ионами

Хромат калия  $K_2CrO_4$  или дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  с ионами свинца образуют желтый осадок хромата свинца:



Реакцию проводят в среде уксусной кислоты, в которой  $PbCrO_4$  в отличие от других хроматов, нерастворим. В щелочной среде осадок растворяется с образованием гидроксокомплекса:



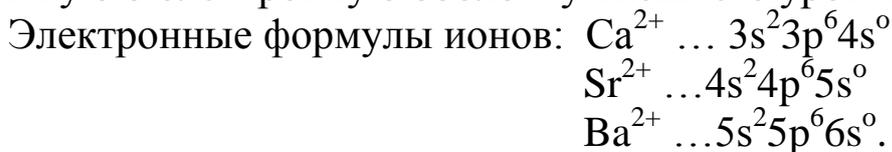
Проведению реакции мешают ионы  $Ba^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и др.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли нитрата свинца, прибавляют 3 капли ацетата натрия и 3 капли хромата или дихромата калия. Наблюдают образование желтого кристаллического осадка. Проверьте его растворимость в  $CH_3COOH$  и  $NaOH$ .

### III аналитическая группа катионов: $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ (сульфатная группа)

#### Характеристика III аналитической группы катионов

Катионы кальция, стронция и бария относятся к катионам  $s^2$ -элементов главной подгруппы II группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Они имеют постоянный заряд +2 и устойчивую 8-электронную оболочку внешнего уровня.



Их радиусы меньше, а потенциалы ионизации больше, чем у катионов I аналитической группы, поэтому они обладают большей поляризующей способностью и образуют большее число малорастворимых соединений.

Катионы III аналитической группы бесцветны, окрашенные соединения образуют с окрашенными анионами, устойчивы к действию восстановителей, комплексообразующие свойства для них малохарактерны.

Гидроксиды катионов III группы являются сильными основаниями.

Таблица 5

### Взаимодействие катионов II аналитической группы с общими реагентами

№ п/п	Реагенты	Катионы		
		Ag <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
1.	2М НСl или хлориды	AgCl белый творожистый осадок, растворим в избытке NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> белый осадок	PbCl <sub>2</sub> белый осадок, растворим в горячей воде
2.	НСl конц.	H[AgCl <sub>2</sub> ] бесцветный раствор	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> белый осадок	H <sub>2</sub> [PbCl <sub>4</sub> ] бесцветный раствор
3.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> белый осадок	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> белый осадок	PbSO <sub>4</sub> белый осадок, растворим в избытке щелочи
4.	NaOH	Ag <sub>2</sub> O бурый осадок, растворим в NH <sub>3</sub>	Hg <sub>2</sub> O ↙ ↘ Hg      HgO черный осадок	Pb(OH) <sub>2</sub> белый осадок, растворим в избытке щелочи
5.	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O избыток	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> бесцветный р-р	Hg + HgNH <sub>2</sub> Cl черный осадок	Pb(OH) <sub>2</sub> белый осадок
6.	KI	AgI желтый осадок	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ↙ ↘ HgI <sub>2</sub> + Hg красный осадок, растворим в избытке KI      черный осадок	PbI <sub>2</sub> золотисто-желтый осадок, растворим в избытке KI
7.	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +CH <sub>3</sub> COONa	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> кирпично-красный осадок, растворим в NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> красный осадок	PbCrO <sub>4</sub> желтый осадок, растворим в щелочи
8.	H <sub>2</sub> S или Na <sub>2</sub> S	Ag <sub>2</sub> S черный осадок	Hg <sub>2</sub> S ↙ ↘ Hg      HgS черный осадок	PbS черный осадок

Групповой реагент на катионы III аналитической группы водный раствор 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или растворимые сульфаты, образующие с катионами этой группы малорастворимые в воде, разбавленных кислотах и щелочах белые осадки.

Хлориды и нитраты кальция, стронция и бария растворимы в воде, не гидролизуются. Фосфаты – малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в минеральных кислотах. Карбонаты III группы в отличие от сульфатов легко растворимы в уксусной кислоте. Это используется в систематическом анализе катионов I-VI аналитических групп.

Для обнаружения этих ионов используют реакции обмена (осаждения), пробы окрашивания пламени.

Способы проведения реакций: пробирочный, микрокристаллоскопический, пирохимический.

### **Применение в медицине и фармации солей катионов III аналитической группы**

Соединения кальция входят в состав многих лекарственных препаратов. Хлорид кальция, глюконат кальция – являются регуляторами обмена кальция, обладают противоаллергическим, кровоостанавливающим действием. Карбонат кальция применяется внутрь как средство адсорбирующее и нейтрализующее кислоты при повышенной кислотности желудочного сока. Сульфат кальция используют для получения гипсовых повязок в травматологии.

Соли стронция токсичны, в медицине не применяются.

Из соединений бария используют только сульфат как рентгеноконтрастное вещество при исследовании желудочно-кишечного тракта. Все растворимые соли бария являются сильными ядами.

### **Аналитические реакции катионов III аналитической группы**

#### **Действие группового реагента – $\text{H}_2\text{SO}_4$**

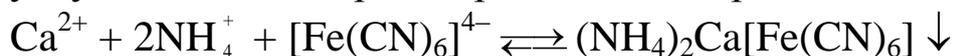
Ион  $\text{SO}_4^{2-}$  с катионами III группы образует белые кристаллические осадки. Растворимость сульфатов растет в ряду  $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{SrSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$ . Сульфат кальция не полностью осаждается групповым реагентом и частично остается в растворе. Для достижения полноты осаждения  $\text{CaSO}_4$  в водный раствор добавляют этанол, т.к. в его присутствии растворимость  $\text{CaSO}_4$  уменьшается:



разования белого кристаллического осадка. Проверить полученный осадок на растворимость в HCl и CH<sub>3</sub>COOH.

### 3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Ионы кальция при нагревании в присутствии солей аммония с гексацианоферратом (II) калия образуют белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) аммония-кальция, нерастворимый в уксусной кислоте, растворимый в минеральных кислотах:



Проведению реакции мешает ион Ba<sup>2+</sup>.

Реакцию используют для дробного открытия иона Ca<sup>2+</sup> после отделения иона Ba<sup>2+</sup>.

**Выполнение опыта.** К 1-2 каплям раствора соли кальция прибавляют 2-3 капли аммонийного буфера, нагревают и осаждают равным объемом насыщенного раствора гексацианоферрата(III) калия.

### 4. Окрашивание пламени (фармакопейная)

Летучие соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.

## Аналитические реакции катиона стронция Sr<sup>2+</sup> (...4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>0</sup>)

#### 1. Реакция с «гипсовой водой»

При добавлении «гипсовой воды» (насыщенный раствор сульфата кальция) осадок образуется только при нагревании, а на холоду – при длительном стоянии:  $\text{Sr}^{2+} + \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{SrSO}_4 \downarrow + \text{Ca}^{2+}$

Реакция возможна, т.к. K<sub>s</sub>(SrSO<sub>4</sub>) = 3,2·10<sup>-7</sup> меньше K<sub>s</sub>(CaSO<sub>4</sub>) = 2,5·10<sup>-5</sup>.

Определению мешают ионы Ba<sup>2+</sup>.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4 капли раствора соли стронция, добавляют 5-6 капель «гипсовой воды». Нагревают на водяной бане и оставляют стоять 10-15 мин. Появляется белый микрокристаллический осадок.

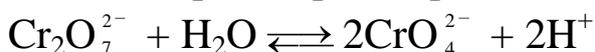
#### 2. Окрашивание пламени

Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет.

## Аналитические реакции катиона бария $Ba^{2+}$ (... $5s^25p^66s^0$ )

### 1. Реакция с дихромат-ионами

В водном растворе дихромата калия существует равновесие:



В присутствии иона бария выпадает осадок желтого цвета  $BaCrO_4$ , т.к.  $K_s(BaCrO_4) < K_s(BaCr_2O_7)$ . Осадок  $BaCrO_4$  растворим в сильных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте, поэтому для связывания выделяющихся ионов водорода добавляют ацетат натрия:



Реакцию применяют для обнаружения ионов бария (ионы кальция и стронция не мешают, т.к. их хроматы растворимы в уксусной кислоте) и отделения его от этих ионов при анализе III аналитической группы, а также от катионов других групп в ходе систематического анализа (мешает  $Pb^{2+}$ ). Реакция дробная.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора хлорида бария, добавляют 5 капель раствора дихромата калия и 4-5 капель раствора ацетата натрия. Наблюдается выпадение желтого кристаллического осадка.

### 2. Окрашивание пламени (фармакопейная)

Летучие соли бария окрашивают пламя в желто-зеленый цвет.

## Контрольные вопросы

1. Какие катионы II и III аналитических групп не полностью осаждаются групповыми реагентами и частично остаются в растворе?
2. Одинакова ли растворимость в воде осадков хлоридов катионов II аналитической группы? Хлорид какого катиона растворяется в горячей воде?
3. Какие катионы II группы образуют комплексные соединения? Напишите их формулы и дайте названия.
4. Какая из солей растворяется при обработке концентрированным раствором аммиака осадка, состоящего из  $AgCl$ ,  $AgBr$  и  $AgI$ ? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.
5. Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида ртути (I) с раствором аммиака.
6. Напишите уравнения аналитических реакций обнаружения иона  $Pb^{2+}$ . Какая реакция называется реакцией «золотого дождя»?

Таблица 6

### Взаимодействие катионов III аналитической группы с общими реагентами

№ п/п	Реагенты	Катионы			Примечание
		Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	
1.	1М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или сульфаты	CaSO <sub>4</sub> белый кристаллический осадок, растворим в (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub> белый кристаллический осадок, растворим в конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub> белый кристаллический осадок, растворим в конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Групповой реагент. Осаждение ведут в присутствии этанола для полноты осаждения CaSO <sub>4</sub>
2.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] бесцветный раствор	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	Реагент для отделения Ca <sup>2+</sup> от Sr <sup>2+</sup> и Ba <sup>2+</sup>
3.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	
		белые осадки, растворимы в минеральных кислотах и разбавленной уксусной кислоте			
4.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> белые осадки, не растворим в CH <sub>3</sub> COOH	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> частично растворим в CH <sub>3</sub> COOH	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> растворим в CH <sub>3</sub> COOH при нагревании	
5.	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CH <sub>3</sub> COONa	–	–	BaCrO <sub>4</sub> желтый осадок, растворим в HCl и HNO <sub>3</sub>	
6.	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] + NH <sub>4</sub> Cl	Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] белый осадок, растворим в HCl и HNO <sub>3</sub>	–	BaK <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] белый осадок растворим в HCl и HNO <sub>3</sub>	
7.	Гипсовая вода – насыщ. раствор CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	–	SrSO <sub>4</sub> белый осадок	BaSO <sub>4</sub> белый осадок	
8.	Окрашивание пламени	красно-кирпичное	карминово-красное	желто-зеленое	

7. Напишите уравнения реакций обнаружения катиона  $\text{Ca}^{2+}$ . Укажите свойства образующихся осадков.
8. Напишите уравнения реакций обнаружения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в виде хроматов. Для чего при выполнении этих реакций в раствор добавляют ацетат натрия?
9. С помощью какого реагента можно разделить в растворе ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ?
10. Напишите уравнения реакций растворения:
  - а) хромата свинца в гидроксиде натрия;
  - б) сульфата кальция в сульфате аммония;
  - в) сульфата свинца в гидроксиде натрия и ацетате натрия.
11. В какой цвет окрашивают пламя летучие соли катионов III аналитической группы?

### **Занятие 3**

**Тема: Применение закона действующих масс (ЗДМ) к гетерогенным равновесиям, их роль в аналитической химии.**

#### **Анализ смеси катионов I-III аналитических групп**

- Цель занятия:*
1. Систематизировать знания ЗДМ для объяснения гетерогенных равновесий в растворах малорастворимых электролитов.
  2. Научиться проводить расчеты растворимости малорастворимых электролитов в присутствии одноименных ионов и посторонних электролитов.
  3. Научиться проводить систематический анализ смеси катионов I-III аналитических групп.
  4. Закрепить знания по составлению уравнений реакций катионов I-III аналитических групп.

**☞ На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Качественный анализ катионов II и III аналитических групп».**

#### *Вопросы для самоподготовки*

1. Равновесия в гетерогенных системах, состоящих из раствора и осадка малорастворимого электролита.

2. Термодинамическая и концентрационная константа растворимости. Связь между ними.
3. Условие образования осадка малорастворимого электролита.
4. Растворимость малорастворимого электролита. Способы выражения растворимости.
5. Как влияет введение одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита?
6. Как влияет посторонний электролит на растворимость малорастворимого электролита? Сущность «солевого эффекта».
7. Условия и факторы, влияющие на растворение малорастворимых электролитов.
8. Связь между растворимостью и константой растворимости малорастворимого электролита.
9. Что такое дробное осаждение?
10. Приведите уравнения специфических реакций обнаружения катионов I-III аналитических групп.
11. Напишите уравнения микрокристаллоскопических реакций катионов I-III аналитических групп.
12. Перечислите основные этапы хода анализа смеси катионов I-III аналитических групп.
13. Какая соль свинца выделяется в осадок при добавлении к раствору, содержащему катион свинца, смеси разбавленных хлороводородной и серной кислот? Для ответа используйте табличные значения констант растворимости  $PbCl_2$  и  $PbSO_4$ .
14. Как удаляют свинец: а) из осадка хлоридов II аналитической группы; б) из осадка сульфатов III аналитической группы?
15. Почему необходимо удалить свинец, приступая к анализу осадка хлоридов катионов II группы и сульфатов катионов III группы?
16. Почему в ходе систематического анализа смеси катионов I-III аналитических групп проводят перевод осадка сульфатов катионов III аналитической группы в карбонаты?
17. Какой из сульфатов III аналитической группы катионов труднее всего переводится в карбонаты? Для ответа используйте табличные значения констант растворимости сульфатов и карбонатов.
18. Почему анализ смеси катионов I-III аналитических групп начинают с обнаружения и отделения катионов бария?
19. Как открывают кальций и стронций при совместном присутствии?

20. Почему ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  при анализе смеси катионов I-III групп лучше открывать из исходного раствора после отделения катионов II и III групп в виде карбонатов?

**Упражнения и задачи для самостоятельного решения**

1. Покажите связь между растворимостью и константой растворимости на следующих примерах:  $\text{AgCl}$ ;  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .
2. Пользуясь табличными значениями констант растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , решите вопрос о том, в виде какого соединения следует осадить ион кальция, чтобы его концентрация в растворе была минимальна.
3. Рассчитайте ионную силу  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup> раствора сульфата калия. (Ответ:  $0,15$ ).
4. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего в  $1$  дм<sup>3</sup>  $0,010$  моль нитрата бария и  $0,10$  моль хлорида натрия. (Ответ:  $0,13$ ).
5. Чему равны активности ионов кальция и нитрат-ионов в растворе нитрата кальция с молярной концентрацией  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>? (Ответ:  $0,042$ ;  $0,162$ ).

**Пример билета тестового контроля:**

1. Раствор  $2\text{M}$   $\text{HCl}$  является групповым реагентом на катионы:  
1)  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$       2)  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$       3)  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$
2. Требования к групповому реагенту: а) практически полное осаждение ионов; б) отсутствие влияния избытка его на последующее обнаружение ионов; в) растворимость полученного осадка в кислотах и щелочах; г) специфичность.  
1) а, г                      2) а, б                      3) в, г                      4) а, б, в, г
3. Проведение реакции  $\text{Ba}^{2+}$  с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  требует соблюдение условий: а) нагревание; б) охлаждение; в) свежеприготовленный реагент; г) введение  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; д) потирание стеклянной палочкой.  
1) а, б                      2) в                      3) г                      4) в, д  
Приведите уравнение реакции.
4. Специфическим реагентом на катион  $\text{Ag}^+$  является: а)  $\text{HCOH}$ ; б)  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; г)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
1) а, б                      2) а, б, в                      3) б, в, г
5. При совместном присутствии в растворе ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  можно разделить с помощью реагентов: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ разб.; б) избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; г)  $\text{HCl}$ разб.  
1) а, б                      2) б, в                      3) а, г

## Анализ смеси катионов I-III аналитических групп

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трех групп, может быть с осадком и без осадка.

### Систематический анализ раствора без осадка

#### 1. Выделение катионов II аналитической группы

К части исследуемого раствора (2-3 см<sup>3</sup>) прибавляют по каплям 2М раствор хлороводородной кислоты до полного выделения осадка.

Проверка полноты осаждения катионов: раствор с осадком сначала центрифугируют, а затем к прозрачному раствору над осадком добавляют каплю раствора HCl. Отсутствие мути доказывает полноту осаждения. В противном случае операцию повторяют до отрицательного эффекта.

Осадок, состоящий из AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и PbCl<sub>2</sub>, отделяют от раствора центрифугированием и промывают 2М раствором HCl. Для этого к осадку добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора кислоты, встряхивают содержимое пробирки, после чего отделяют осадок центрифугированием.

Осадок и раствор, в котором остаются катионы I, III групп и частично ионы свинца, сохраняют для анализа.

#### 2. Анализ осадка хлоридов II группы

##### *Отделение и обнаружение свинца*

Осадок обрабатывают 5 каплями дистиллированной воды и нагревают на водяной бане. PbCl<sub>2</sub> переходит в раствор.

Горячий раствор отделяют от осадка центрифугированием и в отдельных порциях центрифугата обнаруживают свинец: а) реакцией с K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и б) реакцией с KI.

В случае положительного результата осадок повторно при нагревании обрабатывают дистиллированной водой до полного удаления PbCl<sub>2</sub> из осадка (проба с K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

##### *Отделение и обнаружение серебра*

К оставшемуся после отделения PbCl<sub>2</sub> осадку прибавляют 5-7 капель конц. раствора NH<sub>3</sub>, перемешивают и слегка нагревают на водяной бане. Отделяют осадок от раствора центрифугированием.

В растворе открывают ион серебра характерными реакциями: а) реакцией с конц. HNO<sub>3</sub> или б) реакцией с KI.

##### *Обнаружение иона ртути (I)*

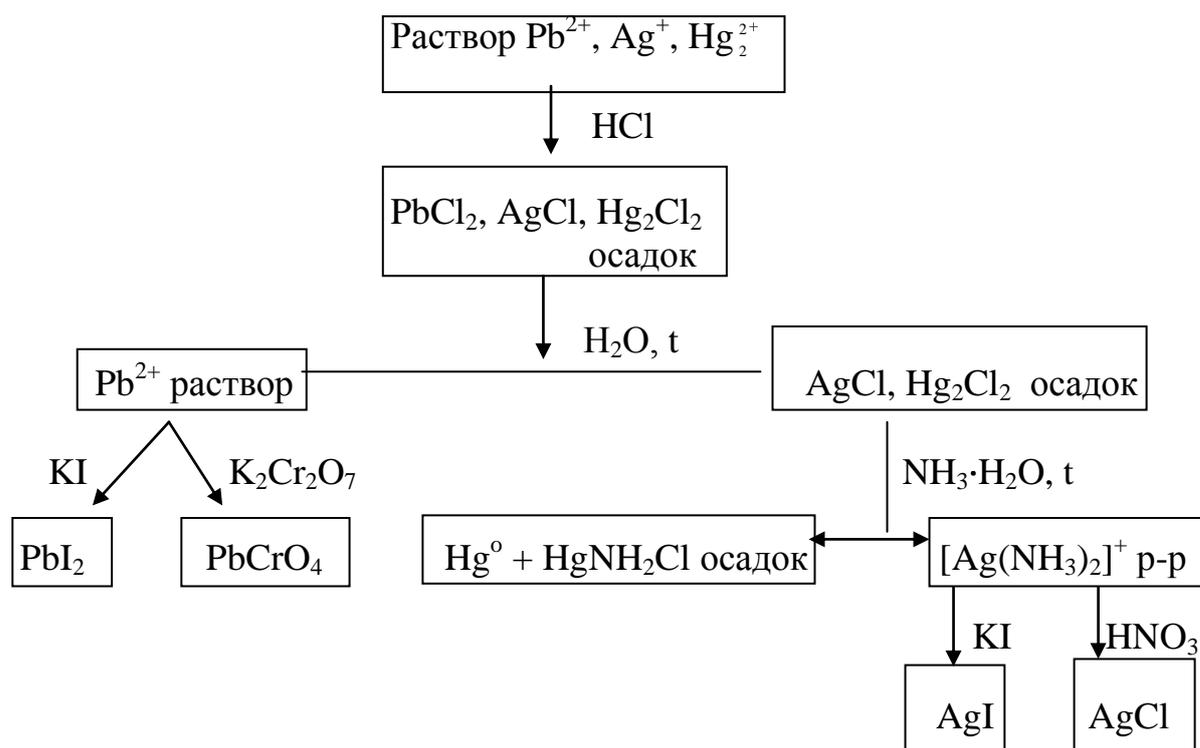
Если при обработке осадка хлоридов концентрированным раствором NH<sub>3</sub> осадок чернеет, то это свидетельствует о наличии Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

### 3. Выделение катионов III аналитической группы

К центрифугату, оставшемуся после выделения хлоридов II аналитической группы, добавляют по каплям 1М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии этанола до полного выделения осадка сульфатов III группы (проба с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Осадок, состоящий из  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ , отделяют от раствора центрифугированием и подвергают анализу.

#### Схема анализа смеси катионов II аналитической группы



### 4. Анализ осадка сульфатов III группы

#### Отделение сульфата свинца

Осадок сульфатов обрабатывают 2-3 раза 5 каплями 30%-ного раствора ацетата аммония при нагревании на водяной бане до полного удаления сульфата свинца (проба с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). После центрифугирования раствор, содержащий ион  $\text{Pb}^{2+}$ , отбрасывают.

#### Переведение сульфатов III группы в карбонаты

Сульфаты III группы практически не растворимы в кислотах и щелочах, поэтому их переводят в карбонаты, растворимые в кислотах.

Для этого к оставшемуся после отделения свинца осадку сульфатов катионов III группы прибавляют 10-15 капель насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и нагревают на водяной бане в течение 5-7 ми-

нут. Осадок отделяют центрифугированием, центрифугат отбрасывают. Обработку осадка раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  повторяют несколько раз, после чего промывают образующийся осадок дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион  $\text{SO}_4^{2-}$  (проба с  $\text{BaCl}_2$ ).

Осадок, содержащий  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ , растворяют в 10-12 каплях 2М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при нагревании. Образующийся раствор подвергают анализу.

#### ***Открытие и отделение иона бария***

В полученном растворе ион бария обнаруживают  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Если  $\text{Ba}^{2+}$  обнаружен, то прибавляют ко всему раствору 8-10 капель раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , после чего по каплям раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до появления оранжево-желтой окраски, которая свидетельствует о полноте осаждения бария. Затем реакцию смесь нагревают 1-2 минуты на водяной бане, осадок  $\text{BaCrO}_4$  отделяют центрифугированием. Удаление  $\text{Ba}^{2+}$  необходимо из-за его мешающего действия при обнаружении  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### ***Отделение ионов кальция и стронция от дихроматов***

Для удаления избытка дихромата калия к центрифугату добавляют твердый  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции (окраска раствора переходит из желто-оранжевой в желтую). Содержимое пробирки нагревают 2-3 минуты на водяной бане, после чего выпавший осадок  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  отделяют центрифугированием, промывают водой и растворяют в нескольких каплях 2М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Полученный раствор исследуют на присутствие ионов стронция и кальция.

#### ***Открытие ионов стронция и кальция***

В отдельных порциях полученного раствора открывают ион стронция реакцией с «гипсовой водой».

В отсутствие ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионы  $\text{Ca}^{2+}$  открывают реакцией с  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии солей аммония. При наличии ионов  $\text{Sr}^{2+}$  кальций открывают только реакцией с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , либо предварительно удаляют ион  $\text{Sr}^{2+}$  с помощью  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а в растворе определяют ион  $\text{Ca}^{2+}$  вышеперечисленными реакциями.

### **5. Обнаружение катионов I аналитической группы**

#### ***Обнаружение ионов аммония***

Катионы аммония можно открывать в отдельных пробах испытуемого раствора с избытком  $\text{NaOH}$ .

### **Обнаружение ионов калия и натрия**

Ионы калия и натрия открывают в отдельных пробах первоначального раствора после отделения в виде карбонатов катионов II и III групп.

При открытии ионов калия к исследуемому раствору прибавляют раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , отделяют выделившийся осадок центрифугированием. В центрифугате после подкисления уксусной кислотой открывают ион калия (см. схему анализа катионов I группы).

При открытии иона натрия к исходному раствору прибавляют карбонат калия, отделяют выделившийся осадок центрифугированием и в центрифугате после подкисления уксусной кислотой определяют катион натрия.

## **Систематический анализ раствора с осадком**

### **1. Полное выделение осадка**

Отбирают 2-3 см<sup>3</sup> исследуемой смеси, содержащей осадок, и последовательно по каплям прибавляют хлороводородную и серную кислоты, добиваясь полного осаждения катионов II и III аналитических групп в виде хлоридов и сульфатов. Осадок отделяют от раствора. В растворе содержатся катионы I группы и часть ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , а в осадке – хлориды катионов II группы, сульфаты III группы и сульфат свинца.

### **2. Анализ осадка**

Анализ осадка осуществляют следующим образом:

а) отделяют и обнаруживают катион  $\text{Pb}^{2+}$ ;

б) отделяют и обнаруживают катион  $\text{Ag}^+$ ;

в) обнаруживают и отделяют катион  $\text{Hg}_2^{2+}$ , для этого осадок неоднократно обрабатывают концентрированной азотной кислотой, оставшийся белый осадок сульфатов катионов III группы отделяют, промывают водой и подвергают дальнейшему анализу;

г) анализируют осадок сульфатов III группы с учетом того, что свинец отсутствует в осадке.

### **3. Анализ раствора**

Катионы I группы обнаруживают в отдельных порциях исходного раствора.

♩ На занятии № 4 проводится контрольная работа № 1 по теме «Теоретические основы качественного химического анализа катионов. Анализ катионов I-III аналитических групп»

### Содержание контрольной работы.

1. Теоретические основы качественного химического анализа.

1.1. Основные понятия.

Аналитические реакции. Пробирочные, капельные, микрокристаллоскопические реакции, реакции окрашивания пламени. Специфические, селективные, групповые реакции и реагенты. Макро-, полумикро-, микроанализ.

Чувствительность аналитических реакций, способы ее выражения, предельная концентрация, предельное разбавление, минимальный объем.

Дробный и систематический анализ. Принципы аналитической классификации катионов. Понятие о сероводородном, аммиачно-фосфатном и кислотном-основном методах анализа.

1.2. Основные положения теории растворов сильных электролитов.

Единицы концентрации растворов: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, массовая концентрация. Связь между ними.

Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора, связь между ними. Формула Дебая-Хюккеля. Влияние различных факторов на ионную силу раствора.

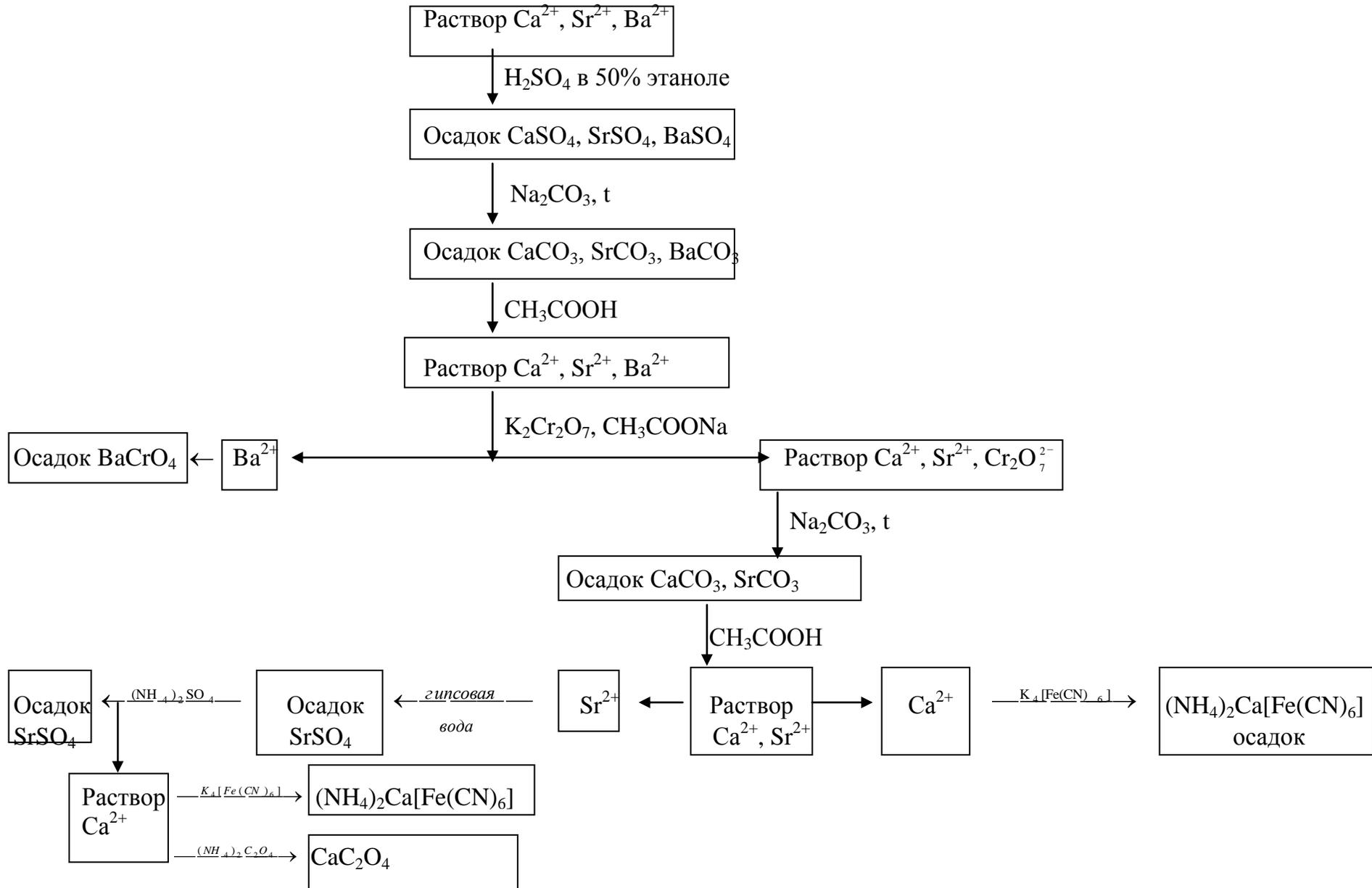
1.3. Применение ЗДМ к гетерогенному равновесию.

Равновесие между осадком малорастворимого электролита и его насыщенным раствором. Константа растворимости и произведение активностей ионов.

Смещение равновесия между осадком и насыщенным раствором электролита. Условия образования и растворения осадков. Перевод одних малорастворимых соединений в другие. Дробное осаждение.

Растворимость осадка ( $\text{моль/дм}^3$  и  $\text{г/дм}^3$ ). Влияние одноименных ионов на растворимость осадка. Солевой эффект.

### Схема анализа смеси катионов III аналитической группы



2. Классификация катионов на аналитические группы по кислотно-основному методу. I, II, III аналитические группы: групповые реагенты, состав, общая химико-аналитическая характеристика. Аналитические реакции катионов I-III аналитических групп. Систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп.
3. Типовые расчетные задачи.
  - 3.1. Расчет характеристик чувствительности аналитических реакций.
  - 3.2. Расчет ионной силы и активности ионов.
  - 3.3. Расчет константы растворимости по растворимости.
  - 3.4. Расчет растворимости малорастворимых электролитов: в воде; в присутствии одноименного иона; в присутствии постороннего электролита.

**Пример билета контрольной работы:**

1. Концентрационная и термодинамическая константы равновесия, связь между ними и зависимость от различных факторов.
2. Характерные реакции и ход анализа смеси катионов  $K^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ .
3. Вычислить активные концентрации ионов  $SO_4^{2-}$  и  $Fe^{3+}$  в  $0,001$  моль/дм<sup>3</sup> растворе сульфата железа(III).
4. Смешали равные объемы растворов нитрата серебра и хромата калия с молярными концентрациями по  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>. Образуется ли осадок хромата серебра?

## Занятие 4

### Тема: Аналитические реакции катионов IV аналитической группы

**Цель занятия:** 1. Закрепить знания по строению и химическим свойствам катионов IV аналитической группы.  
2. Научиться выполнять аналитические реакции катионов IV аналитической группы.

☞ **На занятии проводится письменная контрольная работа № 1 по теме: «Теоретические основы качественного химического анализа катионов. Анализ катионов I-III аналитических групп».**

#### *Вопросы для самоподготовки*

1. Дайте общую характеристику катионов IV аналитической группы.
2. Охарактеризуйте основные химические свойства соединений катионов IV аналитической группы: амфотерность, способность к гидролизу, окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию.
3. Какой реагент является групповым на катионы IV аналитической группы? Какие вещества образуются при его действии на катионы данной группы?
4. В чем растворяются гидроксиды IV группы? Напишите соответствующие уравнения реакций.
5. Какие ионы IV группы проявляют окислительно-восстановительные свойства?
6. Напишите формулы комплексных анионов, которые образуются при действии концентрированной соляной кислоты на соединения Sn(II), Sn(IV), As(III), As(V).
7. Для обнаружения какого иона IV группы используют органический реагент ализарин? Приведите формулу образующегося соединения и укажите его окраску.
8. Для обнаружения какого иона IV группы используют органический реагент дитизон? Приведите формулу образующегося соединения и укажите его окраску.
9. Какие соединения катионов IV аналитической группы находят применение в медицине и фармации?

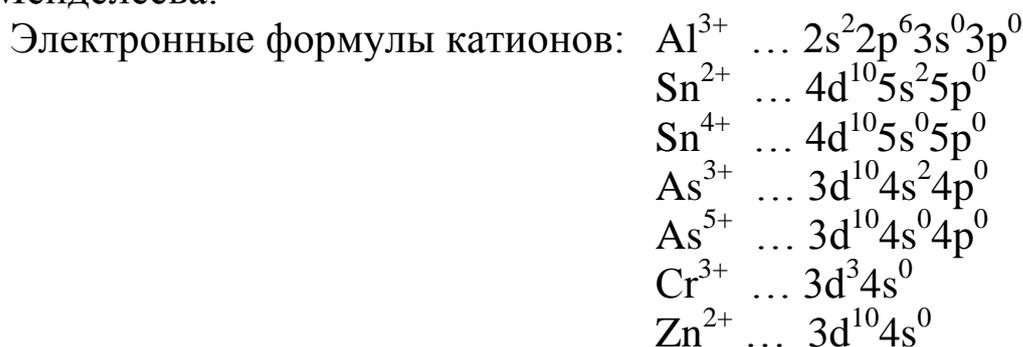
### Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Напишите уравнения диссоциации амфотерных гидроксидов алюминия, цинка, хрома(III), олова (II и IV).
2. Укажите цвет хромат- и дихромат-ионов и напишите уравнения реакций их взаимного перехода.
3. Напишите в молекулярном и сокращенном ионном виде уравнения следующих реакций:
  - а)  $\text{AlCl}_3 \xrightarrow{+\text{NaOH} \text{ недостаток}} \dots \xrightarrow{+\text{NaOH} \text{ избыток}} \dots$ ;
  - б)  $\text{Zn(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ;
  - в)  $\text{Cr(NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ;
  - г)  $\text{Zn(NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ .Укажите аналитические признаки данных реакций.
4. Закончите и уравняйте ионно-электронным методом уравнения следующих реакций:
  - а)  $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$ ;
  - б)  $\text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_4] + \text{Bi(NO}_3)_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Bi} + \dots$ ;
  - в)  $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$ .
5. Вычислите массу хромата бария в  $200 \text{ см}^3$  насыщенного раствора, если константа растворимости этой соли равна  $1,2 \cdot 10^{-10}$ .  
(Ответ:  $5,5 \cdot 10^{-4}$  г).
6. Вычислите константу растворимости фосфата серебра, если в  $100 \text{ см}^3$  его насыщенного раствора содержится  $2,0 \cdot 10^{-4}$  г соли.  
(Ответ:  $1,4 \cdot 10^{-20}$ ).
7. Смешали равные объемы растворов нитрата серебра и хромата калия с молярными концентрациями по  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>. Образуется ли осадок хромата серебра, если его константа растворимости равна  $1,1 \cdot 10^{-12}$ ? (Ответ: осадок образуется).
8. Как изменится растворимость хромата серебра, если к  $200 \text{ см}^3$  его насыщенного раствора прибавить  $0,388$  г хромата калия?  
(Ответ: уменьшится в 12,5 раз).
9. Как изменится молярная растворимость оксалата кальция, если в его насыщенный раствор добавить хлорид калия до концентрации  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>? (Ответ: увеличится в 2,3 раза).

## IV аналитическая группа катионов: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ (амфолитная)

### Характеристика IV аналитической группы катионов

IV аналитическую группу образуют катионы p- и d-элементов. Алюминий, мышьяк и олово – p-элементы, находятся в главных подгруппах III, IV, V групп; цинк и хром – d-элементы находятся в побочных подгруппах II и VI групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева.



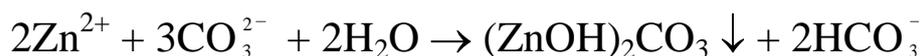
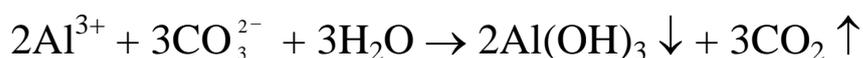
Групповым реагентом на катионы IV группы является гидроксид натрия или гидроксид калия (в избытке). Образующиеся гидроксиды – амфотерные малорастворимые соединения (кроме мышьяка), легко растворимые в растворах щелочей и сильных минеральных кислот. При растворении в щелочах образуются гидроксокомплексы состава:  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

В растворе аммиака гидроксиды катионов IV группы не растворяются, кроме гидроксида цинка, который при растворении образует комплекс состава  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

В концентрированных растворах соляной кислоты существуют комплексные анионы:  $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{AsCl}_4]^-$ ,  $[\text{AsCl}_6]^-$ .

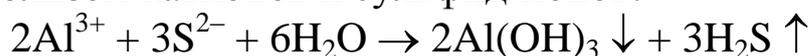
Нитраты, хлориды, сульфаты алюминия, хрома и цинка растворимы в воде и гидролизуются по катиону ( $\text{pH} < 7$ ). Соли олова сильно гидролизуются в водных растворах, поэтому их растворы подкисляют соляной или азотной кислотой. Водные растворы всех катионов бесцветны, кроме хрома(III). Катион хрома имеет недостроенный d-подуровень, растворы его солей окрашены в сине-фиолетовый цвет.

Растворимые карбонаты  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  осаждают катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в виде соответствующих гидроксидов, катионы  $\text{Zn}^{2+}$  – в виде основных солей,  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{As}^{5+}$  осадка не образуют:



Такое действие карбонатов объясняется совместным гидролизом катионов IV группы и карбонат-иона.

Ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  образуют с раствором сульфида натрия или сульфида аммония гидроксиды, что также обусловлено совместным гидролизом катионов и сульфид-ионов:



Катионы алюминия и цинка в растворах имеют постоянные степени окисления, остальные катионы – переменные, и в зависимости от степени окисления, проявляют свойства окислителей и восстановителей.

Для катионов IV аналитической группы характерны реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Для обнаружения катионов этой группы используют различные способы выполнения реакций: пробирочный, микрокристаллоскопический, экстракционный, хроматографический, пирохимический.

### **Применение в медицине и фармации соединений катионов IV аналитической группы**

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

Сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяют как антисептическое средство в виде глазных капель.

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  входит в состав мазей, паст, используемых для лечения кожных заболеваний.

Гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  входит в состав препарата «алмагель», применяемого при заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

Алюмокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в виде раствора (жидкость Бурова) применяют наружно, как антисептическое средство, в виде карандашей – как кровоостанавливающее средство.

Гидроарсенат натрия  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , арсенит калия  $\text{KAsO}_2$  и оксид мышьяка(III)  $\text{As}_2\text{O}_3$  применяют при малокровии, истощении как общеукрепляющее средство, стимулирующее кроветворение. Оксид мышьяка(III) используют также в зубоврачебной практике, как некротизирующее средство. Все препараты мышьяка ядовиты.

# Аналитические реакции катионов IV аналитической группы

## Действие группового реагента

При действии группового реагента – раствора гидроксида натрия или гидроксида калия (в избытке), образуются аморфные осадки гидроксидов, которые растворяются в избытке реагента с образованием гидроксокомплексов.

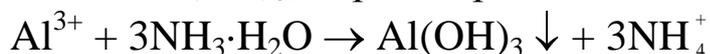
*Выполнение опыта.* В четыре пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ . Добавляют в каждую пробирку 1-2 капли 2М раствора NaOH. Наблюдают образование осадков. Отметьте цвет осадков. Напишите уравнения реакций и уравнения диссоциации гидроксидов.

Разделите полученные осадки на две части и испытайте на растворимость в щелочи и соляной кислоте. Напишите уравнения соответствующих реакций.

## Аналитические реакции катиона алюминия $Al^{3+}$ (... $2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$ )

### 1. Реакция с раствором аммиака – $NH_3 \cdot H_2O$

Раствор аммиака осаждает катион  $Al^{3+}$  в виде белого аморфного осадка  $Al(OH)_3$ , нерастворимого в избытке реактива:

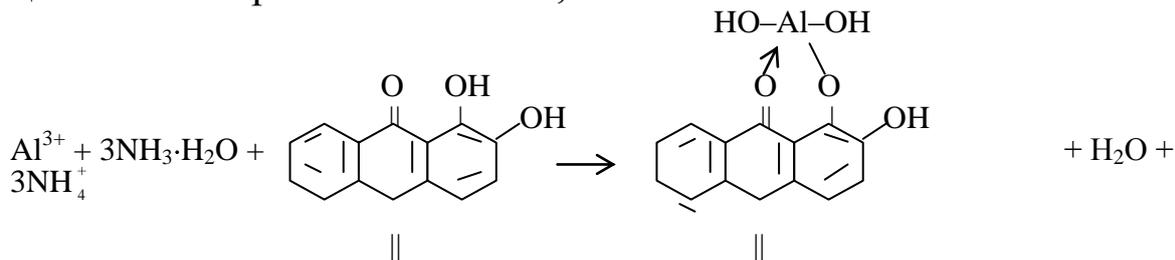


Реакцию используют для отделения и обнаружения  $Al^{3+}$  в присутствии  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и других катионов.

*Выполнение опыта.* В пробирку помещают 3 капли раствора соли  $Al^{3+}$ , добавляют 3 капли 2 М раствора аммиака, перемешивают, к полученному осадку снова добавляют 6 капель раствора аммиака.

### 2. Реакция с ализарином – 1,2-диоксиантрахиноном

Ализарин в аммиачной среде с катионами алюминия образует малорастворимое внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета – ализаринат алюминия, называемое алюминиевым лаком:



Реакция дробная. Проведению реакции мешают катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , которые также образуют окрашенные лаки с ализарином. Их связывают (маскируют) в малорастворимые соединения действием  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

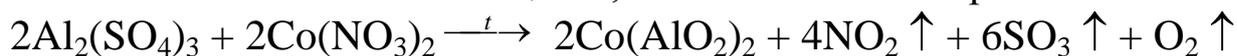
Реакцию проводят капельным методом.

**Выполнение опыта.** На полоску фильтровальной бумаги наносят при помощи капилляра 1-2 капли раствора соли алюминия. Затем держат бумагу 1-2 мин. над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Катион  $\text{Al}^{3+}$  осаждается в виде гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . На полученное влажное пятно капилляром наносят каплю спиртового раствора ализарина и снова держат над парами аммиака. Пятно окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Бумагу подсушивают над пламенем спиртовки. Пятно окрашивается в розово-красный цвет.

Если в анализируемом растворе присутствуют катионы, мешающие определению алюминия, то опыт проводят следующим образом. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , а затем в центр пятна вносят каплю исследуемого на катион  $\text{Al}^{3+}$  раствора. При этом все мешающие алюминию катионы прореагируют с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , образуя осадок. На осадок наносят 1-2 капли воды. Ионы  $\text{Al}^{3+}$  не взаимодействуют с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , поэтому диффундируют вместе с водой на периферию пятна, где и могут быть открыты при помощи ализарина. Для этого пятно обрабатывают парами аммиака, чтобы образовался  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , обводят пятно по периферии капилляром с раствором ализарина и снова держат над парами аммиака. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет. Бумагу подсушивают над пламенем спиртовки. Наблюдают розовое кольцо на желтом фоне.

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

Нитрат кобальта при прокаливании с солями алюминия образует алюминат кобальта синего цвета, называемый «тенаровой синью»:



Реакция специфична.

Реакцию проводят пирохимическим способом на фильтровальной бумаге, после сжигания которой образуется пепел синего цвета.

Проведению реакции мешают катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

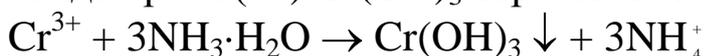
**Выполнение опыта.** На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора соли алюминия и каплю разбавленной азотной кислоты.

Бумагу подсушивают над пламенем спиртовки. Добавляют каплю 0,05 М раствора нитрата кобальта и сжигают. Наблюдают окрашивание пепла в темно-синий цвет.

### **Аналитические реакции катиона хрома $\text{Cr}^{3+}$ ( ... $3d^34s^0$ )**

#### **1. Реакция с раствором аммиака - $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Водный раствор аммиака образует с катионами  $\text{Cr}^{3+}$  осадок гидроксида хрома(III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  серо-зеленого цвета:



Осадок не растворяется в избытке реактива.

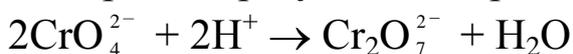
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли хрома(III), добавляют 3 капли 2М раствора аммиака. К полученному осадку снова добавляют 6 капель раствора аммиака.

#### **2. Реакция окисления $\text{Cr}^{3+}$ до $\text{CrO}_4^{2-}$ в щелочной среде**

Одной из важнейших реакций окисления в щелочной среде является взаимодействие  $\text{Cr}^{3+}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При действии пероксида водорода в щелочной среде ионы  $\text{Cr}^{3+}$  окисляются до хромат-ионов, окрашенных в желтый цвет:



При действии на хромат-ионы пероксидом водорода в сернокислой среде образуется надхромовая кислота –  $\text{H}_2\text{CrO}_6$



Надхромовая кислота неустойчива в водных растворах. Ее устойчивость повышается в среде органических растворителей.

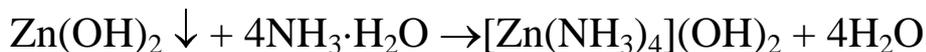
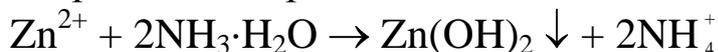
Реакция дробная, специфическая, ее можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора соли хрома(III), добавляют избыток 2М раствора  $\text{NaOH}$  до растворения выпадающего осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , а затем 3-5 капель 6%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Смесь нагревают на водяной бане до появления желтой окраски. К охлажденному раствору добавляют 3-5 капель 6%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 капель смеси амилового спирта с диметиловым эфиром (для устойчивости надхромовой кислоты) и 5 капель 1М раствора серной кислоты. Раствор встряхивают, органический слой окрашивается в синий цвет.

### **Аналитические реакции катиона цинка $\text{Zn}^{2+}$ ( ... $3d^{10}4s^0$ )**

### 1. Реакция с раствором аммиака - $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Водный раствор аммиака образует с катионами  $\text{Zn}^{2+}$  белый осадок гидроксида цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , растворяющийся в избытке реагента с образованием бесцветного раствора комплексного соединения – гидроксида тетраамминцинка:

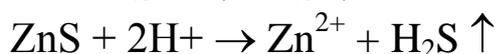
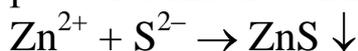


Эта реакция позволяет отделить  $\text{Zn}^{2+}$  от других катионов IV аналитической группы.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли цинка, добавляют 3 капли раствора аммиака. Наблюдают образование осадка. К полученному осадку добавляют избыток раствора аммиака. Наблюдают растворение осадка.

### 2. Реакция с сульфидом натрия – $\text{Na}_2\text{S}$ (фармакопейная)

Сульфид натрия осаждает из водных растворов солей цинка белый осадок  $\text{ZnS}$ , нерастворимый в уксусной кислоте и растворимый в разбавленной соляной кислоте:



Реакцию используют как дробную, предварительно удалив мешающий  $\text{Pb}^{2+}$  осаждением в виде сульфата,  $\text{Sn}^{2+}$  – окислением  $\text{H}_2\text{O}_2$ , остальные мешающие катионы – осаждением избытком  $\text{NaOH}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли цинка, добавляют 1-2 капли раствора сульфида натрия. Наблюдают образование белого осадка.

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

При взаимодействии солей цинка с гексацианоферратом (II) калия образуется белый осадок гексацианоферрата(II) калия-цинка, растворимый в щелочи и нерастворимый в разбавленной хлороводородной кислоте.

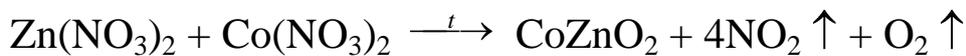


Определению мешают катионы  $\text{s}^{2-}$ , p- и d-элементов (кроме  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ).

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4-5 капель раствора соли цинка, прибавляют такое же количество раствора гексацианоферрата(II) калия. Нагревают смесь до кипения. Наблюдают образование белого осадка.

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

Нитраты цинка и кобальта реагируют друг с другом в твердой фазе при нагревании с образованием соединения зеленого цвета – зелени Ринмана, которое представляет собой цинкат кобальта  $\text{CoZnO}_2$ :



Реакция специфична.

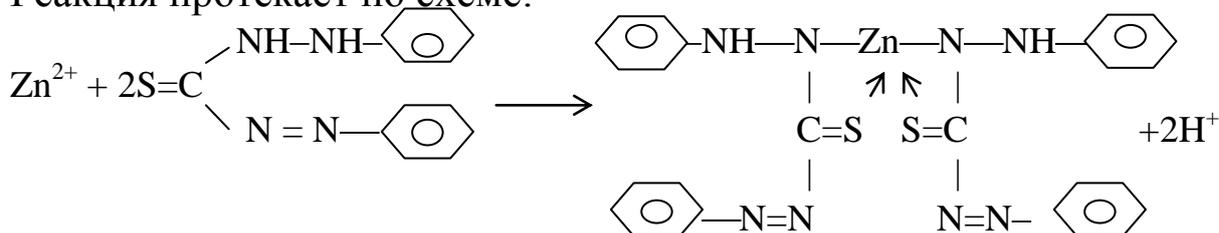
Реакцию проводят пирохимическим способом на фильтровальной бумаге, после сжигания которой образуется пепел зеленого цвета.

**Выполнение опыта.** Каплю раствора цинка наносят на фильтровальную бумагу, добавляют каплю раствора нитрата кобальта(II). Высушивают бумагу над пламенем спиртовки, затем сжигают. Зеленая зола указывает на присутствие катионов цинка.

#### 5. Реакция с дитизоном (дифенилтиокарбазоном)

Раствор дитизона в хлороформе дает с ионами цинка внутримолекулярную соль малиново-красного цвета, окрашивающую в щелочной среде как слой органического растворителя, так и водный слой.

Реакция протекает по схеме:



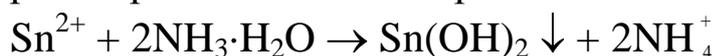
Реакция дробная, применяется для обнаружения  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии других ионов (аналогичные соединения других элементов окрашивают только органический растворитель).

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли цинка, прибавляют 2М раствор  $\text{NaOH}$  до образования осадка, затем добавляют избыток щелочи до растворения осадка и 3 капли раствора дитизона в хлороформе. Наблюдают окрашивание водного и органического слоя в малиново-красный цвет.

### Аналитические реакции катиона олова(II) $\text{Sn}^{2+}$ (... $4d^{10}5s^25p^0$ )

#### 1. Реакция с раствором аммиака - $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

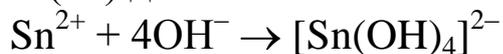
Раствор аммиака с ионами олова(II) дает белый осадок  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  не растворимый в избытке реактива:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли олова(II), прибавляют 2-3 капли 2М раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , перемешивают. После этого прибавляют избыток реактива.

## 2. Реакция с солями висмута(III)

Соли олова(II) в щелочной среде восстанавливают катионы висмута(III) до металлического висмута:

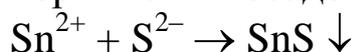


Реакцию используют как дробную, предварительно удалив ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3-5 капель раствора соли олова(II), прибавляют по каплям 2М раствор  $\text{NaOH}$  сначала до образования осадка, затем до его растворения. В полученный щелочной раствор вносят 1-2 капли раствора нитрата висмута(III) и перемешивают. Наблюдают образование черного осадка металлического висмута.

## 3. Реакция с сульфидом натрия $\text{Na}_2\text{S}$

Сульфид натрия осаждает из растворов солей олова(II) темно-коричневый осадок сульфида олова(II):



Осадок  $\text{SnS}$  нерастворим в щелочах и избытке  $\text{Na}_2\text{S}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли олова(II), добавляют 3-4 капли раствора сульфида натрия. Наблюдают образование темно-коричневого осадка.

На основании изученных реакций составляют сводную таблицу основных аналитических реакций катионов IV аналитической группы.

## Контрольные вопросы

1. Какие реакции протекают в щелочном растворе, содержащем катионы IV аналитической группы при нагревании после добавления пероксида водорода? Напишите соответствующие уравнения.
2. Какие реакции используют для дробного определения катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ? Напишите соответствующие уравнения.
3. Какая цветная реакция на ион алюминия Вам известна? Каковы признаки этой реакции? Как называется получающееся при этом соединение?

4. Какой ион IV группы обнаруживается с помощью реактива Ринмана? Какое вещество в реакции является реагентом? Каков внешний признак реакции?
5. Какой ион IV группы обнаруживается с помощью реактива «тенаровой сини»? Какое вещество в реакции является реагентом? Каков внешний признак реакции?
6. Почему образование надхромовой кислоты при обнаружении хрома(III) проводят в присутствии амиллового спирта?
7. Как обнаруживают катион алюминия дробным методом реакций с алizarинном в смеси катионов IV группы?
8. Какую специфическую реакцию используют для обнаружения катиона цинка дробным методом в смеси катионов IV группы?
9. Почему Sn(II) мешает обнаружению цинка в виде сульфида цинка? Как устраняют его влияние при дробном обнаружении катиона цинка в смеси катионов IV группы?

Таблица 7

## Взаимодействие катионов IV аналитической группы с общими реагентами

№ п/п	Реагенты	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>
1.	2М раствор NaOH или KOH	Al(OH) <sub>3</sub> белый осадок	Cr(OH) <sub>3</sub> серо-зеленый осадок	Zn(OH) <sub>2</sub> белый осадок	Sn(OH) <sub>2</sub> белый осадок
растворимы в избытке реагента с образованием гидроксокомплексов					
2.	NaOH(изб) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ; [Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> бесцветные	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> желтый	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> бесцветный	[Sn(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> бесцветный
3.	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Al(OH) <sub>3</sub> белый осадок	Cr(OH) <sub>3</sub> серо-зеленый осадок	Zn(OH) <sub>2</sub> белый осадок, растворим в избытке реагента	Sn(OH) <sub>2</sub> белый осадок
4.	Na <sub>2</sub> S	Al(OH) <sub>3</sub> белый осадок	Cr(OH) <sub>3</sub> серо-зеленый осадок	ZnS белый осадок	SnS темно-коричневый осадок
5.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> белый осадок	Cr(OH) <sub>3</sub> серо-зеленый осадок	(ZnOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> белый осадок	Sn(OH) <sub>2</sub> белый осадок
6.	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	AlPO <sub>4</sub> белый осадок	CrPO <sub>4</sub> зеленый осадок	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> белый осадок	Sn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> белый осадок
7.	Реакции обнаружения	с ализарином	образование H <sub>2</sub> CrO <sub>6</sub>	образование ZnS, CoZnO <sub>2</sub>	с Bi <sup>3+</sup>

## Занятие 5

### Тема: Применение ЗДМ к протолитическим равновесиям. Аналитические реакции катионов V аналитической группы.

**Цель занятия:**

1. На основании знаний протолитической теории кислот и оснований сформировать целостное представление о кислотно-основных равновесиях в растворах.
2. Научиться выполнять расчеты рН растворов сильных и слабых кислот и оснований.
3. Закрепить знания по строению и химическим свойствам катионов V аналитической группы.
4. Научиться выполнять аналитические реакции катионов V аналитической группы.

🎵 **На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Качественный анализ катионов IV аналитической группы».**

#### *Вопросы для самоподготовки*

1. Протолитическая теория кислот и оснований. Протолитические равновесия.
2. Автопротолиз воды.
3. Протолитические равновесия в водных растворах кислот и оснований.
4. Расчет рН в растворах кислот и оснований.
5. Общая характеристика катионов и соединений катионов V аналитической группы.
6. Групповой реагент на катионы V аналитической группы. Какие соединения образуются при его действии на катионы V аналитической группы?
7. Какие элементы, катионы которых входят в состав V аналитической группы, проявляют переменную степень окисления?
8. Какой катион V аналитической группы обладает амфотерными свойствами?
9. Что происходит с осадками гидроксидов железа(II) и марганца(II) при стоянии на воздухе? Напишите уравнения реакций.
10. Какие соединения катионов V группы находят применение в медицине и фармации?

### Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде и укажите признаки реакций:
  - а) хлорид железа(II) + гексацианоферрат(III) калия  $\rightarrow$  ;
  - б) хлорид железа(III) + гексацианоферрат(II) калия  $\rightarrow$  ;
  - в) хлорид висмута +  $\text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$  ;
  - г) хлорид висмута + KI(недостаток)  $\rightarrow$  ... + KI(избыток)  $\rightarrow$  ;
  - д) хлорид магния + гидрофосфат натрия +  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\rightarrow$  .
2. Закончите и уравняйте ионно-электронным методом уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:  
 $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$ ;  $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$ ;  
укажите аналитические признаки реакций.
3. Рассчитайте pH  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты.  
(*Ответ: 5,0*).
4. Рассчитайте pH 0,025 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с учетом и без учета ионной силы раствора. (*Ответ: 12,33; 12,40*).
5. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе, рОН которого равен 4,34. (*Ответ:  $2,18 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $4,57 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>*).
6. Рассчитайте pH смеси равных объемов 0,06 моль/дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты и 0,02 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты.  
(*Ответ: 1,25*).
7. Рассчитайте молярную концентрацию раствора азотистой кислоты, в котором концентрация нитрит-ионов равна  $1,02 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $K_a(\text{HNO}_2) = 6,9 \cdot 10^{-4}$ . (*Ответ: 0,20 моль/дм<sup>3</sup>*).
8. Рассчитайте pH раствора, содержащего 1,53 г бензойной кислоты в 250 см<sup>3</sup> раствора,  $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}$ . (*Ответ: 2,75*).
9. Рассчитайте pH 1,89%-ного раствора аммиака.  $\text{p}K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76$ . (*Ответ: 11,6*).
10. Рассчитайте pH в 0,15 моль/дм<sup>3</sup> растворе хлоруксусной кислоты,  $K_a(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = 1,4 \cdot 10^{-3}$ . (*Ответ: 1,84*).

### Пример билета тестового контроля:

1. Избыток NaOH является групповым реагентом на ионы:
  - 1)  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$
  - 2)  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$
  - 3)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$
  - 4)  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$

2. Для катионов IV группы характерны реакции: а) осаждения; б) комплексообразования; в) окисления-восстановления:
  - 1) а, б, в                      2) в                      3) а, б
3. Специфическим реагентом на катион  $\text{Al}^{3+}$  является: а)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; б)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; в)  $\text{KI}$ .
  - 1) а, б                      2) б, в                      3) а
4. Проведение реакции  $\text{Zn}^{2+}$  с  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  требует соблюдения условий: а) сжигание бумаги в пламени спиртовки; б) охлаждение; в) введение  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Привести уравнение реакции.
  - 1) а                      2) б                      3) в
5. Аналитический эффект реакции  $\text{Sn}^{2+}$  с  $\text{Na}_2\text{S}$ : а) выпадение осадка белого цвета; б) выпадение осадка темно-коричневого цвета; в) выделение газа.
  - 1) а                      2) б                      3) в

### V аналитическая группа катионов:

**$\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Sb}(\text{V})$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  (гидроксидная)**

#### Характеристика V аналитической группы катионов

V аналитическую группу образуют катионы  $s^2$ -, p- и d-элементов. Магний – s-элемент, находится в главной подгруппе II группы, сурьма и висмут – p-элементы, находятся в главной подгруппе V группы, марганец и железо – d-элементы находятся в побочных подгруппах VII и VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева.

Электронные формулы катионов:

$\text{Mg}^{2+}$	...	$2s^2 2p^6 3s^0$
$\text{Mn}^{2+}$	...	$3d^5 4s^0$
$\text{Fe}^{2+}$	...	$3d^6 4s^0$
$\text{Fe}^{3+}$	...	$3d^5 4s^0$
$\text{Sb}^{3+}$	...	$4d^{10} 5s^2 5p^0$
$\text{Sb}^{5+}$	...	$4d^{10} 5s^0 5p^0$
$\text{Bi}^{3+}$	...	$5d^{10} 6s^2 6p^0$

Групповым реагентом на катионы V группы является раствор гидроксида натрия или гидроксида калия. При взаимодействии со щелочами катионы V группы образуют основные гидроксиды (исключение  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ ), растворимые в разбавленных сильных кислотах, но не растворимые в избытке щелочи и в растворах аммиака. Осадки  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и  $\text{SbO}(\text{OH})_3$  растворяются в щелочах с образованием гидроксокомплексов  $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ .

Осадки гидроксидов магния, марганца(II) хорошо, а железа(II) заметно растворимы в насыщенных растворах солей аммония. Гидроксиды марганца(II) и железа(II) окисляются кислородом воздуха до  $MnO(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$ .

Нитраты, хлориды, сульфаты магния, марганца(II), железа(II) и железа (III) хорошо растворимы в воде. Разбавленные растворы солей железа(III) окрашены в желто-бурый цвет, остальных катионов – практически бесцветны.

Соли катионов V группы и сильных кислот в водных растворах гидролизуются по катиону ( $pH = 2-4$ ). Гидролиз солей висмута(III), сурьмы(III) и сурьмы(V) приводит к образованию малорастворимых оксосолей, поэтому в лабораторной практике используют их подкисленные растворы. Реакции гидролиза солей сурьмы и висмута используются для их обнаружения в водных растворах.

Для висмута (III), сурьмы(III), сурьмы(V) характерно образование в концентрированных растворах соляной кислоты ацидокомплексов состава:  $[BiCl_6]^{3-}$ ,  $[SbCl_4]^-$ ,  $[SbCl_6]^-$ .

Из азотнокислых растворов сурьмы(V) при кипячении выделяется белый аморфный осадок сурьмяной кислоты:  $HSbO_3$ . Это свойство используется в качественном анализе для отделения сурьмы от других катионов V группы или смеси катионов IV-VI групп.

Сероводород из нейтральных растворов осаждает сульфиды всех катионов V группы. Все сульфиды, кроме сульфидов висмута и сурьмы, растворяются в соляной кислоте.

Карбонаты, фосфаты и гидрофосфаты катионов V группы в воде нерастворимы.

Катионы V группы, кроме магния, вступают в окислительно-восстановительные реакции. Некоторые окислительно-восстановительные реакции используют для обнаружения указанных катионов. Например, реакция окисления  $Mn^{2+}$  до  $MnO_4^-$  в азотнокислой среде используется для обнаружения катиона марганца(II).

Пероксид водорода в щелочной среде окисляет катионы марганца(II), железа(II), сурьмы(III) до более высоких степеней окисления: марганец(IV), железо(III), сурьма(V).

Катионы V группы способны образовывать комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами.

Для обнаружения катионов V аналитической группы используют реакции: осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Способы проведения реакций: пробирочный, микрокристалло-скопический, хроматографический.

### **Применение в медицине и фармации соединений катионов V аналитической группы**

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

Препараты железа(II) и железа(III): сульфат железа(II) –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , глицерофосфат железа(III), лактат железа(II), аскорбинат железа(II) и др., применяют для лечения железодефицитной анемии.

Из солей марганца в медицине применяется перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , раствор которого используют как антисептическое и обезвреживающее средство для промывания ран, полосканий, спринцеваний. Внутрь применяется в растворах при отравлениях для промывания желудка.

Соединения магния: оксид магния  $\text{MgO}$ , пероксид магния  $\text{MgO}_2$  используются в медицинской практике как желудочные средства. В состав присыпок входит карбонат гидроксомагния  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ . Как слабительное и спазмолитическое средство применяют сульфат магния  $\text{MgSO}_4$ .

Нитрат гидроксовисмута  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  обладает вяжущими, антисептическими свойствами, назначается при желудочно-кишечных заболеваниях, при воспалительных заболеваниях кожи. Ряд органических соединений висмута применяют наружно и для инъекций при сифилисе.

Из соединений сурьмы в медицине применяют органические соединения сурьмы при лечении кожных заболеваний.

При определении подлинности препаратов используются аналитические реакции на данные катионы.

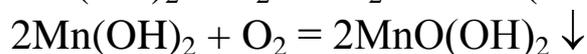
### **Аналитические реакции катионов V аналитической группы**

#### **Действие группового реагента**

Групповым реагентом на катионы V группы является 2М раствор гидроксида натрия или гидроксида калия, которые осаждают катионы V группы в виде малорастворимых гидроксидов.

Гидроксиды магния, марганца(II), сурьмы (III), сурьмы (V), висмута(III) окрашены в белый цвет, железа(II) – в зеленый цвет, железа(III) – в красно-бурый цвет.

Осадки гидроксидов железа(II) и марганца (II) на воздухе быстро буреют вследствие окисления кислородом воздуха:



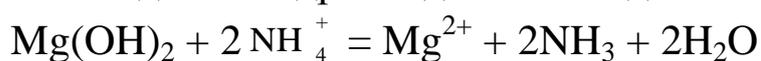
Осадок гидроксида висмута(III) при нагревании желтеет вследствие образования оксогидроксида висмута(III):



Осадок гидроксида сурьмы растворяется в избытке щелочи с образованием комплексного соединения:



Осадки гидроксидов магния и марганца достаточно хорошо растворимы в насыщенном растворе хлорида аммония, вследствие того, что при гидролизе соли аммония среда становится кислой, а для начала осаждения гидроксидов необходимо значение  $\text{pH} \geq 10,4$ .



Гидроксид железа(II) несколько растворим в солях аммония, поэтому гидроксидом аммония осаждается не полностью.

Гидроксиды  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  не растворимы в насыщенном растворе хлорида аммония. Осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  в отличие от  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  не растворим в разбавленных кислотах. Это различие в свойствах гидроксидов используется в систематическом анализе катионов V группы.

**Выполнение опыта.** В пробирки помещают по 5 капель растворов солей железа(II), железа(III), марганца(II), магния, висмута(III), сурьмы(III), сурьмы(V). В каждую пробирку добавляют по 5 капель 2М раствора гидроксида натрия. Наблюдают образование осадков. Отметьте цвет осадков, напишите уравнения реакций.

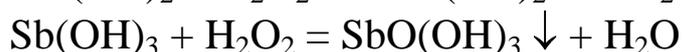
Осадки отделяют от растворов и проверяют на растворимость в разбавленной азотной кислоте и в концентрированном растворе аммиака.

Осадки гидроксидов магния и марганца(II) дополнительно проверяют на растворимость в насыщенном растворе хлорида аммония.

Напишите уравнения протекающих реакций.

## Действие группового реагента в присутствии пероксида водорода

При использовании группового реагента в присутствии пероксида водорода осаждение катионов V группы сопровождается окислением  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  до  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ :



*Выполнение опыта.* В пробирки помещают по 2-3 капли растворов солей марганца(II), железа(II), сурьмы(III), добавляют 3 капли 6%-ного раствора  $H_2O_2$  и столько же 2М раствора гидроксида натрия. Наблюдают образование осадков.

Проверяют растворимость полученных осадков в насыщенном растворе хлорида аммония и разбавленной азотной кислоте.

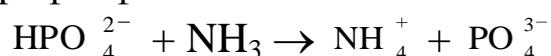
### Аналитические реакции катиона магния $Mg^{2+}$ ( ... $2s^2 2p^6 3s^0$ )

#### 1. Микрорекристаллоскопическая реакция с гидрофосфатом натрия (фармакопейная)

Гидрофосфат натрия в присутствии солей аммония и аммиака (аммиачный буфер,  $pH=9$ ) образует с катионами магния белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



Соли аммония добавляют для предотвращения выпадения осадка гидроксида магния, аммиак – для связывания ионов водорода гидрофосфат-иона:



Без добавления аммиака выпадает аморфный осадок  $MgHPO_4$ .

Осадок  $MgNH_4PO_4$  растворяется в минеральных и уксусной кислотах:



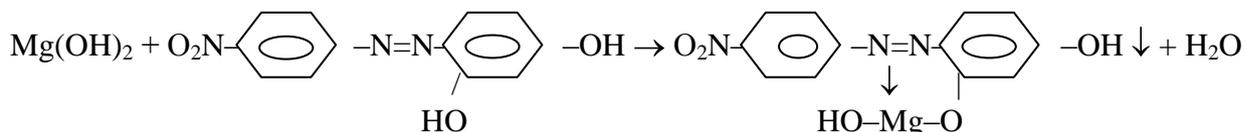
Протеканию реакции мешают катионы всех аналитических групп (кроме первой).

*Выполнение опыта.* В пробирку помещают 4 капли раствора соли магния, 1 каплю раствора хлорида аммония, 1 каплю раствора гидрофосфата натрия, после чего – каплю раствора аммиака. Наблюдают помутнение раствора. Каплю содержимого пробирки

помещают на предметное стекло и рассматривают под микроскопом бесцветные кристаллы в виде дендритов или звездочек.

## 2. Реакция с магниезоном (4-азо-(4'-нитрофенил)-1,3-диоксибензол)

Магниезон способен адсорбироваться на осадке гидроксида магния, меняя при этом красную или красно-фиолетовую окраску раствора на синюю:

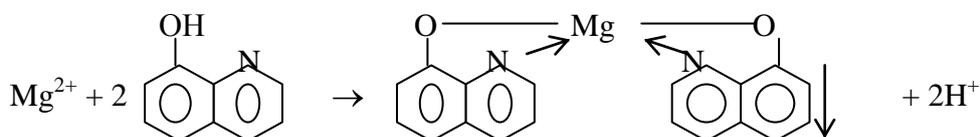


Проведению реакции мешают катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** На предметное стекло помещают каплю раствора соли магния и добавляют каплю щелочного раствора реагента. Наблюдают выделение синего осадка. При малых концентрациях иона магния возникает только синее окрашивание раствора.

## 3. Реакция с 8-оксихинолином

Оксихинолин образует с аммиачными растворами солей магния зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолината магния:



Проведению реакции мешают катионы других групп (кроме первой и второй).

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли магния, добавляют каплю раствора фенолфталеина и по каплям 2М раствор аммиака до появления розовой окраски, затем нагревают до кипения и добавляют 3-4 капли спиртового раствора 8-оксихинолина. Наблюдают выпадение зеленовато-желтого кристаллического осадка.

Осаждение происходит только при  $\text{pH} = 8-10$ .

## Аналитические реакции катиона марганца(II) $Mn^{2+}$ (... $3d^5 4s^0$ )

### Реакции окисления.

Водные растворы солей марганца(II) бесцветны. При действии окислителей катион  $Mn^{2+}$  окисляется до аниона  $MnO_4^-$ , имеющего в растворах характерную малиновую окраску.

Реакция дробная, специфичная, позволяет обнаружить  $Mn^{2+}$  в присутствии всех остальных ионов.

Для окисления катиона марганца(II) используют различные окислители.

#### 1. Реакция с висмутатом натрия $NaBiO_3$

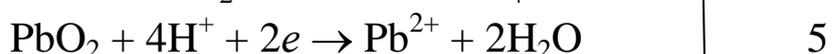
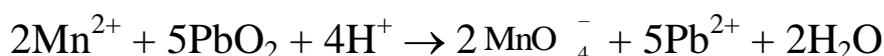
Реакцию проводят в сильноокислой среде без нагревания:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли марганца(II), прибавляют 3-4 капли 6М раствора азотной кислоты и 5-6 капель воды, после чего вносят в раствор с помощью стеклянной лопаточки немного порошка  $NaBiO_3$ . После перемешивания и центрифугирования избытка висмутата натрия наблюдают малиновую окраску раствора над осадком.

#### 2. Реакция с диоксидом свинца $PbO_2$

Реакцию окисления  $Mn^{2+}$  до  $MnO_4^-$  с помощью диоксида свинца проводят аналогично реакции с висмутатом натрия, но при нагревании:

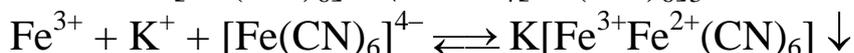
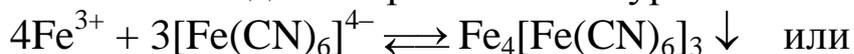


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают стеклянной лопаточкой немного порошка  $PbO_2$ , добавляют 4-5 капель 6М раствора азотной кислоты. Содержимое пробирки нагревают 1-2 мин на водяной бане. После этого прибавляют 1-2 капли раствора соли марганца(II), перемешивают и вновь нагревают. Наблюдают образование марганцовой кислоты  $HMnO_4$ , имеющей малиново-фиолетовую окраску.

## Аналитические реакции катиона железа(III) $\text{Fe}^{3+}$ (...3p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup>4s<sup>0</sup>)

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

Гексацианоферрат(II) калия образует с катионами железа(III) темно-синий осадок «берлинской лазури»:

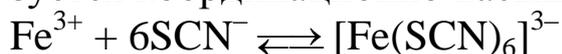


Реакция проводится в слабокислых или нейтральных растворах (pH = 3÷7), специфична и позволяет подробно обнаружить катион  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии других катионов. Проведению реакции мешают окислители, окисляющие реагент:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли соли железа(III), добавляют 2 капли 2М раствора HCl и 1-2 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. Наблюдают образование темно-синего осадка.

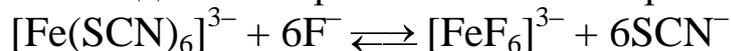
### 2. Реакция с растворимыми тиоцианатами

Тиоцианат аммония ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) или калия ( $\text{KSCN}$ ) дают с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  комплексные соединения, окрашивающие раствор в кроваво-красный цвет. В зависимости от соотношения  $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{SCN}^-]$  могут образовываться комплексы различного состава, содержащие 1-6 тиоцианат-ионов в качестве лигандов. При избытке реагента образуется координационно насыщенный комплекс:



Проведению реакции мешают: катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ; анионы кислотосодержащих кислот (фосфорной, мышьяковой, щавелевой, винной и др.), фториды, образующие более прочные комплексы с  $\text{Fe}^{3+}$ , и нитрит-ионы, дающие с  $\text{SCN}^-$  – ионами соединения  $\text{NOSCN}$  красного цвета.

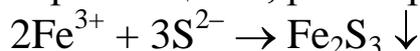
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора железа(III), прибавляют 1-2 капли раствора тиоцианата аммония или калия и наблюдают кроваво-красное окрашивание раствора. К полученному раствору добавьте фторид натрия. Окраска исчезает вследствие образования более прочного бесцветного комплекса:



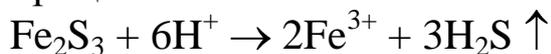
Реакция используется для маскирования  $\text{Fe}^{3+}$  при определении  $\text{Co}^{2+}$ .

### 3. Реакция с сульфидом натрия $\text{Na}_2\text{S}$

Сульфид натрия осаждает из растворов солей железа(III)  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  черного цвета, растворимый в минеральных кислотах:



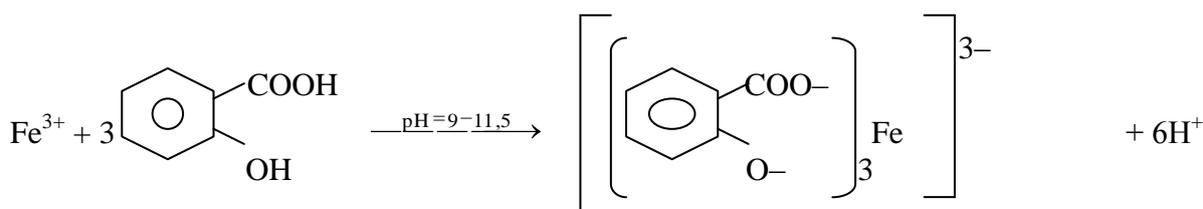
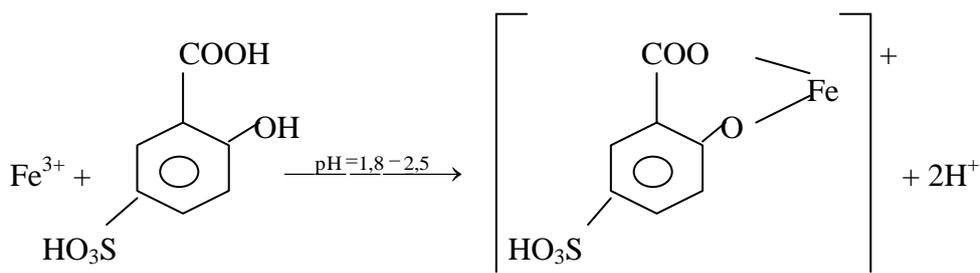
Растворение  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  осложняется окислительно-восстановительным процессом:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли железа(III), прибавляют 1 каплю раствора сульфида натрия. Наблюдают образование черного осадка.

### 4. Реакция с 5-сульфосалициловой и салициловой кислотами (фармакопейная)

Ионы железа(III) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде и салициловой кислотой в присутствии  $\text{NH}_3$  образуют комплексные соединения, соответственно, красно-фиолетового и желтого цвета:



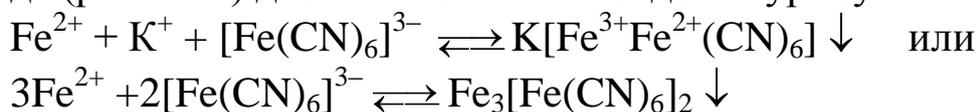
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель соли железа(III), добавляют 10 капель раствора сульфосалициловой кислоты и  $1 \text{ см}^3$  2М раствора  $\text{HCl}$ . Наблюдают окрашивание раствора в красно-фиолетовый цвет за счет образования моносульфосалицилат-катиона.

Во вторую пробирку помещают 5 капель соли железа(III), добавляют 10 капель раствора салициловой кислоты и  $0,5 \text{ см}^3$  концентрированного раствора аммиака. Наблюдают окрашивание раствора в желтый цвет за счет образования комплекса трисалицилат железа(III).

## Аналитические реакции катиона железа(II) $Fe^{2+}$ ( $\dots 3d^6 4s^0$ )

### 1. Реакция с гексацианоферратом(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (фармакопейная)

Гексацианоферрат(III) калия с катионами железа(II) в кислой среде ( $pH = 2-3$ ) дает темно-синий осадок «турнбулевой сини»:



По данным рентгеноструктурных исследований осадки «турнбулевой сини» и «берлинской лазури» идентичны.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора сульфата железа(II), добавляют 1-2 капли 2М раствора  $HCl$  и 2 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Наблюдают выделение осадка темно-синего цвета. Раствор соли железа(II) готовится из сухого препарата перед выполнением опыта, так как растворы солей железа(II) легко окисляются на воздухе.

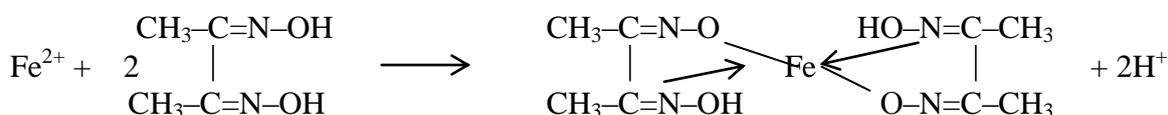
### 2. Реакция с сульфидом натрия $Na_2S$ (фармакопейная)

Сульфид натрия образует с солями железа(II) черный осадок  $FeS$ , растворимый в минеральных кислотах:  $Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS \downarrow$

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли железа(II), прибавляют 1-2 каплю раствора сульфида натрия. Наблюдают образование черного осадка.

### 3. Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева)

Диметилглиоксим в аммиачной среде образует с катионами железа(II) карминово-красный комплекс – диметилглиоксимат железа(II):



Определению мешают катионы  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Поэтому  $Fe^{3+}$  связывают в комплексное соединение с винной кислотой, а  $Ni^{2+}$  при помощи  $KCN$  переводят в комплексный ион  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли соли железа(II), 2 капли винной кислоты, 2-3 капли 2М раствора аммиака и 2-3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии катиона  $Fe^{2+}$  раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

## Аналитические реакции катионов сурьмы(III) $\text{Sb}^{3+}$ (... $4d^{10}5s^25p^0$ ) и сурьмы(V) $\text{Sb}^{5+}$ (... $4d^{10}5s^05p^0$ )

Водные растворы солей сурьмы, чтобы подавить гидролиз, подкисляют хлороводородной кислотой, при этом образуются комплексные ионы  $[\text{SbCl}_4]^-$  и  $[\text{SbCl}_6]^-$ .

### 1. Реакция гидролиза

Соли сурьмы(III) и сурьмы(V) в растворах легко гидролизуются образуя белые осадки оксосолей  $\text{SbOCl}$  и  $\text{SbO}_2\text{Cl}$ :



В присутствии винной кислоты осадок хлорида оксосурьмы(III) не образуется, так как происходит его растворение с образованием комплексного соединения:



**Выполнение опыта.** В пробирки помещают по 3 капли растворов солей сурьмы(III) и сурьмы(V), разбавляют водой. Наблюдают образование белого осадка.

Осадок  $\text{SbOCl}$  проверяют на растворимость в винной кислоте.

### 2. Реакция с сульфидом натрия $\text{Na}_2\text{S}$

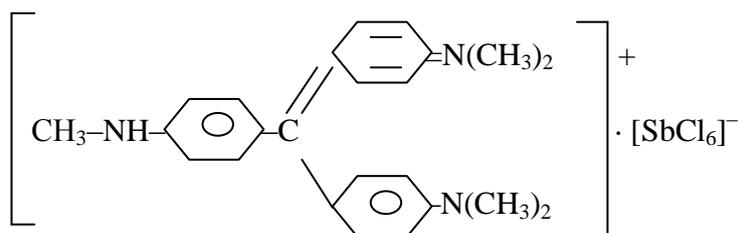
При взаимодействии солей сурьмы(III) и сурьмы(V) с сульфидом натрия в солянокислой среде ( $\text{pH}=0,5$ ) выделяются осадки сульфидов:



**Выполнение опыта.** В пробирки помещают по 2-3 капли растворов солей сурьмы(III) и сурьмы(V), добавляют по 2 капли концентрированной соляной кислоты и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия. Наблюдают образование оранжевых осадков.

### 3. Реакция с метиловым фиолетовым

В кислой среде метилвиолет образует с соединениями сурьмы(V) осадок фиолетового цвета, имеющий состав:



Реакция специфична.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора сурьмы(III), добавляют 3 капли концентрированной соляной кислоты, 2 капли раствора  $\text{NaNO}_2$  (для окисления иона  $\text{Sb(III)}$  до  $\text{Sb(V)}$ ) и 3 капли насыщенного раствора мочевины (для удаления избытка нитрит-ионов). Полученную смесь слегка подогревают. Затем 2 капли полученной смеси помещают в пробирку и приливают  $1 \text{ см}^3$  0,01% раствора метилового фиолетового. Наблюдают образование суспензии кристаллов сине-фиолетового цвета.

### Аналитические реакции катиона висмута(III) $\text{Bi}^{3+}$ (... $5d^{10}6s^26p^0$ )

#### 1. Реакция гидролиза

Соли висмута(III) подвергаются гидролизу, в результате которого образуется осадок белого цвета основной соли, которая неустойчива и быстро переходит в оксохлорид висмута(III), растворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в винной кислоте (отличие от осадка  $\text{SbOCl}$ , растворимого в винной кислоте)

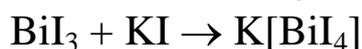
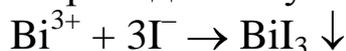


Реакция дробная. Определению мешают ионы  $\text{Sb}^{3+}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли висмута(III). Сильно разбавляют водой (1:4). Наблюдают образование белого осадка.

#### 2. Реакция с иодидом калия – KI (фармакопейная)

Иодид калия из концентрированных подкисленных растворов солей висмута(III) выделяет черный осадок иодида висмута(III). В избытке реагента осадок растворяется, образуя оранжевый раствор тетраиодовисмутата(III) калия –  $\text{K[BiI}_4]$ :

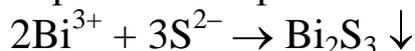


Реакция дробная. Мешающие ионы:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{SbCl}_6]^-$  – выделяют иод из KI.

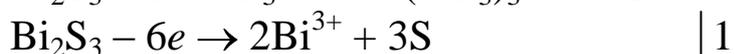
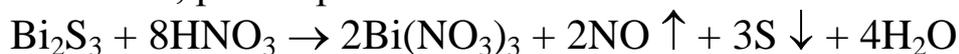
**Выполнение опыта.** В пробирку вносят 5 капель раствора соли висмута(III), добавляют 5 капель раствора иодида калия до выделения черного осадка. Затем добавляют по каплям раствор иодида калия до растворения осадка.

### 3. Реакция с сульфидом натрия – Na<sub>2</sub>S (фармакопейная)

Сульфид натрия в солянокислой среде дает с солями висмута(III) коричнево-черный осадок Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:



Осадок нерастворим в разбавленных хлороводородной и серной кислотах, растворим в азотной кислоте:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора хлорида висмута(III), добавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты (pH = 0,5) и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия. Наблюдают образование коричнево-черного осадка.

### 4. Реакция с тетрагидроксостаннатом(II) натрия Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>4</sub>]

Хлорид олова(II) в щелочной среде восстанавливает соли висмута(III) до металлического висмута, выпадающего в виде черного осадка:

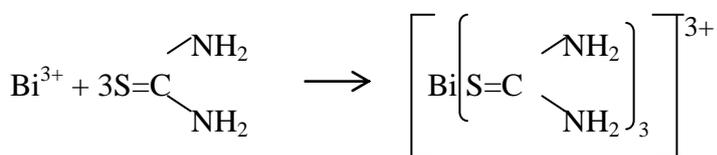


Реакция дробная. Определению мешают ионы Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup> и др.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора хлорида олова(II), прибавляют избыток раствора гидроксида натрия до растворения первоначально выпавшего осадка. К полученному щелочному раствору добавляют 2 капли соли висмута(III). Наблюдают выделение черного осадка.

### 5. Реакция с тиомочевинной (тиокарбамидом) – (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS

Соли висмута(III) с тиомочевинной в кислой среде образуют комплексные ионы желтого цвета:



Реакция дробная. Проведению реакции мешают катионы Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>.

**Выполнение опыта.** Хроматографический способ выполнения. На кусочек фильтровальной бумаги наносят каплю раствора соли висмута(III), каплю раствора тиомочевинной, подсушивают и наблюдают появление желтого пятна.

На основании изученных реакций составляют сводную таблицу основных аналитических реакций катионов V аналитической группы.

### Контрольные вопросы

1. Какую окраску имеют гидроксиды катионов V группы?
2. Какие ионы V группы обнаруживают с помощью реакции гидролиза? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. С помощью какой реакции отличают осадки  $SbOCl$  от  $BiOCl$ ?
4. Объясните с помощью протолитической теории растворение осадка гидроксида магния в насыщенном растворе хлорида аммония.
5. Какую роль играют хлорид аммония и аммиак при осаждении иона магния с помощью гидрофосфата натрия? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
6. Как действует пероксид водорода в щелочной среде на железо(II) и марганец(II)? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите цвет продуктов.
7. Какие реакции используют для обнаружения катионов железа(III)? Напишите уравнения реакций в ионном виде.
8. Напишите уравнение реакции взаимодействия нитрата висмута(III) с хлоридом олова(II). В какой среде протекает эта реакция?
9. Какую окраску имеют сульфиды сурьмы(III) и сурьмы(V)? Из каких растворов они выделяются?
10. Приведите примеры органических реагентов, применяемых для обнаружения катионов V группы. Напишите формулы образующихся с ними комплексных соединений.

Таблица 8

## Взаимодействие катионов V аналитической группы с общими реагентами

№ № п/п	Реагенты	Катионы						
		Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sb(III)	Sb(V)	Bi <sup>3+</sup>
1.	2М раствор NaOH или KOH	Mg(OH) <sub>2</sub> белый оса- док	Mn(OH) <sub>2</sub> белый осадок	Fe(OH) <sub>2</sub> зеленый оса- док	Fe(OH) <sub>3</sub> бурый оса- док	Sb(OH) <sub>3</sub> белый оса- док	SbO(OH) <sub>3</sub> белый оса- док	Bi(OH) <sub>3</sub> белый оса- док
2.	NaOH <sub>изб.</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub> белый оса- док	MnO(OH) <sub>2</sub> темно-корич- невый осадок	Fe(OH) <sub>3</sub> бурый осадок	Fe(OH) <sub>3</sub> бурый оса- док	[Sb(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> бесцветный раствор	[Sb(OH) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> бесцветный раствор	Bi(OH) <sub>3</sub> белый оса- док
3.	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> белый оса- док	MnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> белый осадок	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> белый осадок	FePO <sub>4</sub> желтый оса- док	(SbO) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> белый оса- док	SbO(OH) <sub>3</sub> белый оса- док	BiPO <sub>4</sub> белый оса- док
4.	Na <sub>2</sub> S	–	MnS осадок телес- ного цвета	FeS черный осадок	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> черный оса- док	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> оранжевый осадок	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> оранжевый осадок	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> черный оса- док
5.	H <sub>2</sub> O (гидролиз)	слабо гидролизуются		гидролизуются		SbOCl белый оса- док	SbO <sub>2</sub> Cl белый оса- док	BiOCl белый оса- док
6.	Реакции обна- ружения	магнезон; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	NaBiO <sub>3</sub> +HNO <sub>3</sub> ; PbO <sub>2</sub> +HNO <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] диметилгли- оксим	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] NH <sub>4</sub> SCN сульфоса- лициловая кислота	H <sub>2</sub> S+HCl гидролиз	H <sub>2</sub> S+HCl гидролиз метилвиолет	KI Sn(II)+OH <sup>-</sup> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS

## Занятие 6

### Тема: Применение ЗДМ к протолитическим равновесиям. Аналитические реакции катионов VI аналитической группы

**Цель занятия:** 1. Продолжить изучение темы «Протолитические равновесия». На основе знаний протолитической теории кислот и оснований научиться рассматривать равновесия в растворах гидролизующихся солей и буферных системах.  
2. Научиться выполнять расчеты рН растворов гидролизующихся солей, буферных растворов.  
3. Закрепить знания по строению и химическим свойствам катионов VI аналитической группы.  
4. Научиться выполнять аналитические реакции катионов VI аналитической группы.

☞ **На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Качественный анализ катионов V аналитической группы».**

#### *Вопросы для самоподготовки*

1. Гидролиз солей как протолитическая реакция. Гидролиз по катиону и аниону.
2. Константа и степень гидролиза, связь между ними.
3. Расчет рН растворов гидролизующихся солей.
4. Буферные растворы. Протолитические равновесия в буферных растворах.
5. Расчет рН буферных растворов.
6. Буферная емкость.
7. Общая характеристика катионов и соединений VI аналитической группы.
8. Групповой реагент на катионы VI аналитической группы. Какие соединения образуются при его действии на катионы VI группы?
9. Какие соединения катионов VI аналитической группы находят применение в медицине и фармации?

## Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде, укажите признаки реакций:
  - а) сульфат меди(II) +  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{недостаток})} \rightarrow \dots + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{избыток})} \rightarrow \dots$ ;
  - б) сульфат меди(II) +  $\text{NaOH} \rightarrow \dots + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ;
  - в) сульфат меди(II) +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \dots + \text{NH}_3 \rightarrow \dots$ ;
  - г) нитрат кобальта(II) +  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$ ;
  - д) нитрат кобальта(II) +  $\text{NaOH} \rightarrow \dots + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \dots$ ;
  - е) хлорид никеля(II) +  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{недостаток})} \rightarrow \dots + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{избыток})} \rightarrow \dots$ .
2. Рассчитайте константу гидролиза и степень гидролиза ацетата натрия в 0,100 моль/дм<sup>3</sup> растворе. (*Ответ:*  $5,75 \cdot 10^{-10}$ ;  $7,58 \cdot 10^{-3}\%$ ).
3. Рассчитайте рН 0,030 моль/дм<sup>3</sup> раствора нитрата аммония. (*Ответ:* 5,38).
4. Рассчитайте молярную концентрацию раствора ацетата натрия, если рН этого раствора равен 9. (*Ответ:* 0,17 моль/дм<sup>3</sup>).
5. Вычислите рН буферного раствора, в 2 дм<sup>3</sup> которого содержится 0,10 моль уксусной кислоты и 0,01 моль ацетата натрия. (*Ответ:* 3,76).
6. Рассчитайте рН буферного раствора, содержащего в 1 дм<sup>3</sup> 0,10 моль гидрофосфата натрия и 0,30 моль дигидрофосфата натрия. (*Ответ:* 6,73).
7. 1 дм<sup>3</sup> формиатного буферного раствора содержит 0,1 моль муравьиной кислоты и 0,1 моль формиата калия. Как изменится рН этого раствора, если к 20 см<sup>3</sup> его прибавить 5 см<sup>3</sup> 0,010 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты? (*Ответ:* уменьшится на 0,02).

### Пример билета тестового контроля:

1. Раствор  $\text{NaOH}$  является групповым реагентом на катионы:
  - 1)  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$
  - 2)  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$
  - 3)  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$
2. Растворы солей катионов V группы: а) все окрашены; б) все бесцветны; в) бесцветны, кроме солей железа.
  - 1) а
  - 2) б
  - 3) в
3. Специфическим реагентом на катион  $\text{Sb}^{3+}$  является:
  - 1)  $\text{Na}_2\text{S}$
  - 2)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
  - 3)  $\text{KI}$Привести уравнение реакции.
4. Проведению реакции  $\text{Fe}^{2+}$  с диметилглиоксимом мешают катионы:
  - а)  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ;
  - б)  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ;
  - в)  $\text{Fe}^{3+}$ .
  - 1) а
  - 2) б
  - 3) б, в

5. Какой реагент на катион  $\text{Bi}^{3+}$  является фармакопейным:  
а)  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ ; б)  $\text{Na}_2\text{S}$ ; в)  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ .  
1) а                    2) б                    3) в

### **VI аналитическая группа катионов: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ (аммиакатная)**

#### **Характеристика VI аналитической группы катионов**

VI аналитическую группу катионов образуют катионы d-элементов, которые расположены в периодической системе элементов Д.И. Менделеева в побочных подгруппах I группы – медь; II группы – кадмий, ртуть; VIII группы – кобальт, никель.

Электронные формулы катионов:

$$\begin{array}{l} \text{Cu}^{2+} \dots 3d^9 4s^0 \\ \text{Cd}^{2+} \dots 4d^{10} 5s^0 \\ \text{Hg}^{2+} \dots 5d^{10} 6s^0 \\ \text{Co}^{2+} \dots 3d^7 4s^0 \\ \text{Ni}^{2+} \dots 3d^8 4s^0 \end{array}$$

Нитраты, хлориды и сульфаты катионов VI группы растворимы в воде. Растворы солей кобальта(II) окрашены в розовый, никеля(II) – в зеленый, меди(II) – в голубой цвет. Водные растворы солей кадмия и ртути(II) бесцветны. Карбонаты, фосфаты, сульфиды катионов VI группы малорастворимы в воде.

Групповым реагентом на катионы VI аналитической группы является раствор аммиака, который осаждает эти катионы в виде гидроксидов и основных солей. Осадки гидроксидов и основных солей растворяются в избытке раствора аммиака, образуя комплексные соли.

При взаимодействии катионов VI группы с гидроксидами щелочных металлов образуются осадки гидроксидов или основных солей, растворимые в кислотах и нерастворимые в щелочах.

Сильные окислители: хлор, бром, перманганат калия, висмутат натрия, пероксид водорода в щелочной среде, окисляют кобальт(II) до кобальта(III). Другие катионы VI группы устойчивы к действию окислителей.

Восстановители переводят медь(II), ртуть(II) в низшие степени окисления: иодид калия восстанавливает медь(II) до меди(I); олово(II) в солянокислой среде и металлическая медь восстанавливают ртуть(II) до металлической ртути.

Для обнаружения катионов VI аналитической группы используют реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Способы проведения реакций: пробирочный, хроматографический, экстракционный, пирохимический.

### **Применение в медицине и фармации соединений катионов VI аналитической группы**

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

Соединения меди и кобальта занимают второе место после соединений железа по значению в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов, протекающих в организме человека. Ионы меди и кобальта принимают участие в синтезе гемоглобина.

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 железосодержащего препарата «ферковен».

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

Дихлорид ртути или сулема, обладает антибактериальными свойствами и применяется для дезинфекции белья, одежды, стен и для лечения кожных заболеваний. Оксид ртути(II) используют для приготовления глазных мазей, амидхлорид ртути – для приготовления антисептических и противовоспалительных мазей.

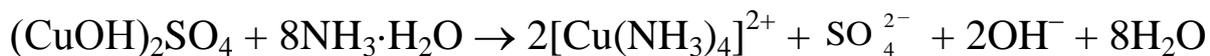
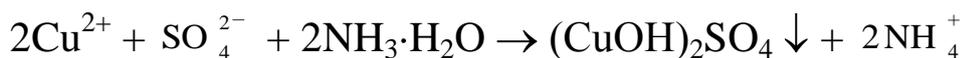
### **Аналитические реакции катионов VI аналитической группы**

#### **Аналитические реакции катиона меди(II) (...3d<sup>9</sup>4s<sup>0</sup>)**

##### **1. Реакция с групповым реагентом – NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (фармакопейная реакция)**

Концентрированный раствор аммиака с солями меди образует голубовато-зеленый осадок основной соли, легко растворимой в из-

бытке реагента с образованием аминокомплекса меди(II) интенсивно синего цвета:

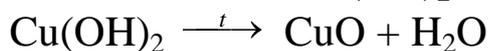
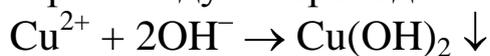


Реакция высокочувствительна и специфична.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли соли меди(II) и прибавляют 1-2 капли 2М раствора аммиака. После образования осадка в пробирку при перемешивании добавляют 6 капель 25%-ного раствора аммиака. Наблюдают растворение осадка.

## 2. Реакция с гидроксидами щелочных металлов

Гидроксиды щелочных металлов осаждают из водных растворов солей меди(II) голубой осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , который при нагревании теряет воду и переходит в  $\text{CuO}$  черного цвета:

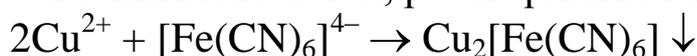


$\text{Cu}(\text{OH})_2$  растворим в растворах кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и в избытке аммиака.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4-5 капель раствора соли меди(II), прибавляют 3-4 капли 2М раствора  $\text{NaOH}$ . Наблюдают образование осадка. Осадок разделите на 3 части. Первую часть прокипятите до появления черного осадка  $\text{CuO}$ . Ко второй части добавьте 2-3 капли 2М раствора  $\text{HCl}$ . К третьей части добавьте 25%-ный раствор аммиака до растворения осадка. Напишите уравнения протекающих реакций.

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

Гексацианоферрат(II) калия образует с солями меди(II) красно-бурый осадок гексацианоферрата(II) меди, нерастворимый в разбавленных кислотах, растворимый в избытке аммиака:



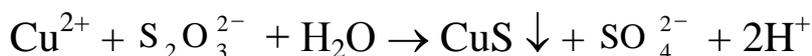
Реакция дробная. Определению мешают ионы железа(III), которые осаждают раствором аммиака в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Способ выполнения реакция пробирочный или хроматографический.

**Выполнение опыта.** На полоску фильтровальной бумаги, пропитанную 5%-ным раствором гексацианоферрата(II) калия, наносят капилляром 1 каплю раствора соли меди(II). Наблюдают появления красно-коричневого пятна.

#### 4. Реакция с тиосульфатом натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Тиосульфат натрия осаждает катионы меди(II) в виде черного осадка  $\text{CuS}$ :



При избытке реактива в кислой среде осаждается осадок  $\text{Cu}_2\text{S}$  и серы темно-бурого цвета:

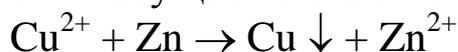


Реакцию используют для отделения катиона  $\text{Cu}^{2+}$  от катиона  $\text{Cd}^{2+}$  (катион  $\text{Cd}^{2+}$  тиосульфатом натрия не осаждается) и для отделения катиона  $\text{Cu}^{2+}$  от катиона  $\text{Hg}^{2+}$ .  $\text{CuS}$  растворяется в разбавленной азотной кислоте, а  $\text{HgS}$  – не растворяется.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли меди(II), прибавляют 2-3 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2-3 кристаллика  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Перемешивают стеклянной палочкой и нагревают. Наблюдают образование темно-бурого осадка сульфида меди(I) и серы.

#### 5. Реакция восстановления (фармакопейная)

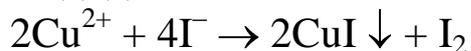
Реакция восстановления меди(II) до элементарной меди может быть осуществлена с помощью металлов: Fe, Zn, Al:



**Выполнение опыта.** На очищенную металлическую пластинку (Al, Fe, Zn) наносят каплю раствора соли меди(II), каплю серной кислоты и оставляют на 2-3 мин. Наблюдают появление красного пятна меди.

#### 6. Реакция с иодидом калия – KI

Иодид калия восстанавливает катионы  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ :



Образуется осадок иодида меди(I) цвета «слоновой кости» и свободный иод, который окрашивает раствор в буро-коричневый цвет. Добавление крахмала, образующего с иодом комплекс синего цвета, делает реакцию более чувствительной.

Определению мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли меди(II), прибавляют 1-2 капли раствора иодида калия и 1-2 капли крахмала. Наблюдают появление синей окраски.

#### 7. Реакция окрашивания пламени (проба Бельштейна)

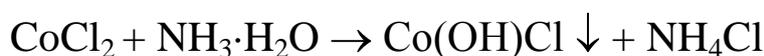
Галогениды меди(II) окрашивают пламя в изумрудно-зеленый цвет.

**Выполнение опыта.** Нихромовую проволочку вначале опускают в концентрированную соляную кислоту, затем в сухую соль меди(II). Вносят проволочку в пламя спиртовки. Наблюдают появление зеленого окрашивания.

## **Аналитические реакции катиона кобальта (II) (...3d<sup>7</sup>4s<sup>0</sup>)**

### **1. Реакция с групповым реагентом – NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O**

Раствор аммиака осаждает из растворов солей кобальта(II) синий осадок основной соли, растворимый в избытке реагента с образованием комплексной соли грязножелтого цвета. Основная соль кобальта(II) растворяется в избытке аммиака только в присутствии солей аммония:



Хлорид гексаамминкобальта(II) под действием кислорода воздуха постепенно переходит в хлорид гексаамминкобальта(III), обладающий вишнево-красной окраской. Эта реакция проходит мгновенно в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

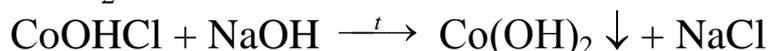
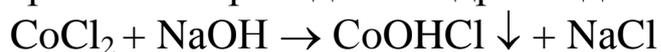


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли кобальта(II), прибавляют 1-2 капли 2М раствора аммиака. Наблюдают образование синего осадка основной соли.

Полученный осадок делят на две части. К первой части прибавляют 4 капли 6%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а затем в обе пробирки добавляют 4 капли 25%-ного раствора аммиака и 3-4 капли насыщенного раствора хлорида аммония. Наблюдают растворение осадков.

### **2. Реакция с гидроксидами щелочных металлов**

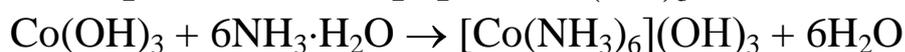
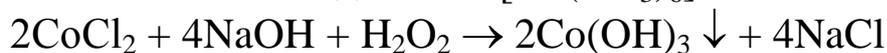
Гидроксиды щелочных металлов осаждают из водных растворов солей кобальта(II) основные соли синего цвета, которые при нагревании переходят в гидроксид кобальта(II) розового цвета:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта(II), прибавляют 1-2 капли 2М раствора NaOH. Наблюдают образование осадка основной соли синего цвета. К полученному осадку добавьте 1-2 капли 2М раствора NaOH и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте образование гидроксида кобальта(II) розового цвета.

### 3. Реакция с пероксидом водорода в щелочной среде.

При действии пероксида водорода в щелочной среде происходит окисление катиона  $\text{Co}^{2+}$  в катион  $\text{Co}^{3+}$ , в результате чего выделяется черный осадок гидроксида кобальта(III), растворяющийся в избытке концентрированного раствора аммиака с образованием комплексного соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  вишневого цвета.



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта(II), добавляют 1-2 капли 2М раствора NaOH и 2 капли 6%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наблюдают образование черного осадка гидроксида кобальта(III). Добавляют к полученному осадку 6 капель 25%-ного раствора аммиака. Наблюдают растворение осадка.

### 4. Реакция с тиоцианатом аммония – $\text{NH}_4\text{SCN}$

Катионы кобальта(II) в присутствии избытка тиоцианат-ионов образуют комплексное соединение синего цвета:



Комплекс неустойчив в водном растворе. Устойчивость комплекса повышается при извлечении его в менее полярный растворитель, например амиловый спирт.

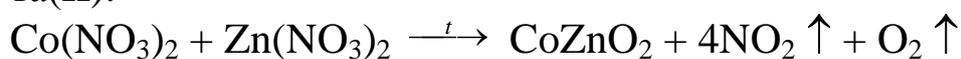
Реакция дробная. Проведению реакции мешают катионы:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

При определении кобальта в их присутствии медь(II) восстанавливают хлоридом олова(II) до меди(I). Железо(III) связывают фторидом натрия в бесцветный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

**Выполнение опыта (экстракционный способ).** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта(II), прибавляют 8 капель насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и 5-6 капель амилового спирта. Раствор встряхивают. Наблюдают окрашивание верхнего органического слоя в синий цвет.

### 5. Реакция с нитратом цинка – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Нитраты кобальта и цинка реагируют друг с другом в твердой фазе при нагревании с образованием соединения зеленого цвета – «зелени Ринмана», которое представляет собой цинкат кобальта(II):

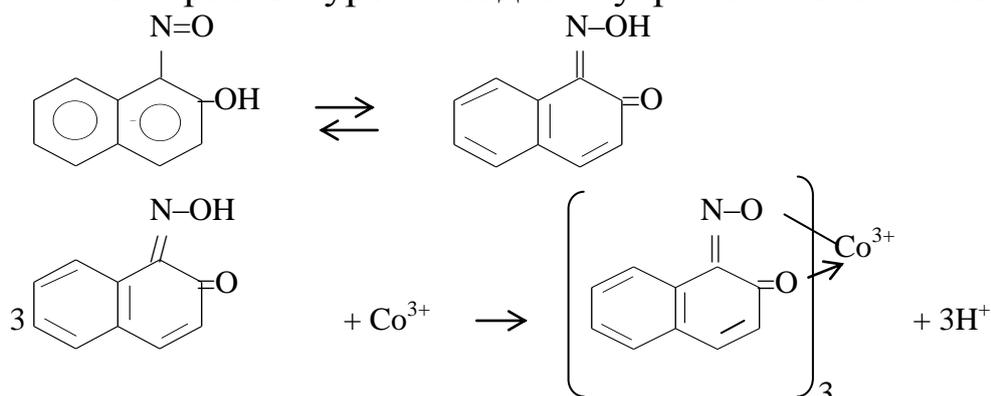


Реакцию проводят пирохимическим способом на фильтровальной бумаге, после сжигания которой образуется пепел зеленого цвета.

**Выполнение опыта.** Каплю раствора соли цинка наносят на фильтровальную бумагу, добавляют каплю раствора нитрата кобальта(II). Высушивают бумагу над пламенем спиртовки, затем сжигают. Зеленая зола указывает на присутствие ионов кобальта (II).

## 6. Реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом (реактив Ильинского)

Реактив Ильинского окисляет кобальт(II) в кобальт(III) с образованием красно-бурого осадка внутрикомплексной соли:



Реакция дробная. Проведению реакции мешают катионы:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта(II), 1-2 капли уксусной кислоты, 3 капли раствора 1-нитрозо-2-нафтола и содержимое пробирки нагревают. Наблюдают образование красно-бурого осадка.

## Аналитические реакции катиона никеля(II) (...3d<sup>8</sup>4s<sup>0</sup>)

### 1. Реакция с групповым реагентом – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

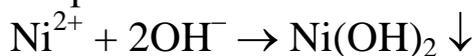
Водный раствор аммиака осаждает из растворов солей никеля(II) зеленый осадок основной соли никеля(II), который растворим в избытке реагента с образованием комплексного катиона – гексаамминникеля(II) сине-красного цвета:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли соли никеля(II), прибавляют 1-2 капли 2М раствора аммиака. Наблюдают образование осадка. К полученному осадку при перемешивании добавляют 3-4 капли 25%-ного раствора аммиака. Происходит растворение осадка.

## 2. Реакция с гидроксидами щелочных металлов

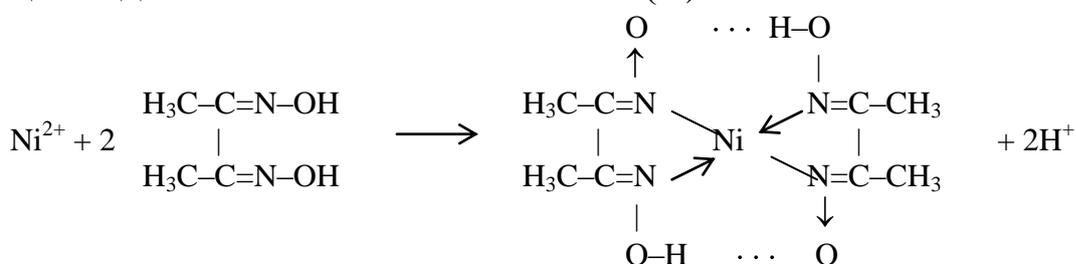
Гидроксиды щелочных металлов осаждают катионы никеля(II) в виде гидроксида никеля(II) светло-зеленого цвета, который растворяется в кислотах:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли никеля, прибавляют 1-2 капли 2М раствора NaOH. Наблюдают образование осадка. Полученный осадок разделите на две части и испытайте на растворимость в 2 М растворе NaOH и 2М растворе HCl. Напишите соответствующие уравнения реакций.

## 3. Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева)

Диметилглиоксим осаждает катионы никеля(II) в аммиачной среде (pH = 6-9) в виде внутрикомплексного соединения ало-красного цвета диметилглиоксимата никеля(II):



Реакция дробная, высокочувствительная. Определению мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , их предварительно связывают в нерастворимые фосфаты с помощью  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

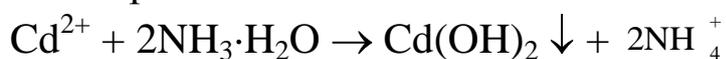
**Выполнение опыта (хроматографический способ).** На полоску фильтровальной бумаги помещают капилляром каплю раствора соли никеля(II). После впитывания раствора добавляют каплю диметилглиоксима, обрабатывают бумагу парами аммиака и наблюдают появление розового окрашивания.

Если анализируемый раствор содержит мешающие ионы, то на фильтровальную бумагу предварительно наносят каплю раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (для связывания мешающих ионов), каплю исследуемого раствора, еще каплю  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , после этого добавляют каплю раствора реагента и обрабатывают бумагу парами аммиака.

## Аналитические реакции катиона кадмия (...4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>)

### 1. Взаимодействие с групповым реагентом – NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

Водный раствор аммиака осаждает из растворов катионы кадмия в виде гидроксида кадмия белого цвета, который растворяется в избытке реагента:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли кадмия, добавляют 1-2 капли 2М раствора аммиака, наблюдают образование белого осадка гидроксида кадмия. Затем при перемешивании добавляют 6 капель 25%-ного раствора аммиака. Наблюдают растворение осадка.

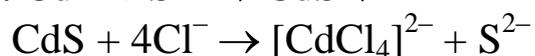
### 2. Реакция с гидроксидами щелочных металлов

Гидроксиды щелочных металлов осаждают катионы кадмия из растворов в виде гидроксида кадмия:  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли кадмия, добавляют 3 капли 2М раствора NaOH, наблюдают образование белого осадка гидроксида кадмия. Разделите полученный осадок на две части и испытайте на растворимость в 2М растворе NaOH и 2М растворе HCl. Напишите уравнения соответствующих реакций.

### 3. Реакция с сульфидом натрия – Na<sub>2</sub>S

Сульфид натрия образует с катионами кадмия осадок желтого цвета, растворимый в концентрированной соляной кислоте, 2М растворе азотной кислоты, а также в насыщенном растворе хлорида натрия:  $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS} \downarrow$



Реакция может быть использована для отделения сульфида кадмия от других катионов VI группы.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кадмия, прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдают образование желтого осадка. Осадок обрабатывают насыщенным раствором хлорида натрия. Наблюдают растворение осадка.

На основании изученных реакций составьте сводную таблицу основных аналитических реакций катионов VI аналитической группы.

## Контрольные вопросы

1. Какую окраску имеют продукты осаждения катионов VI группы раствором аммиака?
2. Какую окраску имеют аммиачные комплексы катионов VI группы? Напишите их формулы и дайте названия.
3. Как действует пероксид водорода в щелочной среде на кобальт(II)? Напишите соответствующее уравнение реакции и укажите цвет продукта реакции.
4. Какой катион VI группы окрашивает пламя? Укажите цвет пламени.
5. При выполнении какой аналитической реакции кобальта(II) применяют экстракцию? Для чего это необходимо?
6. Почему реакцию образования диметилглиоксимата никеля проводят в аммиачной среде? Поясните, написав соответствующее уравнение реакции.
7. Какие органические реагенты применяют для обнаружения катионов VI группы? Приведите их формулы.
8. Какую реакцию используют для отделения катиона меди(II) от кадмия(II)?
9. Какие фармакопейные реакции используют для обнаружения катиона меди(II)?
10. Какие реакции можно использовать для дробного обнаружения ионов кобальта(II), никеля(II), меди(II)?

Таблица 9

## Взаимодействие катионов VI аналитической группы с общими реагентами

№№ п/п	Реагенты	Катионы			
		Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
1.	Аммиак (недостаток)	Co(OH)Cl голубой осадок	Ni(OH)Cl светло-зеленый осадок	Cu(OH)Cl голубовато-зеленый осадок	Cd(OH) <sub>2</sub> белый осадок
2.	Аммиак (избыток)	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> грязно-желтый раствор	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> синий раствор	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> синий раствор	[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> бесцветный раствор
3.	NaOH	Co(OH)Cl голубой осадок	Ni(OH) <sub>2</sub> светло-зеленый осадок	Cu(OH) <sub>2</sub> голубой осадок	Cd(OH) <sub>2</sub> белый осадок
4.	NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>3</sub> черно-коричневый осадок	Ni(OH)Cl светло-зеленый осадок	Cu(OH)Cl голубовато-зеленый осадок	Cd(OH) <sub>2</sub> белый осадок
5.	Na <sub>2</sub> S	CoS черный осадок	NiS черный осадок	CuS черный осадок	CdS желтый осадок
6.	Реакции обнаружения	NH <sub>4</sub> SCN + амиловый спирт 1-нитрозо-2-нафтол	диметилглиоксим	NH <sub>3</sub> K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Na <sub>2</sub> S

## Занятие 7

### Тема: Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп

**Цель занятия:** 1. Научиться проводить качественный анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп.  
2. Закрепить знания по составлению уравнений реакций катионов IV-VI аналитических групп.

♪ На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Качественный анализ катионов VI аналитической группы».

#### *Вопросы для самоподготовки*

1. Какие из катионов IV-VI аналитических групп окрашены?
2. Назовите групповые реагенты на катионы IV, V, VI аналитических групп. Опишите их действие на катионы.
3. Какие из гидроксидов катионов IV-VI групп окисляются пероксидом водорода в щелочной среде?
4. Напишите формулы соединений, образующихся при взаимодействии катионов IV, V и VI групп с избытком аммиака. Укажите цвет образующихся соединений.
5. Что произойдет, если солянокислые растворы солей сурьмы(III), висмута(III), олова(III) разбавить водой и нагреть?
6. Назовите органические реагенты, используемые для обнаружения катионов IV-VI групп.
7. Какие из катионов IV-VI групп обладают окислительно-восстановительными свойствами?
8. При обнаружении каких катионов IV-VI групп используется экстракция образующихся соединений?

#### *Задачи для самостоятельного решения*

1. Определите pH раствора гидроксида калия с массовой долей 1,29% (с учетом ионной силы раствора). (*Ответ:* 13,26).
2. Рассчитайте концентрацию гипохлорит-ионов в 0,020 моль/дм<sup>3</sup> растворе хлорноватистой кислоты, если степень ионизации кислоты равна 0,12%. (*Ответ:*  $2,4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>).
3. Рассчитайте pH раствора фосфата натрия, содержащего 2,05 г соли в 250 см<sup>3</sup> раствора. (*Ответ:* 12,5).

4. Сколько мг хлорида аммония нужно прибавить к  $10 \text{ см}^3$   $0,10 \text{ моль/дм}^3$  раствора аммиака, чтобы получить раствор с концентрацией ионов оксония, равной  $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$ ? (*Ответ: 93 мг*).
5. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего  $0,0804 \text{ моль}$  гидрокарбоната натрия и  $0,0398 \text{ моль}$  карбоната натрия в  $1 \text{ дм}^3$  раствора. (*Ответ: 10,01*).

### Пример билета тестового контроля:

1. Групповым реагентом на катионы VI аналитической группы является:
  - 1) КОН
  - 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (разб.)
  - 3)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2. Сульфат меди применяют как: а) рвотное средство; б) при отравлениях фосфором; в) для приготовления глазных мазей.
  - 1) а, б
  - 2) б
  - 3) в
3. Специфическим реагентом на катион  $\text{Cu}^{2+}$  является:
  - 1)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
  - 2) диметилглиоксим
  - 3)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
 Привести уравнение реакции.
4. Реакцию  $\text{Co}^{2+}$  с  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  проводят пирохимическим способом на фильтровальной бумаге, образуется пепел:
  - 1) зеленого цвета
  - 2) синего цвета
  - 3) коричневого цвета
5. Какой реагент на катион  $\text{Cu}^{2+}$  является фармакопейным:
  - а)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; в) KI; г) Zn.
  - 1) а
  - 2) а, г
  - 3) б, в

### Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп

1. Прежде чем приступить к анализу, необходимо обратить внимание на цвет раствора и на характер осадка. В состав осадка могут входить продукты гидролиза Sn(II), Sn(IV), Sb(III), Sb(V), Bi(III). Анализируемый раствор может быть бесцветным или окрашенным. По окраске раствора можно сделать предположение о наличии тех или иных катионов IV-VI групп.
2. Определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги значение pH анализируемого раствора. Если при значениях  $\text{pH} = 2-4$  раствор не содержит осадка, то в растворе отсутствуют Sn(II), Sn(IV), Sb(III), Sb(V), Bi(III) и Fe(III), продукты гидролиза которых осаждаются в данном интервале pH. Если при этих значениях pH имеется осадок, то он содержит продукты гидролиза ука-

занных катионов. Если  $pH > 4$ , то осадок может содержать и другие катионы IV-VI групп.

### **Анализ раствора без осадка**

Полученный раствор делят на 3 части. Одну часть используют для предварительного обнаружения катионов дробным методом, другую для систематического анализа, третью – для контроля.

#### **I. Предварительные обнаружения**

##### ***Обнаружение катионов $Sb^{3+}$***

Обнаружение сурьмы проводят только в том случае, если исходный раствор имеет  $pH \leq 1$ . Для обнаружения сурьмы в исходном растворе можно применить реакцию образования ионного ассоциата с метиловым фиолетовым.

##### ***Обнаружение катиона $Bi^{3+}$***

В отсутствие сурьмы висмут(III) легко обнаруживается реакцией восстановления висмута(III) до металлического висмута действием  $SnCl_2$  в щелочной среде.

##### ***Обнаружение катионов $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$***

В отдельных пробах открывают железо(II) реакцией с  $K_3[Fe(CN)_6]$  и железо(III) реакцией с  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

##### ***Обнаружение катиона $Mn^{2+}$***

Марганец(II) обнаруживают реакцией окисления до перманганат-иона в кислой среде.

##### ***Обнаружение катионов $Cu^{2+}$***

Катион меди(II) открывают действием концентрированного раствора аммиака.

##### ***Обнаружение катиона $Co^{2+}$***

Катион кобальта(II) в отсутствие железа(III) и меди(II) определяют реакцией с 1-нитрозо-2-нафтолом.

##### ***Обнаружение $Ni^{2+}$***

В отсутствие катионов железа(III) и меди(II) никель(II) обнаруживают реакцией с диметилглиоксимом.

#### **II. Систематический анализ**

##### **1. Отделение сурьмы**

Эту операцию проводят только в том случае, если в исходном растворе обнаружена сурьма. Для отделения сурьмы к 1-2 см<sup>3</sup> исходного раствора добавляют 9-10 капель 2М раствора  $HNO_3$  и несколько капель 6%-ного раствора  $H_2O_2$ . Смесь нагревают на водя-

ной бане в течение 2-3 мин. Образующийся белый осадок  $\text{HSbO}_3$  отделяют центрифугированием и отбрасывают.

## 2. Обнаружение катионов IV аналитической группы

К центрифугату, оставшемуся после отделения сурьмы, прибавляют по каплям при перемешивании 2М раствор  $\text{NaOH}$  (до  $\text{pH} = 9-10$ ), затем еще полуторный объем этого раствора и 5-8 капель 6%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , смесь перемешивают и нагревают на водяной бане. В раствор переходят катионы IV группы, в осадке – катионы V и VI групп. Раствор отделяют от осадка центрифугированием и анализируют на присутствие катионов IV группы.

## 3. Анализ смеси катионов IV аналитической группы

Катионы IV группы открывают дробным методом из отдельных порций щелочного центрифугата.

### *Обнаружение катиона $\text{Cr}^{3+}$*

К нескольким каплям раствора добавляют 1М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислой реакции среды, несколько капель  $\text{H}_2\text{O}_2$ , смесь амилового спирта с диметиловым эфиром, встряхивают раствор. Окрашивание органического слоя в синий цвет свидетельствует о наличии надхромовой кислоты.

### *Обнаружение катионов $\text{Zn}^{2+}$*

К 2-3 каплям раствора прибавляют 2-3 капли дитизона в хлороформе, энергично встряхивают. Окрашивание обоих слоев в малиновый цвет свидетельствует о наличии ионов цинка.

### *Обнаружение катионов $\text{Al}^{3+}$*

Алюминий в щелочном центрифугате определяют реакцией с алizarином. Для этого 2-3 капли щелочного центрифугата подкисляют 2М раствором уксусной кислоты. На полоску фильтровальной бумаги, пропитанной раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , наносят 2 капли уксуснокислого раствора после чего поступают, как указано в разделе: «Аналитические реакции катионов IV аналитической группы».

### *Обнаружение олова*

8-10 капель щелочного центрифугата подкисляют 5-6 каплям концентрированного раствора соляной кислоты и погружают в этот раствор кусочек железной стружки для восстановления олова(IV) до иона  $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ . Через 2-3 мин стружку вынимают, а к раствору прибавляют по каплям 2М раствор  $\text{NaOH}$  сначала до образования осадка, затем до его растворения. В полученный щелочной раствор вносят 1-2 капли нитрата висмута(III). Наблюдают образование черного осадка металлического висмута.

#### 4. Разделение осадка гидроксидов V и VI аналитических групп

Осадок гидроксидов (основных солей) катионов V и VI групп обрабатывают избытком 25%-ного раствора аммиака при нагревании в течение 2-3 мин на водяной бане. При этом катионы VI группы переходят в раствор в виде комплексных соединений, а в осадке остаются гидроксиды катионов V группы. Смесь центрифугируют. В центрифугате определяют катионы VI группы.

#### 5. Анализ смеси катионов VI аналитической группы

##### *Отделение меди(II) от других катионов VI группы*

10 капель центрифугата перенесут в пробирку, подкислят 1М раствором серной кислоты и делят на 2 части.

В одной части проводят отделение меди(II) от других катионов VI группы. Во второй части – определяют катионы кобальта(II), никеля(II), кадмия(II), если в растворе отсутствуют катионы меди(II). Для отделения меди(II) к сернокислому раствору прибавляют 2-3 кристаллика тиосульфата натрия, нагревают на водяной бане 3-4 мин. Катион меди(II) выпадает в виде сульфида, катионы никеля(II), кобальта(II) и кадмия(II) остаются в растворе. Осадок отделяют центрифугированием. Сульфид меди растворяют в 4-5 каплях 2М раствора азотной кислоты при нагревании. Из полученного раствора катион меди(II) определяют частными реакциями.

##### *Обнаружение $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$*

Сернокислый раствор, предназначенный для обнаружения кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) в случае отсутствия меди(II), или центрифугат, оставшийся после отделения меди(II) действием тиосульфата, делят на три части. В одной определяют никель(II) реакцией с диметилглиоксимом, во второй – кобальт(II) реакцией с 1-нитрозо-2-нафтолом, в третьей части – кадмий(II) реакцией с сульфидом натрия (при  $\text{pH} \approx 0,5$ ).

#### 6. Анализ осадка гидроксидов V аналитической группы (без сурьмы)

##### *Отделение и обнаружение $\text{Mg}^{2+}$*

Осадок гидроксидов катионов V группы обрабатывают при перемешивании и нагревании на водяной бане насыщенным раствором хлорида аммония. Смесь центрифугируют. В центрифугате определяют катион магния (II) реакцией с гидрофосфатом натрия.

##### *Отделение и обнаружение $\text{Mn}^{2+}$*

Осадок гидроксидов катионов V группы, оставшийся после отделения магния(II), обрабатывают 2М раствором азотной кислоты

при нагревании на водяной бане и перемешивании стеклянной палочкой. При этом железо(III) и висмут(III) переходят в раствор, а в осадке остается бурого цвета марганцоватистая кислота.

Осадок отделяют от раствора центрифугированием. В осадке обнаруживают марганец.

### **Обнаружение $Fe^{3+}$ и $Bi^{3+}$**

Азотнокислый центрифугат, оставшийся после отделения осадка марганцоватистой кислоты, анализируют на содержание железа(III) и висмута(III) частными реакциями на эти ионы.

## **Анализ раствора с осадком**

К анализируемой смеси добавляют несколько капель 2М раствора азотной кислоты, нагревают в течение 4-5 мин при перемешивании на водяной бане. Если осадок полностью растворяется, то анализируемая смесь не содержит катионы сурьмы и полученный азотнокислый раствор анализируют также как и раствор без осадка.

Если осадок при действии азотной кислоты не растворяется, то его отделяют центрифугированием и анализируют на содержание сурьмы. Для этого осадок обрабатывают при нагревании концентрированным раствором соляной кислоты. В полученном растворе обнаруживают сурьму с метилвиолетом.

Центрифугат, полученный после отделения  $HSbO_3$ , анализируют также как и раствор без осадка.

## **Контрольные вопросы**

1. Укажите возможный состав осадка при анализе смеси катионов IV-VI групп, если рН раствора, содержащего осадок, меньше 4.
2. Какие катионы IV-VI групп можно обнаружить в их смеси дробным методом?
3. Перечислите основные этапы систематического анализа смеси катионов IV-VI групп.
4. Как отделяют сурьму от других катионов по ходу анализа смеси катионов IV-VI групп?
5. Как отделяют катионы IV группы от катионов V и VI групп?
6. Для чего при отделении катионов IV группы от катионов V и VI групп их смесь обрабатывают раствором гидроксида натрия с добавлением пероксида водорода? Напишите формулы соединений, образующихся в растворе и в твердой фазе.
7. Как отделяют катионы V группы от катионов VI группы?

8. Как можно разделить катионы магния и марганца(II) в их смеси?
9. Как отделяют медь(II) от других катионов VI группы?
10. Напишите уравнение растворения сульфида меди(II) в растворе азотной кислоты.

☞ На занятии № 8 проводится контрольная работа № 2 по теме: «Теоретические основы качественного химического анализа. Анализ катионов IV-VI аналитических групп».

### **Содержание контрольной работы.**

#### **1. Теоретические основы качественного химического анализа.**

Применение з.д.м. к кислотно-основным равновесиям в аналитической химии.

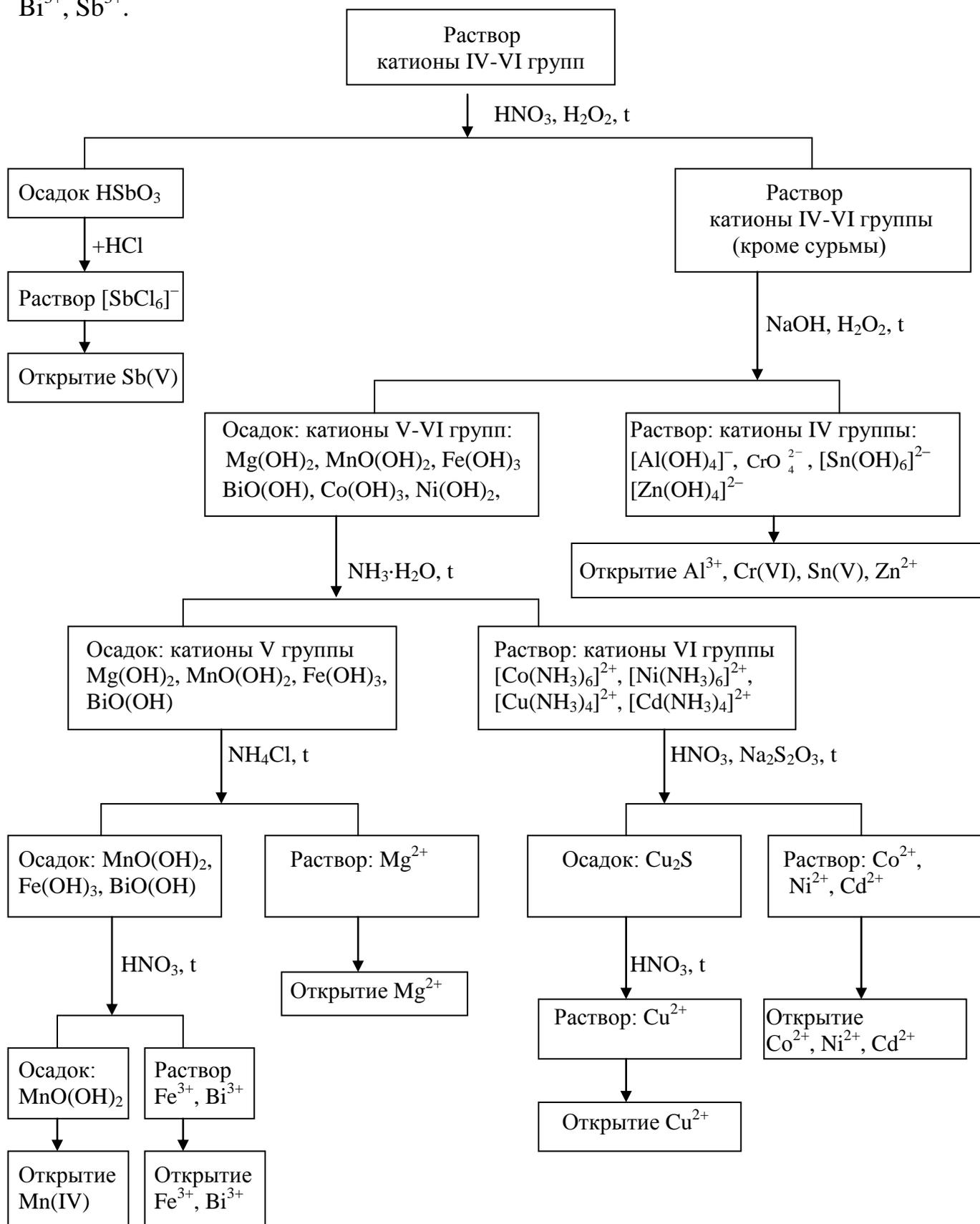
- 1.1. Протолитические равновесия в растворах слабых кислот и оснований. Основные понятия протолитической теории: кислота, основание, сопряженная кислотно-основная пара. Степень и константа ионизации, связь между ними. Константы кислотности и основности.  $pK$  кислот и оснований.
- 1.2. Автопротолиз воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Расчет  $pH$  растворов кислот и оснований.
- 1.3. Амфолиты. Использование их свойств в качественном химическом анализе катионов IV-VI аналитических групп.
- 1.4. Гидролиз солей как протолитическая реакция. Гидролиз по катиону и аниону. Константа и степень гидролиза, связь между ними. Расчет  $pH$  растворов солей. Подавление и усиление гидролиза. Использование гидролиза в качественном химическом анализе на примере катионов V аналитической группы.
- 1.5. Буферные растворы. Протолитическое равновесие в буферных растворах. Расчет  $pH$  буферных растворов. Понятие о буферной емкости. Применение буферных растворов в качественном химическом анализе.

#### **2. Кислотно-основной метод анализа.**

- 2.1. Состав IV-VI аналитических групп катионов, их общая химико-аналитическая характеристика. Групповые реагенты.
- 2.2. Частные реакции катионов IV-VI групп.
- 2.3. Дробный анализ смеси катионов IV-VI групп.
- 2.4. Систематический ход анализа смеси катионов IV-VI групп.

**Схема систематического анализа смеси катионов  
IV-VI аналитических групп  
по кислотно-основной классификации**

Предварительные испытания на катионы:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ .



### 3. Расчетные задачи.

- 3.1. Расчет pH растворов сильных кислот и оснований.
- 3.2. Расчет концентрации сильных кислот и оснований по величине pH.
- 3.3. Расчет pH растворов слабых кислот и оснований.
- 3.4. Расчет степени ионизации слабых электролитов.
- 3.5. Расчет константы и степени гидролиза солей.
- 3.6. Расчет pH растворов солей.
- 3.7. Расчет pH буферных растворов.
- 3.8. Расчет состава буферных растворов по величине pH.

#### Пример билета

1. Основные понятия протолитической теории: кислота, основание, сопряженная кислотно-основная пара. Степень и константа ионизации, связь между ними.
2. Анализ смеси катионов:  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ .
3. Рассчитайте pH раствора нитрита калия, содержащего 3,404 г соли в  $200\text{ см}^3$  раствора.
4. Как изменится pH аммиачного буферного раствора, содержащего по 0,1 моль аммиака и хлорида аммония в  $1\text{ дм}^3$  раствора, если к  $100\text{ см}^3$  этого раствора прибавить 0,002 моль хлороводорода?

## Занятие 8

### Тема: Аналитические реакции анионов I аналитической группы

- Цель занятия:**
1. Познакомиться с аналитической классификацией анионов.
  2. Изучить важнейшие окислители и восстановители, применяемые в аналитической химии.
  3. Научиться выполнять аналитические реакции анионов I аналитической группы.

♣ На занятии проводится письменная контрольная работа № 2 по теме: «Теоретические основы качественного химического анализа. Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп».

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Принципы аналитической классификации анионов.
2. Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых соединений. Групповые реагенты и состав групп.
3. Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах. Групповые реагенты и состав групп.
4. Общая характеристика анионов I аналитической группы. Состав группы. Действие группового реагента.
5. Анионы окислители и восстановители, входящие в состав I группы.
6. Анионы I группы, индифферентные по отношению к окислителям и восстановителям.
7. Анионы летучих кислот, входящие в состав I группы.

### **Упражнения и задачи для самостоятельного решения**

1. Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде, укажите аналитические признаки реакций:
  - а) сульфат натрия + хлорид бария  $\rightarrow$  ;
  - б) ацетат свинца + серная кислота  $\rightarrow$  ;
  - в) карбонат натрия + соляная кислота  $\rightarrow$  ;
  - г) известковая вода +  $\text{CO}_2 \rightarrow \dots + \text{CO}_2 \rightarrow$  ;
  - д) оксалат аммония + хлорид бария  $\rightarrow$  ;
  - е) гидрофосфат натрия + хлорид бария  $\rightarrow$  .
2. Закончите и уравняйте ионно-электронным методом уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:
  - а)  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;    в)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  ;
  - б)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;    г)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  .
3. Объясните, могут ли одновременно находиться в растворе следующие пары ионов:  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .
4. Рассчитайте pH раствора, полученного сливанием равных объемов 0,0100M и 0,0500M растворов азотной кислоты. (Ответ: 1,52).
5. Как изменится pH при добавлении к 1 дм<sup>3</sup> 0,0200M раствора гидроксида калия 0,0100 моль азотной кислоты? (Ответ: pH<sub>1</sub> = 12,3; pH<sub>2</sub> = 12,0).
6. Рассчитайте pH 0,100M раствора гидроксида аммония в присутствии 0,100 моль хлорида калия. (Ответ: 11,0).

7. Рассчитайте рН, константу гидролиза и степень гидролиза раствора фосфата натрия с молярной концентрацией  $0,100$  моль/дм<sup>3</sup>.  
(*Ответ:* рН = 12,65;  $K_h = 0,02$ ;  $h = 44,7\%$ ).
8. Рассчитайте молярную концентрацию раствора хлорида аммония, если рН этого раствора равен 5,20. (*Ответ:*  $6,9 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>).
9. Рассчитайте отношение молярных концентраций аммиака и хлорида аммония в аммиачном буферном растворе, имеющем рН 8,94.  
(*Ответ:* 1:2).
10. Сколько граммов ацетата натрия следует прибавить к  $5,0$  см<sup>3</sup>  $0,100$  моль/дм<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН 5,5? (*Ответ:* 0,23 г).

### Аналитическая классификация анионов

Анионы образуются в основном р-элементами, т.е. элементами главных подгрупп IV-VII групп 2-, 3-, 4- и реже 5- и 6-го периодов периодической системы элементов. В растворах в виде анионов могут быть бор – элемент III группы 2-го периода и ионы d-элементов в высших степенях окисления. Большинство р-элементов и d-элементы образуют анионы кислородсодержащих кислот:  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$  и др. Элементы главных подгрупп VI и VII групп образуют анионы бескислородных кислот:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$  и др.

В основу классификации анионов положены такие их свойства как способность к образованию малорастворимых солей с различными катионами, окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию, к образованию летучих кислот. Единой классификации анионов на группы, учитывающей все свойства анионов, не существует. В разных системах классификации количество групп анионов составляет от 2 до 6. В таблицах 10 и 11 представлены две наиболее широко применяемые системы классификации анионов.

В данных методических разработках используется классификация анионов, основанная на их способности образовывать малорастворимые соли бария и серебра. Групповыми реагентами в этом случае являются растворы  $BaCl_2$  и  $AgNO_3$ . Все анионы на основании этого признака разделены на три группы.

Разделение ионов и их обнаружение, основанное на применении групповых реагентов, называется систематическим анализом. Анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга. Поэтому обнаружение анионов ведут дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора с помощью характерных реакций. Групповые реагенты применяют не для отделения, а только для обнаружения групп анионов. Это позволяет в случае отрицательной реакции с групповыми реагентами не определять в растворе анионы данной группы.

Таблица 10

### Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей

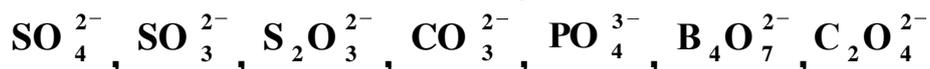
Номер группы	Групповой реагент	Анионы	Характеристика группы
I	BaCl <sub>2</sub> в нейтральной или слабощелочной среде	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Соли бария малорастворимы в воде, соли серебра растворимы в кислотах
II	AgNO <sub>3</sub> в присутствии 2M HNO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	Соли серебра малорастворимы в воде и разбавленной HNO <sub>3</sub>
III	Нет группового реагента	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Соли бария и серебра растворимы в воде

Таблица 11

### Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах

Номер группы	Групповой реагент	Анионы	Характеристика группы
I	Раствор KI в сернокислой среде	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	окислители
II	Раствор I <sub>2</sub> в KI	S <sup>2-</sup> ; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	восстановители
	Раствор KMnO <sub>4</sub> в сернокислой среде	S <sup>2-</sup> ; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ; NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; Cl <sup>-</sup> ; Br <sup>-</sup> ; I <sup>-</sup> ; CN <sup>-</sup> ; SCN <sup>-</sup>	
III	Нет группового реагента	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ; B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	индифферентная

### **I аналитическая группа анионов:**



### **Характеристика I аналитической группы анионов**

К I аналитической группе относят анионы кислот, образующих бариевые соли, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые (за исключением сульфата бария) в разбавленных минеральных кислотах.

Групповым реагентом является хлорид бария. Осаждения проводят в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7-9).

Анионы I группы также дают осадки с раствором нитрата серебра, но эти осадки растворимы в азотной кислоте, в отличие от солей, образуемых анионами II группы. С точки зрения окислительно-восстановительных свойств в I группе можно выделить анионы-восстановители:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , и индифферентные ионы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ .

По действию минеральных кислот в I группе можно выделить анионы летучих кислот:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , разрушающиеся в кислой среде с образованием газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  и серы в случае иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

### **Применение в медицине и фармации солей анионов I аналитической группы**

Соли анионов I аналитической группы широко применяются в медицине и фармации для самых различных целей.

Из солей серной кислоты в качестве лечебных препаратов используют  $\text{MgSO}_4$  – слабительное и гипотензивное средство,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – слабительное и желчегонное средство,  $\text{BaSO}_4$  – рентгеноконтрастное средство. Многие органические основания (атропин и др.) применяют в медицине в виде солей серной кислоты.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  применяется в качестве стабилизатора легко окисляющихся веществ.

$\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  назначают для лечения заболеваний желудка.

Соли фосфорной кислоты с органическими основаниями – антибиотиками, алкалоидами, применяют для лечения различных заболеваний.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – оказывает антисептическое и противовоспалительное действие.

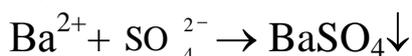
$\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  используют как антисептики для полосканий, промываний, смазывания.

## Аналитические реакции анионов I группы

### Аналитические реакции сульфат-иона $\text{SO}_4^{2-}$

#### 1. Действие группового реагента хлорида бария – $\text{BaCl}_2$ (фармакопейная реакция)

С солями бария сульфаты образуют нерастворимый в кислотах и щелочах осадок  $\text{BaSO}_4$  белого цвета:



Обнаружению мешают ионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , так как при подкислении выделяется белый осадок серы, нерастворимый в кислотах:

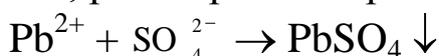


Отличить  $\text{BaSO}_4$  от серы можно, использовав способность сульфата бария к образованию с  $\text{KMnO}_4$  смешанных кристаллов розового цвета за счет соосаждения.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора сульфата натрия, подкисляют 2М  $\text{HCl}$ , прибавляют 5 капель 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  и 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Затем избыток  $\text{KMnO}_4$  восстанавливают 6%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый или розово-фиолетовый цвет.

#### 2. Реакция с нитратом свинца – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Нитрат свинца образует с сульфат-ионами белый кристаллический осадок  $\text{PbSO}_4$ , почти нерастворимый в воде и минеральных кислотах, растворимый при нагревании в щелочах и ацетате аммония:



При этом образуются гидроксокомплекс и комплексная соль ацетата и сульфата свинца, растворимые в воде.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3-4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и прибавляют 3-5 капель раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Наблюдают образование осадка. Испытывают отношение осадка к действию 2М  $\text{NaOH}$  при нагревании.

### 3. Микрористаллоскопическая реакция

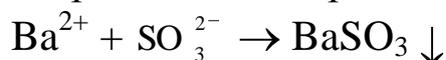
Сульфат-ионы осаждаются катионами кальция из концентрированного раствора в виде характерных кристаллов гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Выполнение опыта.** Каплю раствора соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  помещают на предметное стекло, прибавляют каплю раствора  $\text{CaCl}_2$  и нагревают на водяной бане до начала кристаллизации. Рассматривают под микроскопом игольчатые кристаллы гипса в виде пучков и звездочек.

## Аналитические реакции сульфит-иона $\text{SO}_3^{2-}$

### 1. Действие группового реагента хлорида бария – $\text{BaCl}_2$

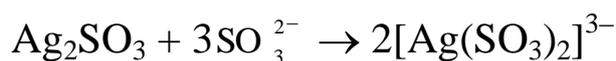
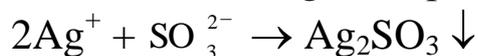
С солями бария сульфит-ионы образуют белый осадок  $\text{BaSO}_3$ , растворимый в минеральных кислотах:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора сульфита натрия, добавляют 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Наблюдают образование осадка. Затем в пробирку прибавляют соляную кислоту и наблюдают растворение осадка.

### 2. Реакция с нитратом серебра – $\text{AgNO}_3$

Нитрат серебра при взаимодействии с сульфат-ионами образует белый осадок  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ , растворимый в избытке сульфита натрия:



При кипячении осадок  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  разлагается с выделением оксида серебра:  $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{t} \text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$

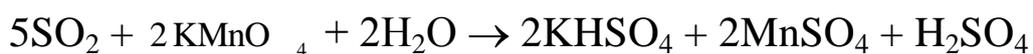
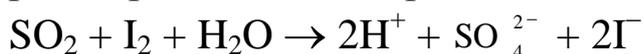
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и прибавляют по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдают образование осадка. Затем добавляют избыток  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и наблюдают растворение осадка.

### 3. Реакция с минеральными кислотами

Минеральные кислоты – соляная и серная, при действии на сульфиты выделяют свободную сернистую кислоту, которая разлагается с образованием сернистого газа:



Для обнаружения  $\text{SO}_2$  используют его способность обесцвечивать растворы иода или перманганата калия:



**Выполнение опыта.** Реакцию проводят в пробирке с газоотводной трубкой. В пробирку помещают 6-7 капель раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и столько же капель 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, другой конец которой опущен в пробирку с раствором иода, окрашенного раствором крахмала в синий цвет. Наблюдают обесцвечивание раствора иода.

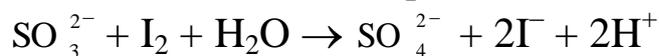
Раствор иода можно заменить очень разбавленным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Кроме сульфитов при подкислении выделяют  $\text{SO}_2$  также тиосульфаты. Поэтому обнаружение этой реакцией  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов в присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов не возможно.

### 4. Восстановительные свойства сульфит-иона

**Реакция с иодом.**

В нейтральной или слабокислой среде сульфиты, как и  $\text{SO}_2$ , восстанавливают иод и происходит обесцвечивание раствора:

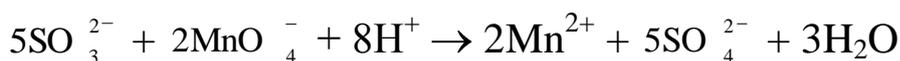


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 2-3 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1-2 капли раствора иода. Наблюдают обесцвечивание раствора иода. Проведению реакции мешают ионы  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{NO}_2^-$ , также способные восстанавливать галогены.

**Реакция с перманганатом калия.**

Перманганат калия также восстанавливается сульфитами. Реакцию можно проводить как в кислой, так и в щелочной среде.

В кислой среде сульфит-ионы восстанавливают ионы  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn}^{2+}$ . При этом раствор обесцвечивается:



При восстановлении в щелочной среде малиновая окраска  $\text{MnO}_4^-$  переходит сначала в зеленую (образование  $\text{MnO}_4^{2-}$ ), а затем бурую вследствие образования марганцовистой кислоты  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ :

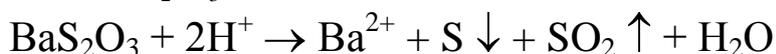
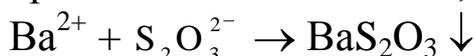


**Выполнение опыта.** В две пробирки помещают по 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в одну из них добавляют 2-3 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем по каплям в ту и другую пробирки добавляют раствор  $\text{KMnO}_4$ . Наблюдают обесцвечивание раствора в первой пробирке и выпадение темных хлопьев осадка во второй пробирке.

### Аналитические реакции тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

#### 1. Действие группового реагента хлорида бария - $\text{BaCl}_2$

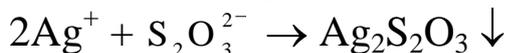
Хлорид бария при взаимодействии с анионами  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  дает белый кристаллический осадок, растворимый в соляной кислоте:



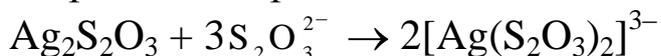
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Наблюдают образование осадка. Если осадок появляется не сразу из-за образования пересыщенного раствора, то его выделение можно ускорить, протирая стенки пробирки стеклянной палочкой.

#### 2. Реакция с нитратом серебра – $\text{AgNO}_3$ (фармакопейная)

Нитрат серебра при взаимодействии с анионами  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  дает белый осадок, который быстро желтеет, затем буреет, и в конце концов становится черным вследствие превращения в сульфид серебра:



В избытке раствора тиосульфата осадок тиосульфата серебра растворяется с образованием комплексных ионов:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и добавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование осадка и изменение его цвета. В другую пробирку помещают 1-2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , а затем

избыток (5-6 капель) раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Наблюдают растворение первоначально образующегося осадка.

### 3. Реакция с минеральными кислотами (фармакопейная)

Минеральные кислоты – серная и соляная, выделяют из растворов тиосульфатов свободную тиосерную кислоту, которая сразу же

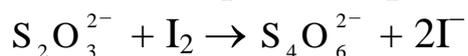


Образующаяся в результате реакции сера вызывает помутнение раствора. В аналогичной реакции сульфит-иона выделение серы не происходит. Поэтому данная реакция позволяет обнаружить  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы в присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора тиосульфата натрия, прибавляют 2-3 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдают помутнение раствора вследствие выделения серы.

### 4. Реакция с иодом

Тиосульфат-ионы восстанавливают иод в нейтральной или слабощелочной среде с образованием тетраиодатов:

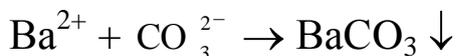


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора тиосульфата натрия и добавляют 2-3 капли раствора иода. Наблюдают обесцвечивание раствора иода.

## Аналитические реакции карбонат-иона $\text{CO}_3^{2-}$

### 1. Действие группового реагента хлорида бария - $\text{BaCl}_2$

С солями бария карбонат-ионы образуют белый кристаллический осадок  $\text{BaCO}_3$ , растворимый в минеральных кислотах и уксусной кислоте:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора карбоната натрия и прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Наблюдают образование осадка. Затем в пробирку прибавляют соляную кислоту и наблюдают растворение осадка.

### 2. Реакция с кислотами (фармакопейная)

Разбавленные минеральные кислоты, а также уксусная кислота разлагают карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$ :



Выделение  $\text{CO}_2$  обнаруживают с помощью газоотводной трубки, опущенной в известковую воду. Выпадает осадок  $\text{CaCO}_3$ :



Вследствие протекания реакции:



раствор в пробирке с известковой водой через некоторое время может стать прозрачным. В этом случае необходимо добавить еще раствор известковой воды:



Присутствие в исследуемом растворе ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  мешает обнаружению  $\text{CO}_3^{2-}$  из-за выделения  $\text{SO}_2$ , который также вызывает помутнение известковой воды:



Поэтому предварительно эти ионы следует окислять в анион  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Для этого перед обнаружением аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  необходимо добавить 4-6 капель  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

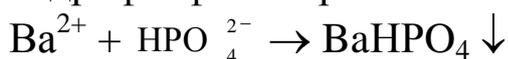
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5-8 капель раствора карбоната натрия, прибавляют равный объем 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и быстро закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, другой конец которой опущен в пробирку, заполненную известковой водой. Наблюдают помутнение известковой воды.

## Аналитические реакции фосфат-иона $\text{PO}_4^{3-}$

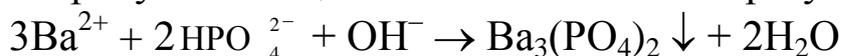
Для изучения реакций следует использовать растворы гидрофосфата натрия.

### 1. Действие группового реагента хлорида бария - $\text{BaCl}_2$

Хлорид бария с гидрофосфатом натрия образует белый осадок гидрофосфата бария  $\text{BaHPO}_4$ :



В присутствии щелочей или аммиака образуется средняя соль:



Свежеосажденные фосфаты растворимы в уксусной и минеральных кислотах (кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3-5 капель раствора гидрофосфата натрия, 1-2 капли раствора аммиака и прибавляют 3-5 капель раствора хлорида бария. Наблюдают образование осадка.

## 2. Реакция с нитратом серебра – $\text{AgNO}_3$ (фармакопейная)

Нитрат серебра при взаимодействии с солями фосфорной кислоты образует желтый осадок фосфата серебра, растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака:  $3\text{Ag}^+ + 2\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$

**Выполнение опыта.** В две пробирки помещают по 3-5 капель раствора гидрофосфата натрия и прибавляют по 3-5 капель раствора нитрата серебра. Наблюдают образование осадков и проверяют растворимость осадков в азотной кислоте и концентрированном растворе аммиака.

## 3. Реакция с магниезальной смесью (фармакопейная)

Магнезиальная смесь (раствор, содержащий  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ ) образует с гидрофосфатом натрия белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



Осадок растворим в уксусной и минеральных кислотах.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия, добавляют равный объем магниезальной смеси, перемешивают и наблюдают помутнение раствора.

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

Молибдат аммония в азотнокислой среде образует с фосфат-ионами желтый кристаллический осадок фосформолибдата аммония:



Осадок растворяется в избытке фосфата, поэтому реагент следует добавлять в большом избытке. При недостаточной концентрации фосфат-ионов осадок не образуется, но раствор окрашивается в желтый цвет.

Проведению этой реакции мешают восстановители  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , которые необходимо удалить до прибавления молибдата аммония. Это осуществляется окислением их азотной кислотой при нагревании.

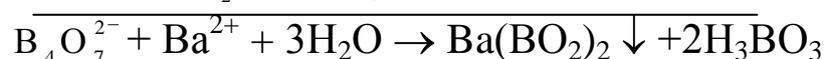
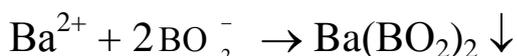
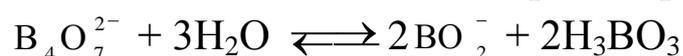
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют 5-6 капель концентрированного раствора  $\text{HNO}_3$  и 8-10 капель раствора молибдата аммония. Рас-

твор нагревают до 40-50°C. Наблюдают образование осадка или окрашивание раствора.

### Аналитические реакции тетраборат-иона $B_4O_7^{2-}$

#### 1. Действие группового реагента хлорида бария - $BaCl_2$

Хлорид бария с раствором тетрабората натрия образует белый кристаллический осадок метабората бария:

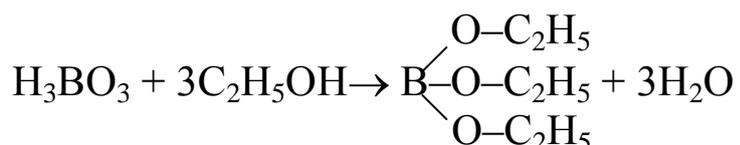


Образующийся осадок растворим в уксусной и минеральных кислотах.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора тетрабората натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Наблюдают образование осадка.

#### 2. Проба окрашивания пламени сложными эфирами борной кислоты (фармакопейная)

В присутствии серной кислоты и этилового спирта борат-ионы образуют борный эфир, который окрашивает пламя в зеленый цвет:

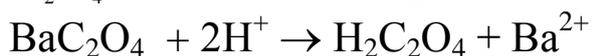
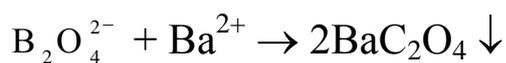


**Выполнение опыта.** В тигле или фарфоровой чашке выпаривают 4-5 капель раствора тетрабората натрия. К сухому остатку после охлаждения добавляют 3-4 капли концентрированной  $H_2SO_4$ , 5-6 капель этилового спирта, хорошо перемешивают и поджигают. Пламя горящего спирта по краям окрашивается в зеленый цвет.

### Аналитические реакции оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$

#### 1. Действие группового реагента хлорида бария - $BaCl_2$

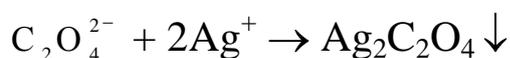
Хлорид бария с оксалат-ионами дает белый мелкокристаллический осадок, растворимый в минеральных кислотах и уксусной кислоте при кипячении:



**Выполнение опыта.** В две пробирки помещают по 2-3 капли раствора оксалата аммония и прибавляют по 2-3 капли раствора хлорида бария. Наблюдают образование осадка. В одну пробирку прибавляют раствор HCl, в другую – раствор CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдают растворение осадков.

## 2. Реакция с нитратом серебра – AgNO<sub>3</sub> (фармакопейная)

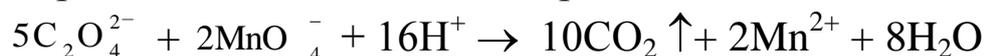
Нитрат серебра с оксалат-ионами образует белый творожистый осадок, растворимый в азотной кислоте и концентрированном растворе аммиака. Минеральные кислоты HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> разрушают осадок Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с образованием других малорастворимых соединений.



**Выполнение опыта.** В три пробирки помещают по 2-3 капли раствора оксалата аммония и прибавляют по 2-3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование осадков. В одну пробирку прибавляют раствор HNO<sub>3</sub>, во вторую – концентрированный раствор NH<sub>3</sub>, в третью – раствор HCl. Наблюдают происходящие изменения и записывают уравнения протекающих реакций.

## 3. Реакция с перманганатом калия – KMnO<sub>4</sub>

Перманганат калия в кислой среде окисляет оксалат-ионы до CO<sub>2</sub>:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора оксалата аммония, прибавляют 3-5 капель 1М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают на водяной бане до 70-80°C и по каплям прибавляют раствор KMnO<sub>4</sub>. Наблюдают обесцвечивание раствора и выделение бесцветного газа.

## Контрольные вопросы

1. Какие анионы I группы проявляют окислительно-восстановительные свойства? Приведите уравнения реакций, доказывающие наличие этих свойств.
2. Какие анионы летучих кислот входят в I группу? Приведите уравнения реакций взаимодействия солей, содержащих эти анионы с соляной кислотой.
3. Какие анионы I группы образуют бариевые соли растворимые в уксусной кислоте? Приведите уравнения реакций.

4. Приведите уравнения реакций обнаружения карбонат-иона. Что наблюдается при пропускании в известковую воду избытка диоксида углерода?
5. Какая специфическая реакция используется для обнаружения тиосульфат-иона? Напишите уравнение реакции.
6. Приведите уравнение реакции, позволяющей обнаружить тиосульфат-ион в присутствии сульфит-иона.
7. Какие анионы восстановители, входящие в состав I группы, обесцвечивают раствор иода, сернокислый раствор перманганата калия? Напишите уравнения соответствующих реакций.
8. Какой анион I группы открывается с помощью микрокристаллоскопической реакции. Приведите уравнение реакции.
9. Приведите уравнения качественных реакций обнаружения тетраборат иона. Укажите аналитические признаки реакций.
10. Какой из анионов I группы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , взаимодействует со всеми реагентами: хлорид бария, нитрат серебра, молибденовая жидкость, магниезиальная смесь? Приведите уравнения реакций.

Таблица 12

## Качественные реакции анионов I группы

Реагент	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$
$\text{BaCl}_2$	$\text{BaSO}_4$ белый осадок не растворим в $\text{HCl}$	$\text{BaSO}_3$ белый осадок	$\text{BaS}_2\text{O}_3$ белый осадок	$\text{BaCO}_3$ белый осадок	$\text{BaHPO}_4$ белый осадок	$\text{Ba(BO}_2)_2$ белый осадок
	Растворимы в $\text{HCl}$					
$\text{AgNO}_3$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ белый осадок	$\text{Ag}_2\text{SO}_3$ белый осадок	$\text{Ag}_2\text{S}$ черный осадок	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ белый осадок	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ желтый осадок	$\text{AgBO}_2$ белый осадок
$\text{HCl}$	–	$\text{SO}_2 \uparrow$	$\text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow$	$\text{CO}_2$	–	–
$\text{KMnO}_4$	–	обесцвечиван.	–	–	–	–
$\text{I}_2$		обесцвечиван.	обесцвечивание			
$\text{Pb(NO}_3)_2$	$\text{PbSO}_4$ белый осадок	$\text{PbSO}_3$ белый осадок	$\text{PbS}_2\text{O}_3$ белый осадок	$\text{PbCO}_3$ белый осадок	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ белый осадок	$\text{Pb(BO}_2)_2$ белый осадок
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 + \text{MgCl}_2$	–	–	–	–	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ белый осадок	–
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	–	–	–	–	$(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ желтый осадок	–
$\text{CaCl}_2$	$\text{CaSO}_4$ белый осадок	$\text{CaSO}_3$ белый осадок	$\text{CaS}_2\text{O}_3$ белый осадок	$\text{CaCO}_3$ белый осадок	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ белый осадок	$\text{Ca(BO}_2)_2$ белый осадок

## Занятие 9

### Тема: Применение ЗДМ к гомогенным равновесиям в окислительно-восстановительных системах. Аналитические реакции анионов II-III аналитических групп

- Цель занятия:**
1. Научиться рассчитывать окислительно-восстановительные потенциалы систем.
  2. Изучить влияние различных факторов на значение окислительно-восстановительных потенциалов и на направление протекания окислительно-восстановительных реакций.
  3. Научиться выполнять аналитические реакции анионов II и III групп.

#### *Вопросы для самоподготовки*

1. Обратимые окислительно-восстановительные системы.
2. Стандартные и реальные электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар. Уравнение В. Нернста. Электродвижущая сила (ЭДС).
3. Влияние концентрации ионов и pH на значение потенциалов и направление протекания окислительно-восстановительных реакций.
4. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций. Глубина протекания реакций.
5. Общая характеристика анионов II группы. Состав группы. Действие группового реагента.
6. Общая характеристика анионов III группы. Состав группы.

#### *Упражнения и задачи для самостоятельного решения*

1. Закончите и уравняйте ионно-электронным методом уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:
  - а)  $\text{Na}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
  - б)  $\text{KBr} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
  - в)  $\text{KI} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
  - г)  $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
  - д)  $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  .

2. Рассчитайте, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить хлорид-ионы перманганат-ионами в кислой среде?  
(*Ответ:* можно,  $\Delta E^{\circ} > 0$ ).
3. Рассчитайте, можно ли осуществить в стандартных состояниях веществ реакции окисления иодид- и бромид-ионов ионами железа(III)?  
(*Ответ:* окислить иодид-ионы можно,  $\Delta E^{\circ} > 0$ ; окислить бромид-ионы нельзя,  $\Delta E^{\circ} < 0$ ).
4. Рассчитайте реальный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , если отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм в растворе равно 10:1. (*Ответ:* 0,83 В).
5. Рассчитайте реальный окислительно-восстановительный потенциал платинового электрода в растворе, содержащем одинаковые молярные концентрации перманганата калия и сульфата марганца(II), рН раствора равен 2. (*Ответ:* +1,32 В).

## II аналитическая группа анионов: $Cl^{-}$ , $Br^{-}$ , $I^{-}$ , $S^{2-}$

### Характеристика II аналитической группы анионов

Ко II группе относятся анионы бескислородных кислот элементов главной подгруппы VII группы и серы, дающие нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте осадки солей серебра. Групповым реагентом является раствор нитрата серебра в присутствии азотной кислоты. Анионы I аналитической группы также дают осадки серебряных солей, но эти осадки растворимы в азотной кислоте, поэтому в ее присутствии их осаждение не происходит. Бариевые соли анионов II группы растворимы в воде, поэтому анионы II группы не осаждаются  $BaCl_2$  в отличие от анионов I группы.

Анионы II группы являются восстановителями разной силы. Сульфид-ион является сильным восстановителем, легко окисляется раствором иода, обесцвечивая его. Остальные восстановители:  $Cl^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $I^{-}$  окисляются более сильным окислителем – перманганатом калия, обесцвечивая его.

## Применение солей анионов II группы в медицине и фармации

NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> широко используются в виде инъекционных растворов при различных заболеваниях.

KBr, NaBr, NH<sub>4</sub>Br назначают в микстурах как средства, успокаивающие и регулирующие деятельность центральной нервной системы.

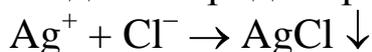
KI, NaI применяют при заболеваниях щитовидной железы, бронхиальной астме, воспалительных процессах.

## Аналитические реакции анионов II группы

### Аналитические реакции хлорид-иона

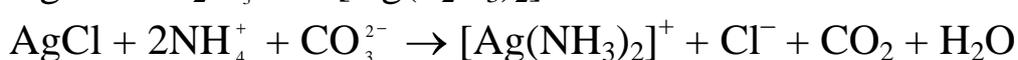
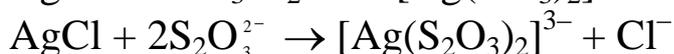
#### 1. Действие группового реагента нитрата серебра – AgNO<sub>3</sub> (фармакопейная реакция)

Нитрат серебра образует с хлорид-ионами белый творожистый осадок хлорида серебра:



На свету осадок становится серо-фиолетовым, а затем чернеет вследствие разложения.

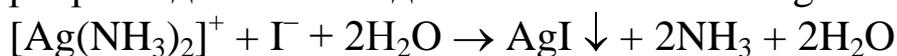
AgCl легко растворяется в концентрированном растворе аммиака, тиосульфате натрия и карбонате аммония:



При действии на раствор аммиачного комплекса серебра азотной кислоты выделяется осадок AgCl вследствие разрушения комплекса:



При действии бромида и иодида калия на аммиачный комплекс серебра выделяются осадки соответственно AgBr и AgI:

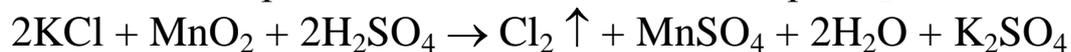


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора хлорида натрия, добавляют 3-6 капель раствора нитрата серебра. К полученному осадку добавляют 5-10 капель концентрированного

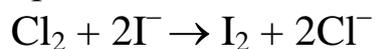
раствора аммиака и наблюдают растворение осадка. Затем содержимое пробирки делят на 2 части. В одну прибавляют 5 капель концентрированной азотной кислоты, а в другую – 5 капель раствора иодида калия и наблюдают выделение осадков.

## 2. Действие окислителей

Сильные окислители:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  в кислой среде окисляют хлорид-ионы до свободного хлора  $\text{Cl}_2$ :



Выделение свободного хлора легко обнаружить по запаху или по посинению иодидкрахмальной бумажки. В состав иодидкрахмальной бумажки входят  $\text{KI}$  и крахмал. При действии хлора иодиды окисляются до  $\text{I}_2$ , в присутствии которого крахмал образует иодкрахмальный комплекс синего цвета:



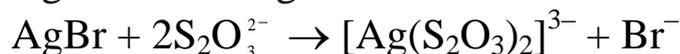
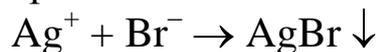
Проведению реакции мешают бромид- и иодид-ионы.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5-6 капель раствора  $\text{NaCl}$ , прибавляют 3 капли концентрированного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , немного  $\text{MnO}_2$ . Смесь нагревают под тягой. В верхнюю часть пробирки помещают иодидкрахмальную бумажку и наблюдают ее окрашивание.

## Аналитические реакции бромид-иона

### 1. Действие группового реагента нитрата серебра – $\text{AgNO}_3$ (фармакопейная реакция)

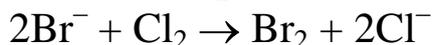
Нитрат серебра образует с бромид-ионами желтый осадок  $\text{AgBr}$ , не растворимый в азотной кислоте, плохо растворимый в концентрированном растворе аммиака, практически не растворимый в карбонате аммония, но хорошо растворимый в растворе тиосульфата натрия:



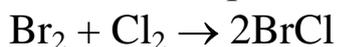
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора бромида натрия, добавляют 3-5 капель раствора нитрата серебра. Наблюдают образование бледно-желтого осадка. Полученный осадок испытывают на растворимость в концентрированном растворе аммиака, карбонате аммония и тиосульфате натрия.

## 2. Действие окислителей (фармакопейная реакция)

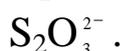
Окислители  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ , хлорная вода и другие, в кислой среде окисляют бромид-ионы до свободного брома:



Свободный бром хорошо экстрагируется из водного раствора хлороформом, окрашивая органический слой в оранжевый цвет. При избытке хлорной воды окраска раствора исчезает вследствие образования хлористого брома:



Проведению реакции мешают ионы-восстановители:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,



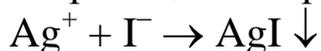
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора бромида натрия, добавляют 2-3 капли 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем добавляют несколько капель хлороформа и 1-2 капли хлорной воды. Пробирку взбалтывают. Наблюдают окрашивание органического слоя в оранжевый цвет.

Аналогичный эффект наблюдается, если в пробирку поместить 1-2 капли раствора бромида натрия, несколько капель концентрированной соляной кислоты, а затем несколько капель хлороформа и по одной капле добавить раствор  $\text{KMnO}_4$ . Содержимое пробирки встряхнуть. Органический слой при этом окрашивается в оранжевый цвет.

## Аналитические реакции иодид-иона

### 1. Действие группового реагента нитрата серебра – $\text{AgNO}_3$ (фармакопейная реакция)

Нитрат серебра при взаимодействии с иодид-ионами дает желтый осадок  $\text{AgI}$ , не растворимый в азотной кислоте и в аммиаке, но растворяющийся в растворе тиосульфата натрия:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора иодида калия, добавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование желтого осадка. Полученный осадок испытывают на растворимость в концентрированном растворе аммиака и в растворе тиосульфата натрия.

## 2. Реакция с солями свинца(II)

Нитрат или ацетат свинца(II) осаждают из растворов иодид-ионов желтый осадок  $PbI_2$ , растворяющийся в горячей воде и выпадающий при охлаждении раствора в виде золотистых чешуек:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора KI, прибавляют столько же раствора нитрата свинца(II). Наблюдают образование желтого осадка. К полученному осадку добавляют 2 см<sup>3</sup> воды, 3 капли уксусной кислоты и нагревают смесь до полного растворения осадка. Полученный раствор охлаждают и наблюдают выпадение золотых чешуек  $PbI_2$ .

## 3. Действие окислителей

### *Реакция с серной кислотой*

Концентрированная  $H_2SO_4$  окисляет иодид-ионы до свободного иода:

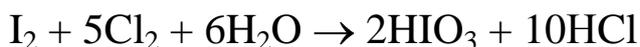
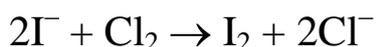


Свободный иод окрашивает раствор в бурый цвет или выделяется в виде темно-серого осадка. При нагревании смеси иод улетучивается в виде фиолетовых паров. Если к реакционной смеси добавить хлороформ, то происходит окрашивание слоя органического растворителя в характерный малиновый цвет.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли концентрированной серной кислоты, добавляют несколько кристалликов KI и 5 капель хлороформа. Пробирку встряхивают и наблюдают окрашивание органического слоя в малиновый цвет.

### *Реакция с хлорной водой (фармакопейная)*

Хлорная вода окисляет иодид-ионы до свободного иода, который экстрагируется хлороформом, окрашивая его в малиновый цвет. Избыток хлорной воды окисляет свободный иод до иодноватой кислоты при этом слой органического растворителя обесцвечивается:



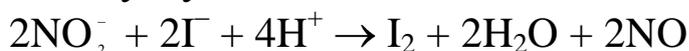
Аналогичный эффект наблюдается при действии на KI концентрированной HCl и  $KMnO_4$  в присутствии хлороформа.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора иодида калия, добавляют несколько капель хлороформа и 1-2 капли хлорной воды. Пробирку взбалтывают. Наблюдают окрашива-

ние органического слоя в малиновый цвет. Затем добавляют избыток хлорной воды. Наблюдают исчезновение окраски.

### **Реакция с нитрит-ионами**

Нитрит-ионы окисляют иодид-ионы в присутствии серной, соляной и уксусной кислот до свободного иода:



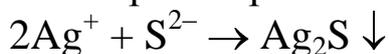
Окисление иодид-ионов в среде уксусной кислоты нитрит-ионами является специфичным и отличает ионы  $\text{I}^-$  от  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ . Выделение свободного иода обнаруживают по посинению крахмальной бумаги.

**Выполнение опыта.** На крахмальную бумагу помещают каплю раствора  $\text{NaNO}_2$ , затем каплю подкисленного раствора  $\text{KI}$  и сверху еще каплю раствора  $\text{NaNO}_2$ . Наблюдают появление синего окрашивания.

## **Аналитические реакции сульфид-иона**

### **1. Действие группового реагента нитрата серебра – $\text{AgNO}_3$**

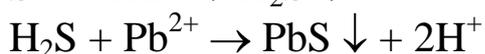
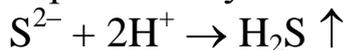
Нитрат серебра с сульфид-ионами образует черный осадок сульфида серебра, не растворимый в растворе аммиака, но растворимый в растворе азотной кислоты при нагревании:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора сульфида натрия, добавляют по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдают образование черного осадка. Полученный осадок испытывают на растворимость в концентрированном растворе аммиака, в растворе азотной кислоты при нагревании.

### **2. Реакция с сильными кислотами**

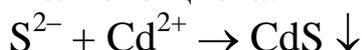
Сильные кислоты серная и соляная при действии на сульфиды выделяют сероводород, который обнаруживают по запаху или по почернению бумажки, смоченной раствором нитрата свинца:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора сульфида натрия, добавляют 2-3 капли 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , подносят фильтровальную бумажку, смоченную раствором нитрата свинца. Наблюдают образование черного пятна. Работу проводить под тягой!

### 3. Реакция с солями кадмия

Сульфид-ион с катионом кадмия образует осадок сульфида кадмия желтого цвета:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора сульфида натрия, добавляют 3 капли раствора хлорида кадмия, наблюдают образование желтого осадка.

### 4. Реакция с нитропруссидом натрия

Нитрозопентацианоферрат(II) натрия (нитропруссид натрия)

$Na_2[Fe(CN)_5NO]$  образует с сульфидами комплексное соединение красно-фиолетового цвета:



Ионы  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ , и  $SO_4^{2-}$  не мешают определению.

**Выполнение опыта.** На часовом стекле смешивают каплю сульфида натрия, каплю 2М раствора NaOH и каплю 1% раствора нитропруссид натрия. Наблюдают окрашивание раствора в красно-фиолетовый цвет.

## III аналитическая группа анионов: $NO_3^-$ , $NO_2^-$ , $CH_3COO^-$

### Характеристика III аналитической группы анионов

К III группе относятся анионы кислородсодержащих кислот, бариевые и серебряные соли которых растворимы в воде. Группового реагента анионы III группы не имеют.

Нитрит- и нитрат-ионы проявляют себя как окислители, сила которых зависит от кислотности среды. Оба иона окисляют иодид-ионы в сильноокислой среде до свободного иода. Нитрат-ионы в слабоокислой среде практически не окисляют иодид-ионы. Нитрит-ион обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Восстановительные свойства может проявлять в присутствии  $KMnO_4$  в серноокислой среде. Ацетат-ион индифферентен.

### Применение соединений анионов III аналитической группы в медицине и фармации

Ряд органических производных азотной кислоты: нитроглицерин, нитросорбит, нитранол, ее соли с органическими основаниями

широко применяются как сердечные средства при коронарной недостаточности.

$\text{NaNO}_2$  и ряд производных азотистой кислоты – амилнитрит и др., применяют при стенокардии и как противоядие при отравлении синильной кислотой.

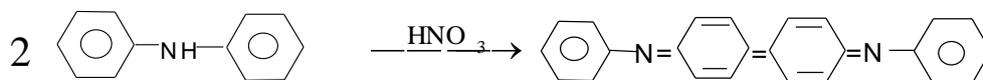
Соли и производные уксусной кислоты: ацетаты калия, свинца, гидрокортизона, кортизона и др., широко используют в медицинской практике. В этих соединениях ацетат-ион выступает в роли стабилизатора или функциональной группы, улучшающей физико-химические и терапевтические свойства лекарственных препаратов.

## Аналитические реакции анионов III группы

### Аналитические реакции нитрат-иона

#### 1. Реакция с дифениламином (фармакопейная)

Нитрат-ионы в кислой среде окисляют дифениламин до дифенилбензидина, имеющего синий цвет:



Реакцию с дифениламином используют также для обнаружения нитрит-ионов.

Протеканию реакции мешают сильные восстановители:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , Г.

**Выполнение опыта.** На чистое и сухое часовое стекло помещают 5 капель раствора дифениламина в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и добавляют каплю раствора нитрата натрия. Наблюдают появление ярко-синего окрашивания.

#### 2. Действие восстановителей

##### *Реакция с алюминием в щелочной среде*

Алюминий в щелочной среде восстанавливает нитрат-ион до аммиака, выделение которого можно открыть по посинению влажной лакмусовой бумажки:

Таблица 13

### Качественные реакции анионов II группы

Реагент	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{S}^{2-}$
$\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	$\text{AgCl}$ белый осадок, растворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{AgBr}$ светло-желтый осадок, слабо растворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и не растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{AgI}$ желтый осадок, не растворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Ag}_2\text{S}$ черный осадок растворим в $\text{HNO}_3$
Окислители	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$	S
Хлорная вода + хлороформ	–	$\text{Br}_2$ оранжевая окраска хлоро- форма	$\text{I}_2$ малиновая окраска хлороформа	–
$\text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$	–	–	$\text{I}_2$	–
$\text{H}_2\text{SO}_4$	–	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$	$\text{H}_2\text{S}$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{PbCl}_2$ белый осадок	$\text{PbBr}_2$ светло-желтый осадок	$\text{PbI}_2$ желтый осадок	$\text{PbS}$ черный осадок
$\text{CdCl}_2$	–	–	–	$\text{CdS}$ желтый осадок
Нитропруссид на- трия	–	–	–	Красно-фиолето- вая окраска

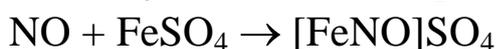


Обнаружению нитрат-иона этой реакцией мешают ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ , а также все другие анионы, содержащие азот.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора  $\text{NaNO}_3$  и 5 капель 2М  $\text{NaOH}$ , добавляют кусочек металлического алюминия. Пробирку закрывают ватным тампоном, сверху тампона помещают влажную индикаторную бумажку и оставляют на несколько минут. Наблюдают изменение цвета индикаторной бумажки.

### **Реакция с сульфатом железа(II)**

Сульфат железа(II) восстанавливает нитрат-ионы в кислой среде до оксида азота(II), который образует с  $\text{FeSO}_4$  комплексное соединение бурого цвета:

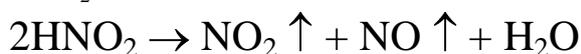


**Выполнение опыта.** На предметное стекло наносят каплю раствора  $\text{NaNO}_3$ , 1-2 кристалла  $\text{FeSO}_4$  и каплю концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдают образование вокруг кристаллов бурого кольца.

## **Аналитические реакции нитрит-иона**

### **1. Реакция с сильными кислотами (фармакопейная)**

При действии на растворы нитритов разбавленных растворов серной и соляной кислот выделяется свободная азотистая кислота, разлагающаяся с выделением оксидов азота:

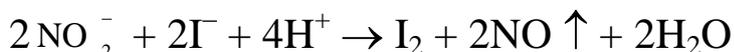


Пары выделяющегося диоксида азота имеют бурый цвет и хорошо заметны на белом фоне.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4 капли раствора  $\text{NaNO}_2$  и 4 капли 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдают выделение бурого газа.

### **2. Реакция с иодидом калия – KI**

В присутствии серной, соляной и уксусной кислот нитрит-ионы окисляют иодид-ионы до свободного иода.

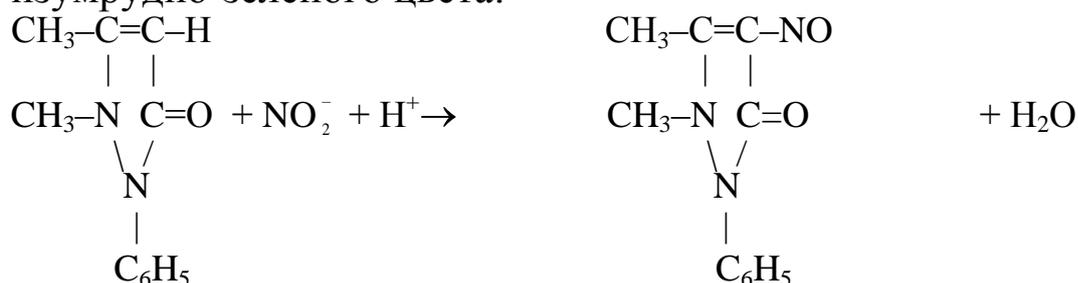


Свободной иод обнаруживают по посинению раствора крахмала. Ионы  $\text{NO}_3^-$  в этих условиях не реагируют с иодид-ионами, что используют при обнаружении  $\text{NO}_2^-$  в присутствии  $\text{NO}_3^-$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора нитрита натрия, подкисляют раствор 3-5 каплями 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют 2-3 капли раствора иодида калия и 1 каплю крахмала. Наблюдают окрашивание раствора в синий цвет.

### 3. Реакция с антипирином (фармакопейная)

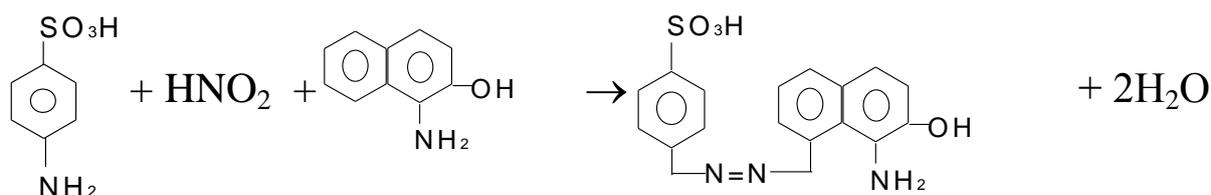
В кислой среде нитриты дают с антипирином нитрозо-антипирин изумрудно-зеленого цвета:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора нитрита натрия, добавляют 5 капель раствора антипирина и 1 каплю 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Перемешивают раствор. Наблюдают появление изумрудно-зеленой окраски.

### 4. Реакция с реактивом Грисса

Смесь сульфаниловой кислоты и 1-амино-2-нафтола – реактив Грисса, в нейтральной или кислой среде образует с нитритами азосоединение, окрашенное в красный цвет:



**Выполнение опыта.** Помещают на часовое стекло 2 капли раствора нитрита натрия, добавляют по одной капле раствора сульфаниловой кислоты и 1-амино-2-нафтола. Наблюдают характерную красную окраску образующегося азосоединения.

## Аналитические реакции ацетат-иона

### 1. Реакция с кислотами

При действии сильных кислот на соли уксусной кислоты выделяется свободная уксусная кислота, обладающая характерным запахом:

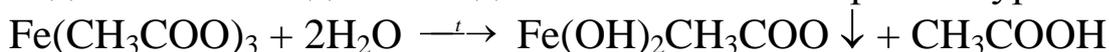


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора ацетата натрия, прибавляют 2-3 капли 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и осторожно нагревают на водяной бане. Обнаруживают выделяющуюся уксусную кислоту по запаху.

Определению мешают анионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , образующие в этих условиях газообразные продукты с резким запахом.

### 2. Реакция с хлоридом железа(III) (фармакопейная)

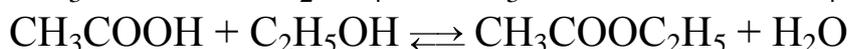
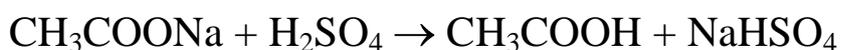
Хлорид железа(III) реагирует с ацетатом натрия с образованием темно-красного ацетата железа (III). При кипячении раствора выпадает хлопьевидный осадок основной соли красно-бурого цвета:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5-7 капель раствора ацетата натрия, добавляют 2-3 капли раствора хлорида железа(III). Наблюдают окрашивание раствора в темно-красный цвет. После этого содержимое пробирки нагревают до кипения. Наблюдают выпадение осадка.

### 3. Реакция образования сложных эфиров (фармакопейная)

Ацетат-ионы с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты образуют уксусно-этиловый эфир, имеющий характерный запах:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора ацетата натрия, 5 капель этилового спирта и 5 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь осторожно нагревают на водяной бане. Обнаруживают выделяющийся эфир по запаху.

Таблица 14

## Качественные реакции анионов III группы

Реагент	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
Дифениламин	Синее окрашивание	Синее окрашивание	–
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ бурое кольцо	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ бурое кольцо	–
$\text{FeCl}_3$	–	–	Красно-бурый осадок
Реактив Грисса	–	Красное окрашивание	–
$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$	–	$\text{I}_2$	–
$\text{Al} + \text{NaOH}$	$\text{NH}_3$	–	–
Антипирин	–	Зеленое окрашивание	–
$\text{H}_2\text{SO}_4$	–	$\text{NO}_2$ – бурый газ	–

## Контрольные вопросы

1. Какие анионы II и III аналитических групп обладают окислительно-восстановительными свойствами? Приведите уравнения реакций, доказывающие эти свойства.
2. Какие анионы летучих кислот входят во II и III группы? Приведите уравнения реакций взаимодействия этих анионов с соляной кислотой и укажите их аналитические признаки.
3. Приведите уравнения реакций и укажите окраску осадков, образующихся при взаимодействии анионов II группы с катионами серебра.
4. Какой общий реагент можно использовать для обнаружения бромид- и иодид-ионов?
5. Что произойдет при добавлении к хлороформному экстракту иода избытка хлорной воды? Напишите уравнение реакции.
6. Напишите уравнения реакций обнаружения ацетат-ионов. Укажите аналитические признаки.
7. Какие ионы и почему мешают обнаружению нитрит- и нитрат-ионов с дифениламином?
8. Какие ионы и почему мешают обнаружению нитрит-ионов реакцией с иодид-ионами?
9. Какие реакции позволяют обнаружить нитрит-ионы в присутствии нитрат-ионов?
10. При открытии каких анионов используют экстракцию?

## Занятие 10

### Тема: Применение ЗДМ к равновесиям в растворах комплексных соединений. Анализ смеси анионов

**Цель занятия:** 1. Углубить знания по строению комплексных соединений.  
2. Научиться рассчитывать концентрации ионов комплексообразователей и лигандов в растворах комплексных соединений.  
3. Выполнить экспериментальную задачу по определению анионов в смеси.

🎵 **На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Качественный анализ анионов».**

#### *Вопросы для самоподготовки*

1. Общая характеристика комплексных соединений.
2. Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии.
3. Константы устойчивости и константы нестойкости комплексных соединений.
4. Комплексные соединения ионов металлов с органическими реагентами. Функционально-аналитические, хромофорные и ауксохромные группы в органических реагентах.
5. Основные типы соединений с органическими реагентами, применяемые в анализе: внутрикомплексные соединения (хелаты), ионные ассоциаты.

#### *Упражнения и задачи для самостоятельного решения*

1. Укажите комплексообразователь, его заряд и координационное число в следующих соединениях:  $K_2[HgI_4]$ ;  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ;  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ;  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  $Na_3[Cr(OH)_6]$ .
2. Определите, какой из комплексных ионов:  $[HgBr_4]^{2-}$ ;  $[HgI_4]^{2-}$ ;  $[HgCl_4]^{2-}$  наименее прочен и почему?

3. Напишите уравнения реакций и объясните, почему хлорид диаминасеребра(I) разрушается под действием концентрированной азотной кислоты и иодида калия?
4. Напишите уравнения реакций получения диметилглиоксимата никеля, 8-оксихинолята магния, ализарината алюминия. Объясните их образование, укажите типы химических связей.
5. Напишите уравнения реакций комплексообразования, применяемые в анализе смеси катионов гидроксидной и аммиакатной групп. Назовите комплексные соединения.

### Пример билета тестового контроля:

1. По классификации, основанной на образовании малорастворимых солей к катионам I аналитической группы относят: а)  $S^{2-}$ ; б)  $SO_4^{2-}$ ; в)  $Γ$ ; г)  $C_2O_4^{2-}$ ; д)  $S_2O_3^{2-}$ ; е)  $CO_3^{2-}$ .  
1) а, б, г, д, е      2) а, б, в, г      3) б, г, д, е
2. Выберите реагент для обнаружения следующих анионов: 1)  $CH_3COO^-$ ; 2)  $NO_3^-$ ; 3)  $PO_4^{3-}$ .  
а) антипирин в кислой среде; б) хлорид железа(III); в) молибдат аммония в азотнокислой среде.  
1) 1 б; 2 в; 3 а      2) 1 б; 2 а; 3 в      3) 1 в; 2 б; 3 а
3. Какую реакцию используют для обнаружения тетраборат-иона?  
1) с хлоридом бария  
2) с нитратом серебра  
3) окрашивания пламени горелки сложными эфирами.  
Напишите уравнение соответствующей реакции.
4. Анализируемый раствор имеет  $pH < 2$ . Какие из перечисленных анионов не могут находиться в растворе: а)  $CO_3^{2-}$ ; б)  $NO_3^-$ ; в)  $S_2O_3^{2-}$ ; г)  $PO_4^{3-}$ ; д)  $Cl^-$ .  
1) а, в      2) а, б, в      3) б, г, д
5. Наличие каких анионов в растворе можно предположить, если перманганат калия, прибавленный к раствору меняет свою окраску: а)  $Cl^-$ ; б)  $Br^-$ ; в)  $Γ$ ; г)  $SO_3^{2-}$ ; д)  $SO_4^{2-}$ ; е)  $PO_4^{3-}$ ; ж)  $NO_2^-$ ; з)  $S_2O_3^{2-}$ .  
1) б, в, г, ж      2) а, б, в, г, ж, з      3) г, д, е, ж

## Анализ смеси анионов I-III аналитических групп

В предлагаемом ходе анализа предусматривается присутствие в растворе солей щелочных металлов, содержащих следующие анионы:

I группа:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ;

II группа:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ;

III группа:  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

В контрольной задаче исключается совместное присутствие окислителей и восстановителей.

Контрольную задачу получают в пробирке и делят ее содержимое на две части. Одну часть используют для анализа, другую оставляют для контроля.

При анализе раствора, содержащего смесь анионов I-III группы, используют в основном дробный метод в отдельных порциях раствора.

Начинать анализ целесообразно с предварительных испытаний для того, чтобы установить отсутствие в растворе некоторых анионов и, таким образом, упростить дальнейший анализ смеси.

### I. Предварительные испытания

#### 1. Определение pH исследуемого раствора

pH исследуемого раствора определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Если среда кислая ( $\text{pH} < 2$ ), то в растворе не могут присутствовать следующие анионы:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

Если среда щелочная ( $\text{pH} > 7$ ), то в растворе могут присутствовать практически все анионы.

Если среда нейтральная ( $\text{pH} = 7$ ), то в растворе могут присутствовать анионы сильных кислот:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

#### 2. Проверка присутствия анионов летучих кислот

В пробирку помещают 4-5 капель исследуемого раствора, добавляют 5 капель 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают. Если будет выделяться газ, то необходимо обратить внимание на его цвет и запах.

Выделение бурого газа ( $\text{NO}_2$ ) – признак присутствия иона  $\text{NO}_2^-$ , резкий специфический запах горячей серы ( $\text{SO}_2$ ) – указывает на присутствие ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Помутнение раствора за счет выделения серы с одновременным выделением  $\text{SO}_2$  также говорит о

возможном присутствии аниона  $S_2O_3^{2-}$ . Выделение бесцветного газа свидетельствует о присутствии иона  $CO_3^{2-}$ .

### 3. Проверка присутствия анионов-восстановителей

а) В пробирку помещают 3 капли исследуемого раствора, прибавляют 1-2 капли 2М раствора  $H_2SO_4$  и 2-3 капли раствора  $KMnO_4$ . Обесцвечивание раствора указывает на возможное присутствие анионов-восстановителей:  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ . При этом ионы  $Br^-$  и  $I^-$  окисляются до свободных  $I_2$  и  $Br_2$  и раствор окрашивается в бурый цвет.

б) В пробирку помещают 3 капли исследуемого раствора, прибавляют 1-2 капли 2М раствора  $H_2SO_4$ , 6-8 капель крахмала и 1-2 капли раствора иода. Если раствор обесцвечивается, то возможно присутствие анионов-восстановителей  $SO_3^{2-}$  и  $S_2O_3^{2-}$ .

### 4. Проверка присутствия анионов-окислителей

На часовое стекло помещают 3-4 капли дифениламина и 1 каплю исследуемого раствора. Появление синей окраски свидетельствует о наличии анионов-окислителей:  $NO_2^-$  или  $NO_3^-$ .

### 5. Проверка присутствия анионов I группы

В пробирку помещают 3-5 капель исследуемого раствора, прибавляют 3-5 капель раствора  $BaCl_2$ . Образование белого осадка указывает на присутствие анионов I группы. Проверяют растворимость осадка в избытке соляной кислоты. Если осадок не растворяется, то в растворе присутствуют сульфат-ионы.

### 6. Проверка присутствия анионов II группы

В пробирку помещают 3-5 капель исследуемого раствора, такое же количество 2М раствора  $HNO_3$  и 2-3 капли раствора  $AgNO_3$ . Образование осадка указывает на присутствие анионов II группы. Обращают внимание на цвет осадка. Выпадение желтого осадка указывает на наличие ионов  $Br^-$  и  $I^-$ , выпадение белого осадка, растворимого в растворе аммиака – на наличие ионов  $Cl^-$ .

По результатам предварительных испытаний составляют перечень анионов, которые возможно присутствуют в исследуемом растворе.

## II. Обнаружение отдельных анионов в смеси

### 1. Обнаружение анионов $S_2O_3^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $SO_4^{2-}$

Если предварительными испытаниями установлено, что в исследуемом растворе находятся серусодержащие анионы I группы:  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , то их обнаружение необходимо проводить систематическим методом.

**Обнаружение иона  $S_2O_3^{2-}$ .** Обнаружение иона  $S_2O_3^{2-}$  проводят двумя реакциями:

а) действием сильной кислоты;

б) действием раствора  $AgNO_3$ . (см. стр. 111).

Помутнение раствора вследствие образования серы в первом случае, и образование черного осадка  $Ag_2S$  во втором случае указывает на присутствие в растворе иона  $S_2O_3^{2-}$ .

**Обнаружение  $SO_3^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ .** Если ион  $S_2O_3^{2-}$  обнаружен, то его следует удалить, так как он мешает определению ионов  $S_2O_3^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ . Для этого к порции исследуемого раствора (15 капель), нагретого до 60-70°C, прибавляют избыток раствора  $Sr(NO_3)_2$  до полного осаждения осадка. Раствор с осадком оставляют на 30 мин. В осадке могут находиться  $SrCO_3$ ,  $SrSO_3$ ,  $SrSO_4$ ,  $SrHPO_4$ ,  $Sr(BO_2)_2$ , а в растворе ионы  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ .

Осадок отделяют центрифугированием, промывают холодной водой для удаления иона  $S_2O_3^{2-}$  и делят на две части.

**Обнаружение иона  $SO_3^{2-}$ .** К части осадка прибавляют 2-3 капли 2М раствора  $HCl$  и 2 капли раствора  $I_2$  (в присутствии крахмала). Обесцвечивание раствора указывает на присутствие сульфит-ионов.

**Обнаружение иона  $SO_4^{2-}$ .** К другой части осадка прибавляют избыток 2М раствора  $HCl$ . Если осадок полностью не растворяется, то следует сделать вывод о присутствии в анализируемом растворе сульфат-ионов.

### 2. Обнаружение иона $CO_3^{2-}$

При отрицательной пробе на ионы  $SO_3^{2-}$  и  $S_2O_3^{2-}$  ион  $CO_3^{2-}$  открывают в отдельной порции исследуемого раствора действием разбавленных минеральных кислот (см. стр. 112).

Если ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  присутствуют в исследуемом растворе, то их следует предварительно окислить в анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , так как они мешают обнаружению иона  $\text{CO}_3^{2-}$ . Для этого к 10 каплям исследуемого раствора необходимо прибавить столько же 6%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагреть на водяной бане, а затем провести обнаружение иона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### 3. Обнаружение иона $\text{PO}_4^{3-}$

Открытие фосфат-иона проводят по реакции с магниезиальной смесью или с молибденовой жидкостью (см. стр. 114).

При наличии в растворе ионов восстановителей их необходимо предварительно окислить, так как они мешают открытию  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона. Для этого 5 капель анализируемого раствора помещают в микротигель, добавляют 5 капель 2М раствора  $\text{HNO}_3$  и 6-8 капель молибденовой жидкости. Смесью нагревают до 40-50°C на водяной бане. Образование желтого кристаллического осадка или окрашивание раствора в желтый цвет доказывает присутствие  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона.

### 4. Обнаружение иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

При отсутствии в растворе карбонат-иона и анионов-восстановителей обнаружение оксалат-иона проводят следующим образом.

Помещают 1 см<sup>3</sup> анализируемого раствора в пробирку с газоотводной трубкой, добавляют несколько капель разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$  и столько же капель 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, другой конец которой опускают в пробирку с известковой водой. Первую пробирку нагревают до 60-70°C. При помутнении известковой воды и одновременном ослаблении окраски раствора  $\text{KMnO}_4$  делают заключение о наличии в растворе оксалат-иона.

При наличии мешающих анионов оксалат-ион вначале отделяют в виде оксалата кальция. Для этого 10 капель анализируемого раствора помещают в пробирку, прибавляют разбавленную уксусную кислоту до pH 4-5 (по универсальному индикатору), избыток раствора хлорида кальция и нагревают на водяной бане. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, промывают горячей водой и обрабатывают раствором серной кислоты при нагревании на водяной бане. К нагретому до 60-70°C раствору прибавляют по кап-

лям  $\text{KMnO}_4$ . В присутствии оксалат-ионов раствор обесцвечивается.

#### 5. Обнаружение иона $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

Тетраборат-ион обнаруживают реакцией образования летучих эфиров борной кислоты (см. стр. 115).

#### 6. Обнаружение ионов $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ и $\text{I}^-$

Если предварительными испытаниями установлено, что в исследуемом растворе находятся анионы II группы, то сначала проводят обнаружение ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ .

**Обнаружение ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ .** К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 5 капель хлороформа, 2-3 капли 2М раствора  $\text{HCl}$  и по каплям раствор  $\text{KMnO}_4$ . Содержимое пробирки встряхивают. Если в исследуемом растворе присутствуют ионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ , то органический слой сначала окрашивается в фиолетовый цвет, а при дальнейшем добавлении  $\text{KMnO}_4$  в оранжевый.

**Обнаружение ионов  $\text{Cl}^-$ .** При отсутствии в исследуемом растворе ионов  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  обнаружение хлорид-ионов проводят действием раствора  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  непосредственно в отдельной порции исследуемого раствора (см. стр. 121). Образование белого творожистого осадка, растворимого в растворе аммиака указывает на присутствие в растворе ионов  $\text{Cl}^-$ .

Если в растворе присутствуют ионы  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , то обнаружение ионов  $\text{Cl}^-$  проводят следующим образом. К 10-15 каплям исследуемого раствора прибавляют несколько капель 2М раствора  $\text{HNO}_3$  и по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$  до полного выделения осадка. В осадке могут находиться  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Осадок отделяют от раствора центрифугированием, промывают водой, затем прибавляют 10 капель 12%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Содержимое пробирки энергично встряхивают. Оставшийся осадок может содержать  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Его отделяют центрифугированием. В раствор переходят ионы  $\text{Cl}^-$  в виде  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . К центрифугату прибавляют 2М раствор  $\text{HNO}_3$ . Образование белого осадка указывает на присутствие в растворе хлорид-ионов.

#### 7. Обнаружение иона $\text{NO}_2^-$

Обнаружение нитрит-ионов проводят в отдельной порции исследуемого раствора с антипирином или реактивом Грисса (см. стр. 130).

## 8. Обнаружение иона $\text{NO}_3^-$

Обнаружение нитрат-ионов проводят в отдельной порции исследуемого раствора реакцией с дифениламином или с алюминием (см. стр. 127) в случае отсутствия в растворе ионов  $\text{NO}_2^-$ .

Следует иметь в виду, что нитрит-ионы легко окисляются и, если в растворе присутствует их большое количество, то всегда будут присутствовать и ионы  $\text{NO}_3^-$ . Поэтому специфичная реакция на  $\text{NO}_3^-$ -ионы не существует. С достаточной достоверностью можно обнаружить только больше количества ионов  $\text{NO}_3^-$  в присутствии малых количеств  $\text{NO}_2^-$ -ионов.

## 9. Обнаружение иона $\text{CH}_3\text{COO}^-$

Ацетат-ионы можно открыть в отдельной порции исследуемого раствора действием  $\text{FeCl}_3$  (см. стр. 131). Если в исследуемом растворе присутствуют ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  или  $\Gamma$ , то их необходимо удалить действием раствора  $\text{AgNO}_3$ , иначе они будут мешать определению иона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Для этого к 5-6 каплям исследуемого раствора добавляют 5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$ , если образуется осадок, то его удаляют центрифугированием. К 3-4 каплям центрифугата прибавляют равный объем раствора  $\text{FeCl}_3$ , разбавляют смесь 2 раза водой и нагревают. Образование бурых хлопьев свидетельствует о наличии ацетат-ионов.

По результатам исследования необходимо представить отчет, заполнив таблицу «Анализ смеси анионов». Показать, на каком этапе были обнаружены анионы в растворе. Подробно описать в данном случае реакции анионов.

### Контрольные вопросы

1. Какие индифферентные анионы можно обнаружить дробным методом при анализе смеси анионов?
2. Как проводят обнаружение тиосульфат-ионов в смеси с сульфит- и сульфат-ионами?
3. Как открывают сульфат-ион в присутствии сульфит- и тиосульфат-ионов?

4. Почему нельзя открывать карбонат-ион в присутствии сульфит- и тиосульфат-ионов?
5. Как проводят обнаружение карбонат-иона в присутствии мешающих анионов?
6. Как проводят обнаружение оксалат-иона в присутствии мешающих анионов?
7. Как обнаруживают иодид- и бромид-ионы при совместном присутствии?
8. Как обнаруживают хлорид-ион в смеси галогенид-ионов?
9. Какие реакции позволяют обнаружить нитрит-ион в присутствии нитрат-иона?
10. Как обнаруживают фосфат-ион в присутствии анионов восстановителей?

## **Занятие 11**

### **Тема: Применение ЗДМ к равновесиям в растворах комплексных соединений. Экстракция в качественном анализе катионов**

- Цель занятия:*
1. Ознакомиться с теорией экстракционных процессов.
  2. Научиться обнаруживать ионы в растворе, используя экстракционные реакции.
  3. Приобрести навыки по анализу смеси катионов VI группы методом экстракции.
  4. Научиться проводить расчеты концентраций ионов комплексообразователей и лигандов в растворах комплексных соединений.

#### ***Вопросы для самоподготовки***

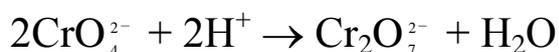
1. Что такое экстракция? Какие преимущества у экстракционных методов по сравнению с другими методами разделения?
2. Жидкостная экстракция. Основные понятия метода: экстрагент, экстракционный реагент, экстракт, реэкстракт, реэкстракция.

3. Какие растворителя наиболее часто используются в экстракционном анализе? Требования, предъявляемые к органическим растворителям.
4. Экстракционное равновесие. Закон распределения Нернста-Шилова.
5. Константа и коэффициент распределения. В каких случаях эти характеристики совпадают?
6. Фактор извлечения, его связь с коэффициентом распределения.
7. Основные типы экстракционных систем, имеющие наибольшее значение в анализе. Закономерности экстракции хелатных комплексов и ионных ассоциатов.
8. Что такое маскировка? Приведите примеры использования этого приема в экстракции.
9. Органические реагенты, применяемые в качественном анализе катионов IV-VI аналитических групп.
10. Использование экстракционных процессов в фармацевтическом анализе.

### **Обнаружение ионов с помощью экстракционных реакций**

#### **1. Обнаружение катиона хрома(III)**

Как известно, определение иона  $\text{Cr}^{3+}$  в растворах основано на его окислении до  $\text{CrO}_4^{2-}$  в щелочной среде с помощью пероксида водорода и последующим воздействием на хромат-ионы пероксидом водорода в сернокислой среде. В результате этого образуется надхромовая кислота –  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ :



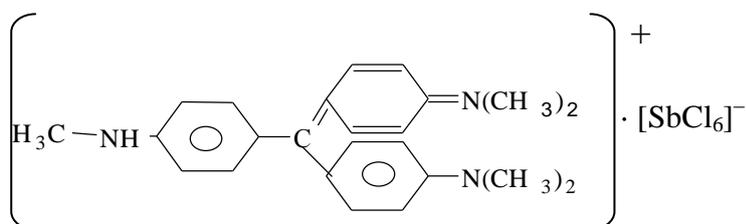
В водных растворах надхромовая кислота неустойчива, она устойчива в органических растворителях: диэтиловом эфире, амиловом спирте. В присутствии органического растворителя надхромовая кислота переходит в органический слой, окрашивая его в синий цвет.

Реакция является селективной. Она используется для дробного обнаружения  $\text{Cr}^{3+}$  в присутствии других катионов.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора соли хрома(III), добавляют по каплям 2М раствор NaOH до образования осадка гидроксида хрома(III) и далее до его растворения и образования гидроксокомплексов. Затем добавляют 5-6 капель 3%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Смесь нагревают на водяной бане до появления желтой окраски. К охлажденному раствору добавляют 3-5 капель 3%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 капель амилового спирта и 5 капель 1М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Раствор встряхивают. Экстракт окрашивается в синий цвет.

## 2. Обнаружение сурьмы (V)

Сурьма(V) при подкислении соляной кислотой образует комплексный ион [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, способный экстрагироваться неполярными растворителем в виде ионных ассоциатов с катионами некоторых органических красителей, например метилового фиолетового:



Реакция специфична.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора сурьмы(III), добавляют 3 капли концентрированной соляной кислоты, 2 капли раствора NaNO<sub>2</sub> (для окисления иона Sb(III) до Sb(V)) и 3 капли насыщенного раствора мочевины (для удаления избытка нитрит-ионов). Полученную смесь слегка подогревают. Затем 2 капли полученной смеси помещают в пробирку и приливают 1 см<sup>3</sup> 0,01% раствора метилового фиолетового и 6 капель бензола. Энергично встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет.

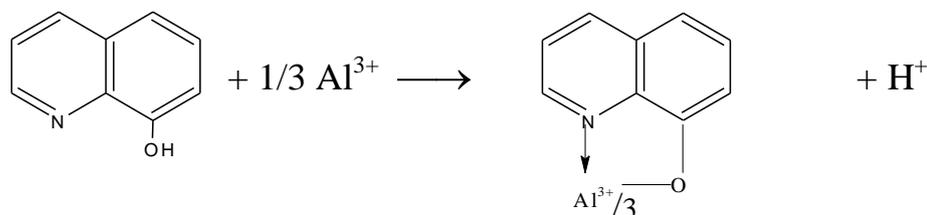
## 3. Обнаружение катиона кобальта(II)

Катионы кобальта(II) образуют с тиоцианат-ионами комплексное соединение состава [Co(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Комплекс неустойчив в водном растворе ( $\beta = 1 \cdot 10^3$ ). Устойчивость комплекса повышается при извлечении его в менее полярный растворитель, например амиловый спирт. Проведению реакции мешают катионы Fe<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup>. При определении кобальта(II) в их присутствии медь(II) восстанавливают хлоридом олова(II) до меди(I). Железо(III) связывают фторидом натрия в бесцветный комплекс [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и по 1 капле растворов солей кобальта(II), меди(II) и железа(III), добавляют NH<sub>4</sub>SCN в виде сухой соли. Раствор окрашивается в кроваво-красный цвет, что свидетельствует о присутствии в растворе Fe<sup>3+</sup>. Добавляют KF до исчезновения кроваво-красной окраски и появления коричнево-желтой окраски раствора, свидетельствующей о наличии Cu<sup>2+</sup>. Добавляют несколько капель раствора хлорида олова(II), 6-8 капель амилового спирта. Встряхивают раствор. Экстракт окрашивается в синий цвет.

#### 4. Обнаружение катиона алюминия

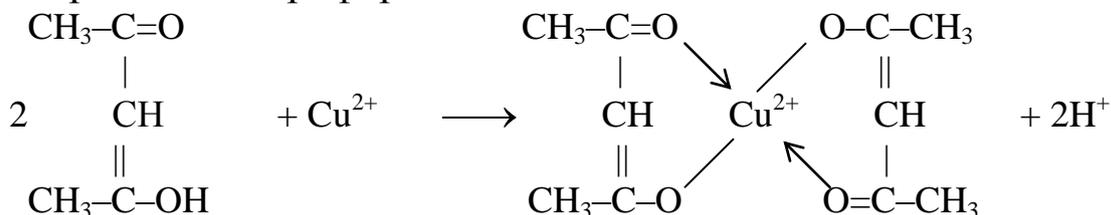
Катион алюминия образует с 8-оксихинолином в уксуснокислой среде внутрикомплексное соединение желтого цвета, плохо растворимое в воде и хорошо растворимое в некоторых органических растворителях:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли алюминия, добавляют кристаллический ацетат натрия до pH = 5, равный объем 10%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе и экстрагируют в течение 1-2 мин. Органический слой окрашивается в желтый цвет.

#### 5. Обнаружение катиона меди(II)

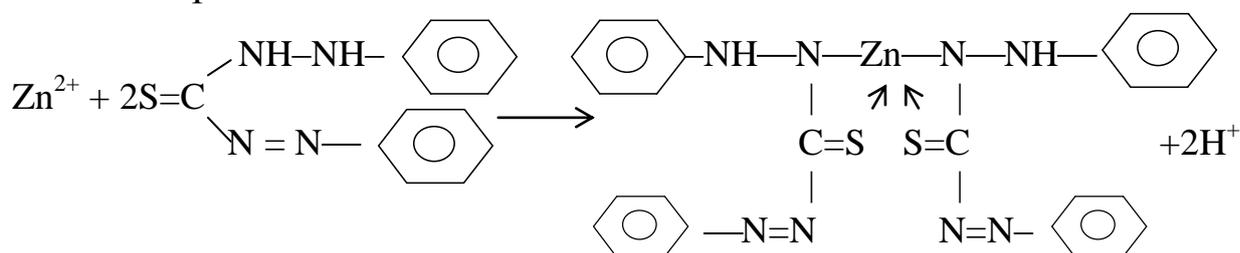
Катион меди(II) образует с ацетилацетоном в азотнокислой среде внутрикомплексное соединение сине-зеленого цвета, хорошо растворимое в хлороформе:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора соли меди(II), добавляют 1-2 капли 2М раствора HNO<sub>3</sub> (pH = 1-2), встряхивают пробирку 1 минуту. В присутствии меди(II) экстракт окрашивается в сине-зеленый цвет.

## 6. Обнаружение катиона цинка

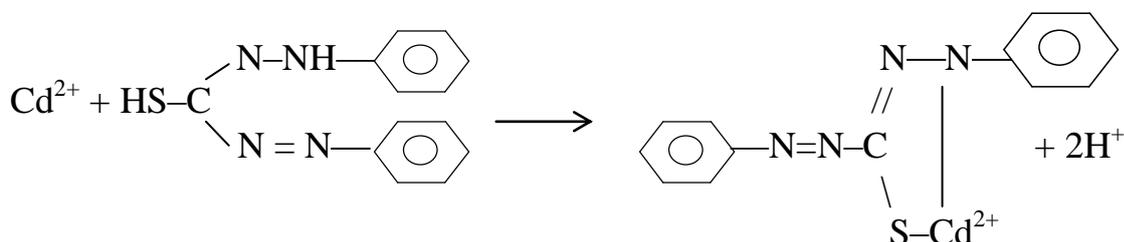
Катион цинка образует с раствором дитизона в хлороформе в уксуснокислой среде (рН = 4-5) внутрикомплексное соединение малиново-красного цвета:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли цинка, добавляют сухой ацетат натрия до рН = 4-5, равный объем 0,02%-ного раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ , встряхивают. Экстракт окрашивается в красный цвет. К экстракту добавляют 10 капель 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . В присутствии ионов цинка водная фаза окрашивается в красный цвет (отличие дитизоната цинка от дитизонатов всех других катионов).

## 7. Обнаружение катиона кадмия

Катион кадмия(II) образует с раствором дитизона в хлороформе в щелочной среде внутрикомплексное соединение красного цвета:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кадмия(II), прибавляют 2-3 капли 20%-ного раствора тартрата натрия, 2-3 капли 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$  и экстрагируют, добавив  $1 \text{ см}^3$  0,002%-ного раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . В присутствии кадмия(II) органический слой окрашивается в красный цвет.

## Разделение смеси катионов VI аналитической группы: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ методом экстракции

### 1. Предварительные обнаружения

#### Обнаружение кобальта(II)

К 5 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора хлорида олова(II) и сухую соль  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 5-7 капель амилового

спирта, встряхивают раствор. В присутствии кобальта(II) экстракт окрашивается в синий цвет.

### **Обнаружение никеля(II)**

К 5 каплям исследуемого раствора добавляют каплю 20%-ного раствора тартрата натрия, каплю 10%-ного раствора солянокислого гидроксилamina и 10%-ный раствор аммиака до  $\text{pH} = 9$ . Экстрагируют насыщенным раствором диметилглиоксима в хлороформе. В присутствии никеля(II) экстракт окрашивается в розовый цвет.

## **2. Обнаружение и отделение меди(II)**

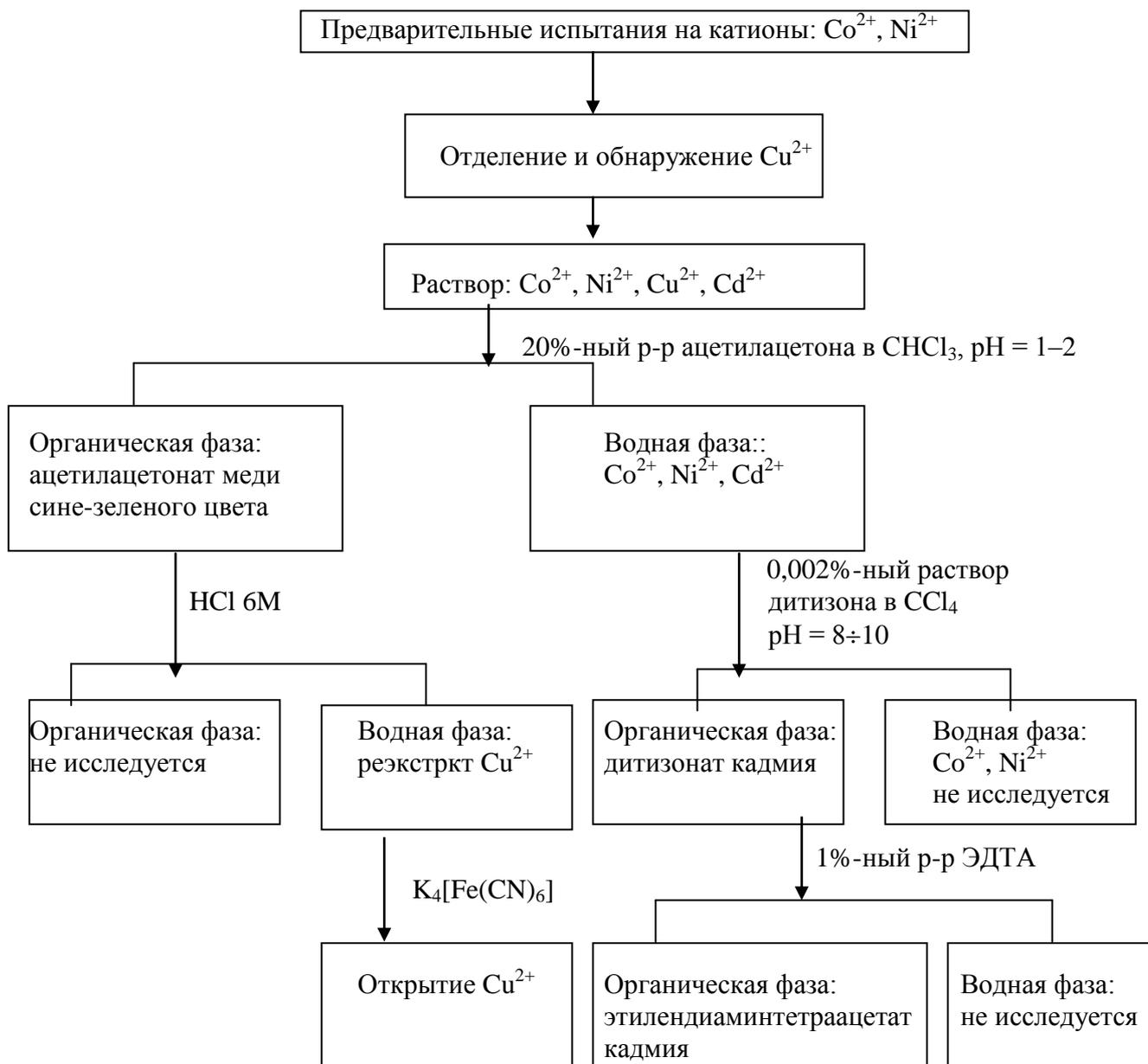
В делительную воронку помещают 20 капель исследуемого раствора, добавляют 1-2 капли 2М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} = 1-2$ ), 20 капель 20%-ного раствора ацетилацетона в хлороформе. Закрывают делительную воронку пробкой и встряхивают 1 мин. После расслаивания фазы разделяют. В присутствии меди(II) экстракт имеет сине-зеленую окраску. В этом случае водную фазу помещают опять в делительную воронку для повторной экстракции, добавляют к ней 10 капель раствора ацетилацетона, встряхивают 1 мин. После расслаивания фазы разделяют. Экстракты, содержащие ацетилацетонат меди(II), объединяют. В водной фазе находят катионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Катионы меди(II) необходимо удалять из исследуемого раствора, так как они мешают обнаружению катионов кадмия(II).

Для доказательства присутствия меди(II) в экстракте в пробирку с экстрактом добавляют 20 капель 6М раствора  $\text{HCl}$  и встряхивают. Отбирают часть реэкстракта пипеткой. Доказывают в нем наличие катиона меди(II) реакцией с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

## **3. Обнаружение кадмия(II)**

Водную фазу, содержащую катионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , помещают в делительную воронку, добавляют 4-5 капель 20%-ного раствора тартрата натрия, 2 капли раствора диметилглиоксима в этаноле, и 2-5 капель 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$  (до  $\text{pH} = 8-10$ ), 20 капель 0,002%-ного раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ , закрывают пробкой и энергично встряхивают. В присутствии  $\text{Cd}^{2+}$  органический слой окрашивается в красный цвет. Экстракт переносят в пробирку, добавляют 1%-ный раствор ЭДТА, встряхивают. Органическая фаза окрашивается в темно-зеленый цвет.

## Схема анализа смеси катионов VI аналитической группы экстракционным методом



## Контрольные вопросы

1. Как можно обнаружить кобальт(II) в присутствии железа(II) и меди(II) реакцией с тиоцианатом калия? Какое вещество используют при этом в качестве маскирующего комплексообразователя для иона железа(II)?
2. Как отличить дитизонат цинка от дитизонатов других металлов?
3. Назовите хелатный комплекс меди(II), имеющий аналитическое значение. В какой цвет окрашено это соединение?
4. Почему при обнаружении хрома(III) по реакции образования надхромовой кислоты образующуюся кислоту необходимо экстрагировать органическим растворителем?
5. В каких условиях образуется дитизонат кадмия? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите ее аналитический эффект.
6. Какой органический краситель может быть использован в качестве реагентов для открытия сурьмы?
7. Предложите экстракционный вариант разделения меди(II) и кадмия.
8. Что такое реэкстракция? Поясните на примере анализа катионов VI группы.

☞ На занятии 12 проводится письменная контрольная работа № 3 по теме: «Основы качественного анализа. Анализ анионов I-III аналитических групп».

## Содержание контрольной работы

### 1. Теоретические основы качественного анализа.

- 1.1. Применение закона действующих масс к равновесиям в окислительно-восстановительных системах.
  - Обратимые окислительно-восстановительные системы. Уравнение Нернста. Окислительно-восстановительные электродные потенциалы (стандартный, реальный, формальный).
  - Электродвижущая сила гальванического элемента. Влияние концентрации ионов и pH на значения потенциалов окисли-

тельно-восстановительных пар и на направление протекания реакций в растворах.

- Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций. Глубина протекания реакций.
- Использование окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе.

## 1.2. Применение закона действующих масс к равновесиям в растворах комплексных соединений.

- Общая характеристика комплексных (координационных) соединений.
- Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Устойчивость, растворимость, окраска комплексных соединений.
- Константы устойчивости и константы нестойкости комплексных соединений.
- Комплексные соединения ионов металлов с органическими реагентами. Функционально-аналитические, хромофорные и ауксохромные группы в органических реагентах.
- Основные типы соединений с органическими реагентами, применяемые в анализе: внутрикомплексные соединения (хелаты), ионные ассоциаты.
- Важнейшие органические реагенты, применяемые в анализе: 1-нитрозо-2-нафтол; диметилглиоксим; ализарин; дитизон; 8-оксихинолин; купрон; магнезон; дифенилкарбазид и др.
- Использование комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами в анализе.

## 2. Анализ анионов.

2.1. Аналитическая классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых соединений. Групповые реагенты и состав аналитических групп анионов.

2.2. Аналитические реакции анионов I-III групп.

2.3. Анализ смеси анионов.

## 3. Расчетные задачи.

3.1. Расчет реального потенциала окислительно-восстановительной пары.

3.2. Определение направления окислительно-восстановительных реакций в стандартных условиях.

3.3. Определение направления окислительно-восстановительных реакций в реальных условиях.

- 3.4. Расчет глубины протекания окислительно-восстановительных реакций.
- 3.5. Расчет концентрации ионов комплексообразователей и лигандов в растворах комплексных соединений.
- 3.6. Расчет возможности осаждения ионов металла-комплексообразователя при добавлении ионов, образующих с ним малорастворимые соединения.

### Пример билета

1. Характеристика комплексных (координационных) соединений.
2. Характеристика реакции и анализ смеси анионов:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .
3. Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары железо(III)-железо(II) равен 0,71 В. Чему равно отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары в растворе?
4. Как изменится равновесная концентрация ионов серебра(I) в 0,2 моль/дм<sup>3</sup> растворе калия дицианоаргентата(I), если в этот раствор добавить цианид калия до концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>?

## Занятия 12-13

### Тема: Анализ соли или смеси сухих веществ

*Цель занятий:* Используя знания, полученные при изучении методов качественного анализа, самостоятельно проанализировать соль или смесь сухих солей.

☞ На занятии проводится письменная контрольная работа № 3 по теме: «Основы качественного анализа. Анализ анионов I-III аналитических групп».

### Экспериментальная часть

#### Предварительные испытания

Прежде чем приступить к полному анализу вещества, проводят предварительные испытания.

#### 1. Предварительные наблюдения

Обращают внимание на окраску образца и делают предварительные выводы о возможном присутствии или отсутствии окрашенных катионов. Однородные белые кристаллы говорят об отсутствии окрашенных катионов, синие указывают на присутствие солей меди(II), розовые – кобальта(II), марганца(II), зеленые – никеля(II), железа(II), желтые – железа(III), серо-голубые – хрома(III).

## 2. Исследование образца в пламени

Очищают нихромовую проволоку, погружая в концентрированную соляную кислоту и сильно прокаливая в пламени спиртовки. Захватывают ею немного исследуемого твердого вещества, вносят в пламя спиртовки, наблюдают появляющееся окрашивание.

Таблица 15

### Окрашивание пламени

<i>Окраска пламени</i>	<i>Металл</i>
Желтая (не видна через синее стекло)	Na
Фиолетовая (через синее стекло кажется пурпуровой)	K
Кирпично-красная	Ca
Карминово-красная	Sr
Желто-зеленая	Ba
Зеленая	Cu, Bi
Голубая	Cu, Pb, Sb

## 3. Действие кислот на сухое вещество

Отбирают из пробирки небольшое количество твердого образца, добавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Если при этом выделяются газы, то по их характеру можно определить анион, входящий в состав вещества.

**Действие кислот на сухое вещество**

Газ	Характерные признаки	Анион
CO <sub>2</sub>	Помутнение известковой воды	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
SO <sub>2</sub>	Запах горящей серы	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
NO <sub>2</sub>	Бурые пары	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> S	Запах тухлых яиц	S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	Запах уксуса	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Br <sub>2</sub>	Бурые пары	Br <sup>-</sup>
HCl	Резкий запах, помутнение раствора AgNO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>

**4. Проверка на растворимость в воде**

Небольшое количество пробы проверяют на растворимость в воде. Если проба растворима, то определяют pH раствора с помощью универсального индикатора. Если pH < 2, то в растворе присутствуют соли сильных кислот и отсутствуют анионы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>. Если pH > 7, то в растворе присутствуют соли слабых кислот и сильных оснований: Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa и др. Нейтральная реакция указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований.

Окраска полученного раствора указывает на возможное присутствие солей хрома(III), железа(III), железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II).

**Анализ солей, растворимых в воде**

Около 0,3-0,5 г полученного для анализа вещества растворяют в 10-12 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Разделяют раствор на 3 части для обнаружения катионов, анионов и для проверочных испытаний.

**Обнаружение катионов**

В отдельных пробах анализируемого раствора определяют при помощи групповых реагентов, катионы каких аналитических групп присутствуют в растворе.

**Испытание на катионы I группы**

В пробирку помещают 3-4 капли исследуемого раствора, прибавляют 2-3 капли раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Если осадок не выпадает, то в растворе присутствуют только катионы I группы: K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> или NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. В этом

случае в отдельных порциях раствора открывают указанные ионы характерными реакциями.

#### **Испытание на катионы II группы**

Если при действии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на исследуемый раствор выпадает осадок, то берут новую порцию этого раствора (10-12 капель), помещают в пробирку и прибавляют к ней 2-3 капли 2М раствора соляной кислоты. В случае появления осадка добавляют соляную кислоту до полного осаждения хлоридов II группы. Осадок отделяют центрифугированием промывают водой и обнаруживают в нем катионы II группы:  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$ .

#### **Испытание на катионы III группы**

В пробирку помещают 2-3 капли анализируемого раствора прибавляют столько же 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие в растворе катионов III группы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ , которые открывают в отдельных порциях первоначального раствора характерными для них реакциями.

#### **Испытание на катионы IV группы**

Если при действии соляной и серной кислот осадков не образуется, то к 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют избыток раствора  $\text{NaOH}$  (5-6 капель). Растворение первоначально выпавшего осадка свидетельствует о присутствии катионов IV группы.

#### **Испытание на катионы V группы**

Если при действии избытка раствора  $\text{NaOH}$  осадок не растворяется, это указывает на присутствие катионов V или VI групп.

#### **Испытание на катионы VI группы**

В пробирку помещают 3-4 капли исследуемого раствора, добавляют избыток раствора аммиака. Если осадок растворяется, то в растворе присутствуют катионы VI группы.

Определив принадлежность катионов к той или иной группе, проводят обнаружение этих катионов дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

Следует иметь в виду, что в растворе не может быть ионов олова, сурьмы и висмута, так как все их соли нерастворимы в воде (см. табл. 17).

Таблица 17

### Растворимость солей и оснований в воде (при 18–25°C)

Условные обозначения:

1 – легко растворимо (более 50 г/дм<sup>3</sup>);

2 – умеренно растворимо (от 10 до 50 г/дм<sup>3</sup>);

3 – мало растворимо (от 1,0 до 10 г/дм<sup>3</sup>);

4 – трудно растворимо (от 0,01 до 1,0 г/дм<sup>3</sup>);

5 – практически нерастворимо (менее 0,01 г/дм<sup>3</sup>);

6 – при растворении в воде разлагается (подвергается гидролизу) с образованием осадка гидроокиси или основных солей; осадок растворяется в кислотах;

н – практически нерастворимо в разбавленных и концентрированных кислотах.

	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>3+</sup> , Sb <sup>5+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>
Гидроокиси, OH <sup>-</sup>	1	4	4	5	2	3	3	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5
Хлориды, Cl <sup>-</sup>	1	5 н.	2	5	1	1	1	1	1	6	6	1	1	1	1	6	1	2	1
Бромиды, Br <sup>-</sup>	1	5 н.	3	5	1	1	1	1	1	6	6	1	1	1	1	6	1	3	1
Иодиды, I <sup>-</sup>	1	5 н.	4	5	1	1	1	6	1	6	6	1	1	1	1	4	1	5	1
Сульфаты, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	3	4 н.	4	5 н.	4	3	6	1	6	6	1	2	1	1	6	1	2	1
Сульфиты, SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	4	4	6	4	4	4	6	6	6	6	4	6	2	2	6	3	6	4
Сульфиды, S <sup>2-</sup>	1	5	5	5	2	1	3	6	5	5	5	5	5		5	3	5	5	5
Карбонаты, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	4	5	4	4	4	4	6	4	6	6	4	6	4	4	5	4	5	5
Силикаты, SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	–	5	–	5	5	5	5	5	6	6	5	5	5	5	6	5	6	5
Фосфаты, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	5	5	5	3	5	4	5	5	5	6	4	5	4	4	5	5	5	5
Нитраты, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1																		
Нитриты, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	1	6	6	1	1	1	6	1	6	6	1	6	1	1	6	1	6	1
Ацетаты, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1	2	1	3	1	1	1	6	1	6	6	1	6	2	1	6	1	1	1
Арсенаты, AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	5	5	4	4	3	4	4	6	5	5	5	–	5	4	4	5	5	5

## Обнаружение анионов

Из анализа исключают те анионы, которые с обнаруженными катионами дают нерастворимые в воде соли.

Анализ анионов можно проводить в том же растворе, что и катионы, если обнаружены катионы I, II групп, так как эти катионы не мешают обнаружению анионов.

При наличии в растворе всех других катионов необходимо открывать анионы в нейтрализованной содовой вытяжке.

Предварительно в отдельных порциях анализируемого раствора открывают карбонат-ион и ацетат-ион. Затем к ~30 каплям анализируемого раствора осторожно, по каплям прибавляют 2М раствор карбоната натрия для нейтрализации раствора до слабо щелочной среды, после чего добавляют еще ~30 капель раствора соды. Смесь кипятят около 5 мин на водяной бане, периодически добавляя по каплям дистиллированную воду по мере упаривания раствора, поддерживая объем жидкой фазы приблизительно постоянным. Полученную смесь охлаждают и центрифугируют. Центрифугат отделяют от осадка. К центрифугату осторожно, при перемешивании, по каплям добавляют раствор уксусной кислоты до  $\text{pH} \approx 7$  для удаления избытка карбонат-ионов:



Полученный раствор анализируют на присутствие анионов.

### Испытание на анионы I группы

В пробирку помещают 2-3 капли нейтрального раствора, добавляют 2 капли раствора  $\text{HNO}_3$  и добавляют 1 каплю раствора  $\text{BaCl}_2$ . Если осадок выпадает, то в растворе присутствуют анионы I группы.

### Испытание на анионы II группы

В пробирку помещают 2-3 капли раствора, подкисляют 2 каплями 2М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов II группы.

### Испытание на анионы III группы

Если при испытании на анионы I и II групп осадки не выпали, но, возможно, присутствуют анионы III группы.

Определив группу, к которой относится анион, выполняют характерные реакции предполагаемых анионов.

Все результаты анализов занести в таблицу.

### Результаты испытаний и анализа смеси сухих солей

Операция	Исследуемое вещество	Реагент	Наблюдаемый эффект	Уравнение реакции	Вывод
Предварительные испытания					
1. Цвет и форма кристаллов					
2. Проба на окрашивание пламени					
3. Растворимость в воде					
4. Действие $H_2SO_4$					
5. Определение pH раствора					

## Приложение

**Таблица 1. Коэффициенты активности  $f_i$  различных ионов  
(приближенные значения)**

$I_c$	$f_i$ при $z_i$				$I_c$	$f_i$ при $z_i$			
	1	2	3	4		1	2	3	4
<b>0,0001</b>	0,99	0,95	0,90	0,83	<b>0,1</b>	0,81	0,44	0,16	0,04
<b>0,0002</b>	0,98	0,94	0,87	0,77	<b>0,2</b>	0,80	0,41	0,14	0,03
<b>0,0005</b>	0,97	0,90	0,80	0,67	<b>0,3</b>	0,81	0,42	0,14	0,03
<b>0,001</b>	0,96	0,86	0,73	0,56	<b>0,4</b>	0,82	0,45	0,17	0,04
<b>0,002</b>	0,95	0,81	0,64	0,45	<b>0,5</b>	0,84	0,50	0,21	0,06
<b>0,0025</b>	0,95	0,81	0,63	0,44	<b>0,6</b>	0,87	0,56	0,27	0,01
<b>0,005</b>	0,93	0,74	0,52	0,33	<b>0,7</b>	0,89	0,63	0,36	0,16
<b>0,01</b>	0,90	0,67	0,42	0,23	<b>0,8</b>	0,92	0,72	0,48	0,27
<b>0,025</b>	0,86	0,56	0,29	0,13	<b>0,9</b>	0,96	0,83	0,66	0,48
<b>0,05</b>	0,84	0,50	0,21	0,06	<b>1,0</b>	0,99	0,96	0,91	0,85

**Таблица 2. Константы растворимости  $K_s^o$  малорастворимых  
сильных электролитов ( $t^o = 25^oC$ )**

Формула вещества	$K_s^o$	Формула вещества	$K_s^o$
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	1,0·10 <sup>-17</sup>	CaSO <sub>4</sub>	3,2·10 <sup>-7</sup>
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	1,0·10 <sup>-22</sup>	CdCO <sub>3</sub>	1,0·10 <sup>-12</sup>
AgBr	5,3·10 <sup>-13</sup>	Cd(OH) <sub>2</sub>	2,2·10 <sup>-14</sup>
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,5·10 <sup>-11</sup>	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,6·10 <sup>-29</sup>
AgCl	1,78·10 <sup>-10</sup>	CoCO <sub>3</sub>	1,05·10 <sup>-10</sup>
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-12</sup>	CuI	1,1·10 <sup>-12</sup>
AgI	8,3·10 <sup>-17</sup>	Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1,3·10 <sup>-16</sup>
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,3·10 <sup>-20</sup>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	2,5·10 <sup>-13</sup>
Ag <sub>2</sub> S	6,3·10 <sup>-50</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>	6,0·10 <sup>-10</sup>
AuI <sub>3</sub>	1,0·10 <sup>-46</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	2,0·10 <sup>-15</sup>
BaCO <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>-10</sup>	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,1·10 <sup>-36</sup>
Ba <sub>3</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-9</sup>	PbCl <sub>2</sub>	1,6·10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6,0·10 <sup>-39</sup>	PbCrO <sub>4</sub>	1,8·10 <sup>-14</sup>
BaSO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-10</sup>	PbI <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-9</sup>
Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>-36</sup>	Pb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6·10 <sup>-13</sup>
BiI <sub>3</sub>	8,1·10 <sup>-19</sup>	PbS	2,5·10 <sup>-27</sup>
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,0·10 <sup>-97</sup>	PbSO <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-8</sup>
CaCO <sub>3</sub>	3,8·10 <sup>-9</sup>	SrCrO <sub>4</sub>	3,6·10 <sup>-5</sup>

Формула вещества	$K_s^o$	Формула вещества	$K_s^o$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$	SrSO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-8}$
CaCrO <sub>4</sub>	$7,1 \cdot 10^{-4}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaF <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1,45 \cdot 10^{-11}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-33}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Tl <sub>2</sub> S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-20}$	Tl <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-4}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-18}$
		ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

**Таблица 3. Термодинамические константы ионизации кислот и оснований ( $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ )**

Кислоты				
Название		Формула	$K_a$	$pK_a$
Азотистая		HNO <sub>2</sub>	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,16
Аминоуксусная		NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Бензойная		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто)	$K_1$	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
	$K_2$		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	$K_3$		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Бромноватистая		HBrO	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Иодноватистая		HIО	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Молочная		CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная		HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	$K_1$	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
	$K_2$		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
	$K_3$		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,70
Водород пероксид		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,53
Пропионовая		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Сернистая	$K_1$	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	$K_2$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	$K_1$	H <sub>2</sub> S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	$K_2$		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная		HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Сурьмяная		H[Sb(OH) <sub>6</sub> ]	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Угольная	$K_1$	CO <sub>2</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$K_2$		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная		CH <sub>3</sub> COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,00 \cdot 10^{-10}$	10,0

Кислоты				
Название		Формула	$K_a$	$pK_a$
Фосфористая	$K_1$	$H_3PO_3$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
	$K_2$		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная	$K_1$	$H_3PO_4$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	$K_2$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3$		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фтороводородная		HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорноватистая		HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлоруксусная		ClCH <sub>2</sub> COOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Щавелевая	$K_1$	$H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	$K_2$		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Основания				
Название		Формула	$K_b$	$pK_b$
Аммиака раствор		$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Диметиламин		$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Диэтиламин		$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламин		$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Пиридин		$C_5H_5N + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Триметиламин		$(CH_3)_3N + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Уротропин		$(CH_2)_6N_4 + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87

Таблица 4. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых редокс-пар ( $t^\circ = 25^\circ C$ )

Элемент	Окисленная форма	$+ne$	Восстановленная форма	$E^\circ, V$
As	$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+2e$	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O$	$+2e$	$AsO_2^- + 4OH^-$	-0,71
Bi	$NaBiO_3 \downarrow + 4H^+$	$+2e$	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	+1,8
Br	$Br_2$	$+2e$	$2Br^-$	+1,087
	$BrO_3^- + 6H^+$	$+6e$	$2Br^- + 3H_2O$	+1,45
	$BrO_3^- + 3H_2O$	$+6e$	$Br^- + 6OH^-$	+0,61
Ce	$Ce^{4+}$	$+e$	$Ce^{3+}$	+1,74
	$[Ce(SO_4)_3]^{2-}$	$+e$	$Ce^{3+} + 3SO_4^{2-}$	+1,44
Cl	$Cl_2$	$+2e$	$2Cl^-$	+1,359
	$HClO + H^+$	$+2e$	$Cl^- + H_2O$	+1,50
	$ClO_3^- + 6H^+$	$+6e$	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45
	$ClO_3^- + 3H_2O$	$+6e$	$Cl^- + 6OH^-$	+0,63

Элемент	Окисленная форма	+ne	Восстановленная форма	E°, В
<b>Cr</b>	$\text{Cr}^{3+}$	+e	$\text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+6e	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
<b>Cu</b>	$\text{Cu}^{2+} + \Gamma^-$	+e	$\text{CuI}\downarrow$	+0,86
<b>Fe</b>	$\text{Fe}^{3+}$	+e	$\text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	+e	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
<b>H</b>	$2\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\uparrow$	0,0000
<b>I</b>	$\text{I}_2\downarrow$	+2e	$2\Gamma$	+0,54
	$\text{I}_3^-$	+2e	$3\Gamma$	+0,545
	$2\text{ICl}$	+2e	$\text{I}_2\downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,19
	$\text{HIO} + \text{H}^+$	+2e	$\Gamma + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\Gamma + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	+6e	$\Gamma + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\Gamma + 6\text{OH}^-$	+0,26
<b>Mn</b>	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^-$	+e	$\text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+5e	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
<b>N</b>	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+e	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+2e	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+3e	$\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{NH}_3\uparrow + 9\text{OH}^-$	-0,12
<b>O</b>	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
<b>Pb</b>	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
<b>S</b>	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+2e	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	+8e	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
<b>Sb</b>	$\text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{H}^+$	+4e	$2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,58
	$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
<b>Sn</b>	$\text{Sn}^{4+}$	+2e	$\text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	+2e	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,93
<b>Ti</b>	$\text{Ti}^{4+}$	+e	$\text{Ti}^{3+}$	+0,092
	$\text{Ti}^{3+}$	+e	$\text{Ti}^{2+}$	-0,37
<b>V</b>	$\text{V}^{3+}$	+e	$\text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{VO}_2^+$	+2e	$\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,9996

Условные обозначения:  $\downarrow$  – насыщенный раствор в присутствии твердого или жидкого вещества;  $\uparrow$  – раствор, насыщенный газом при 101,3 кПа

**Таблица 5. Константы устойчивости ( $\beta$ ) комплексных ионов  
( $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ )**

Комплексный ион	$\lg\beta$	Ионная сила	Этилендиаминтетраацетатные комплексы		
			Центральный ион	$\lg\beta$	Ионная сила
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	19,85	0	$\text{Al}^{3+}$	16,5	0,1
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,23	0	$\text{Ca}^{2+}$	10,59	0,1
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	8,82	0	$\text{Cu}^{2+}$	18,8	0,1
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	13,46	0	$\text{Fe}^{2+}$	14,2	0,1
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$	14,15	0	$\text{Fe}^{3+}$	24,23	0
$[\text{AgCl}_2]^-$	5,63	0	$\text{Mg}^{2+}$	9,12	0
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	33	0	$\text{Pb}^{2+}$	18,04	0,1
$[\text{AlF}_6]^-$	20,67	0	$\text{Sn}^{2+}$	18,3	1
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	27,0	0	$\text{Zn}^{2+}$	16,26	0,1
$[\text{BiI}_6]^{3-}$	19,1	0			
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	17,11	0			
$[\text{CdI}_5]^{3-}$	5,15	0			
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$	6,56	0			
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35,21	2			
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	28,6	0			
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	16,1	0			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	43,9	0			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	36,9	0			
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	21,0	0,5			
$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$	24,96	0			
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	30,3	0			
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,01	0			
$[\text{PbI}_4]^{2-}$	3,92	1			
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	9,08	0			
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	14,8	0			
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	9,08	0			
$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	19,02	0			
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	19,62	0			

## Литература

### Основная:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высш. шк., 2001. – 615 с.
2. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Кн. 1. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000, – 351 с.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. ч. I. – М.: Высш. шк., 1982. – 228 с.
5. Практикум по аналитической химии. Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высш. шк., 1983. – 271 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

### Дополнительная:

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 584 с.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 1. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
3. Джабаров Д.Н. Сборник упражнений и задач по аналитической химии. – М.: Изд-во Русский врач, 1997. – 219 с.
4. Учебно-методические разработки кафедры для студентов по отдельным темам качественного анализа.
5. Лекции.

## Оглавление

Предисловие .....	3
Введение в качественный химический анализ .....	4
Основные правила работы в химической лаборатории .....	11
Занятие 1. Тема: Введение в качественный химический анализ. Аналитические реакции и анализ смеси катионов I аналитической группы .....	12
Занятие 2. Тема: Основные положения теории растворов сильных электролитов. Аналитические реакции катионов II-III аналитических групп .....	27
Занятие 3 .Тема: Применение ЗДМ к гетерогенным равновесиям, их роль в аналитической химии. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп .....	43
Занятие 4. Тема: Аналитические реакции катионов IV аналитической группы .....	54
Занятие 5. Тема: Применение ЗДМ к протолитическим равновесиям. Аналитические реакции катионов V аналитической группы. ....	66
Занятие 6. Тема: Применение ЗДМ к протолитическим равновесиям. Аналитические реакции катионов VI аналитической группы .....	83
Занятие 7. Тема: Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп .....	96
Занятие 8. Тема: Аналитические реакции анионов I аналитической группы.	104
Занятие 9. Тема: Применение закона действующих масс (ЗДМ) к гомогенным равновесиям в окислительно-восстанови-тельных систе- мах. Аналитические реакции анионов II-III аналитических групп .....	120
Занятие 10. Тема: Применение ЗДМ к равновесиям в растворах комплексных соединений. Анализ смеси анионов .....	134
Занятие 11. Тема: Применение ЗДМ к равновесиям в растворах комплексных соединений. Экстракция в качественном анализе катионов .....	142
Занятия 12-13. Тема: Анализ соли или смеси сухих веществ .....	151
Приложения .....	157
Литература .....	162

