

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ – ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ П.А.СТОЛЫПИНА»

Ю.Р. Гирфанова

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания для проведения лабораторных работ

ЧАСТЬ 2 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Димитровград – 2022

УДК 54
ББК 24.1
Г-51

Гирфанова Ю.Р. Неорганическая и аналитическая химия: Методические указания для проведения лабораторных работ. Часть 2. Аналитическая химия / Ю.Р. Гирфанова - Димитровград: Технологический институт – филиал УлГАУ, 2022.- 88 с.

Рецензенты: Курьянова Надежда Хусаиновна, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Технология производства, переработки и экспертизы продукции АПК» ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ

Неорганическая и аналитическая химия. Методические указания для проведения лабораторных работ. Часть 2. Аналитическая химия предназначены для подготовки бакалавров по направлению 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания.

В методических указаниях в кратком и систематическом виде изложено содержание курса и представлены лабораторные задания, вопросы для самоконтроля.

Утверждено
на заседании кафедры «Технология
производства, переработки и экспертизы
продукции АПК»
Технологического института – филиала
ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ,
протокол № 1 от 2 сентября 2022г.

Рекомендовано
к изданию методическим советом
Технологического института – филиала
ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ
Протокол № 2 от 10 октября 2022г.

© Гирфанова Ю.Р., 2022

©Технологический институт – филиал ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ, 2022

Внутренний распорядок и безопасные методы работы в лаборатории

1. В учебной лаборатории студенту предоставляется определенное место для занятий и все необходимое для работы: оборудование и реактивы, расположенные в соответствии с правилами техники безопасности.

2. В лабораторию студент должен являться в белом опрятном халате, хирургической шапочке и в чистой сменной обуви.

3. Приносить в лабораторию продукты питания и посторонние вещи личного пользования воспрещается.

4. После вводного объяснения преподавателя по лабораторной работе староста группы обязан назначить дежурных студентов.

5. Все лабораторные работы должны производиться в строгой последовательности, указанной преподавателем, при соблюдении правил техники безопасности и обращения с реактивами и предметами лабораторного оборудования. Студенты должны выполнять указания преподавателя и дежурного лаборанта по ходу занятия. Беспорядок и неаккуратность при выполнении аналитических операций часто приводит к необходимости повторения выполнения работы.

6. При работе в лаборатории студент должен соблюдать полную тишину, частоту и порядок.

7. В лаборатории категорически воспрещается: курить, принимать пищу, пробовать на вкус исследуемые вещества.

8. Строго воспрещается выносить из лаборатории различные вещества и предметы лабораторного оборудования.

9. После выполнения лабораторных работ студент обязан отчитаться перед преподавателем о результатах исследований и привести в полный порядок свое рабочее место:

а) тщательно вымыть и прополоскать дистиллированной водой посуду своего комплекта;

б) протереть склянки реактивного набора и привести в порядок свое рабочее место;

в) привести в порядок и выключить использованную аппаратуру;

г) проверить выключение нагревательных приборов, воды, газ.

10. Сдать свое рабочее место дежурному лаборанту и доложить преподавателю об окончании работы.

11. Дежурные студенты обязаны строго следить за наличием всех необходимых принадлежностей для проведения лабораторных работ, при их недостатке обращаться за пополнением к дежурному лаборанту. После окончания работы дежурные студенты должны прибрать и вычистить все принадлежности и рабочие места общего пользования, провести влажную уборку учебной комнаты и сдать ее дежурному лаборанту.

Работа с кислотами и щелочами.

1. Работать с концентрированными кислотами и щелочами необходимо осторожно. Следить затем, чтобы они не попадали на кожу или одежду, так как при этом могут вызвать ожоги тела и порча одежды.

2. При работе с большими количествами концентрированных растворов кислот и щелочей необходимо:

а) надеть резиновые перчатки, фартук и защитные очки;

б) баллоны с указанными жидкостями необходимо поместить на подставку, а затем медленно наклонять и переливать эти растворы через воронки в хорошо вымытые и высушенные склянки ;

в) категорически запрещается втягивать ртом через пипетки концентрированные растворы кислот и щелочей;

г) щелочи, которые находятся в твердом состоянии, необходимо набирать из склянок с помощью пинцетов или шпателя. При измельчении твердых щелочей глаза следует защищать специальными очками.

3. Готовя разбавленные растворы концентрированной серной кислоты необходимо помнить, что при разбавлении ее выделяется большое количество тепла. Поэтому от прибавления воды к кислоте она может разбрызгиваться и попадать на тело и одежду.

Необходимо осторожно и медленно приливать кислоту к воде, а не наоборот.

Работа с ядовитыми и вредными веществами.

1. При работе в химической лаборатории всегда нужно помнить, что большинство применяемых в лаборатории веществ в той или иной степени ядовиты. Поэтому даже практикуемый в лаборатории метод предварительного определения вещества по запаху следует проводить с большой осторожностью.

2. Опыты, сопровождающиеся выделением ядовитых газов и паров должны выполняться только в вытяжном шкафу с хорошей тягой.

3. При работе с особо опасными веществами в лаборатории должно находиться не менее двух сотрудников.

4. В лаборатории должно быть изолированное помещение или сейф для хранения дневной потребности ядовитых сильнодействующих веществ.

5. Все работы по расфасовке ядовитых и вредных веществ необходимо выполнять в резиновых перчатках и в защитных очках, а при необходимости в противогазе.

6. Для отмеривания вредных и ядовитых веществ следует пользоваться пипетками со специальным приспособлением.

7. В химической лаборатории запрещается прием пищи и хранение продуктов.

8. После работы в лаборатории с вредными и ядовитыми веществами необходимо хорошо вымыть руки.

Первая помощь при несчастных случаях.

Несчастные случаи (ожоги, поражения, отравления) в лабораториях могут быть в результате несоблюдения техники безопасности или в результате неаккуратной работы.

Оказание первой помощи пострадавшему состоит в следующем:

1. При попадании кислот на кожу это место вначале необходимо аккуратно промыть водой, а затем раствором бикарбоната натрия. При попадании на кожу концентрированной серной кислоты перед промыванием водой поврежденного участка тела необходимо осторожно вытереть этот участок сухим ватным тампоном или сухой тряпочкой.

2. При попадании концентрированных растворов едких щелочей на кожу поврежденное место необходимо промыть последовательно водой и разведенной уксусной или лимонной кислотой.

3. При попадании на кожу фенола, брома или других раздражающих веществ необходимо поврежденное место промыть органическим растворителем (спирт, бензин, эфир и т.д.).

4. При отравлениях хлором, бромом, оксидами азота пострадавшему необходимо дать вдыхать пары раствора аммиака, а также дать выпить молока.

5. При термических ожогах тела следует немедленно промыть обожженное место 10%-ным раствором перманганата калия и на поврежденное место положить компресс из спиртового раствора тарина.

6. При порезах рану следует обработать спиртовым раствором йода и перевязать.

7. После оказания первой помощи потерпевшему его необходимо немедленно направить в больницу.

Меры противопожарной безопасности при работе в лаборатории.

1. При работе особенно осторожно следует обращаться с огнеопасными веществами (эфир, бензин, спирт, сероуглерод, ацетон и др.):

а) при работе с огнеопасными веществами запрещается зажигать спички, газовые горелки, спиртовки; запрещается включать нагревательные приборы;

б) все работы с огнеопасными веществами в лаборатории проводятся под тягой при выключенных нагревательных приборах;

в) все отработанные жидкости, содержащие огнеопасные вещества, должны сливаться в специальные для этих целей предназначенные сосуды.

2. Опасными являются также работы со свободным натрием, калием, фосфором. Работы с этими веществами должны вестись в точном соответствии с инструкцией, данной преподавателем.

3. Все работы, связанные с выделением водорода, хлора, брома или другого газа, пара или пыли производятся в вытяжном шкафу.

4. В случае воспламенения горючих жидкостей или других веществ немедленно погасите газовую горелку, выключите нагревательные приборы и тягу и, не трогайте сосуды с огнеопасными веществами, примите меры к тушению пламени:

а) горящие, не смешивающиеся с водой жидкости, прикройте асбестовым покрывалом и затем, если нужно, засыпьте песком. Спирт, ацетон, диметилформамид и другие смешивающиеся с водой вещества гасите водой;

б) фосфор гасите песком или водой;

в) натрий, калий – сухим песком, но не водой и не огнетушителем;

г) во всех случаях (за исключением воспламенения калия и натрия) воспользуйтесь огнетушителем;

д) если на вас загорится одежда – не бегите, а гасите пламя обертыванием пальто, войлоком, одеялом, если можно, гасите водой. Огнетушитель для этой цели применять нельзя.

ЗАДАНИЕ № 1

ТЕМА: Правила работы и техника безопасности в химической лаборатории. Аналитические реакции катионов первой аналитической группы: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

1. Мотивация цели:

Соблюдение определенных правил поведения в химической лаборатории и правил техники безопасности является непременным условием изучения любой химической дисциплины, в том числе и аналитической химии.

Многие соединения катионов первой аналитической группы применяются в качестве лекарственных средств (иодиды и бромиды калия и натрия, сульфат натрия, карбонат лития, хлорид аммония). Знание характерных реакций катионов лития, натрия, калия и аммония необходимо для изучения последующих разделов аналитической химии, при изучении специальных дисциплин (фармацевтической химии, технологии лекарств) и в практической деятельности провизора-аналитика.

2. Цель самоподготовки:

После самостоятельного изучения темы необходимо знать:

- правила работы в химической лаборатории;
- правила техники безопасности и оказание первой медицинской помощи при несчастных случаях;
- основные понятия качественного химического анализа: макро-, микро- и полумикроанализ; дробный и систематический анализ; характерные, селективные, специфические реакции; общие, групповые, специфические, селективные реагенты;
- основной принцип кислотно-основной классификации катионов; групповые реагенты; аналитические группы;
- чувствительность аналитических реакций, параметры чувствительности: предел обнаружения, предельное разбавление, минимальная концентрация, открываемый минимум; показатель чувствительности;
- способы повышения чувствительности аналитических реакций.

Необходимо уметь:

- устанавливать зависимость общих химико-аналитических свойств катионов первой аналитической группы от положения соответствующих элементов в периодической системе и электронного строения их атомов;
- выполнять характерные реакции катионов лития, натрия, калия, аммония и уметь писать в молекулярном и ионном виде уравнения выполняемых реакций.

3. Исходный уровень знаний:

Для усвоения материала данной темы необходимо знать свойства катионов первой аналитической группы и образуемых ими соединений в зависимости от положения в периодической системе Д.И. Менделеева и строения их атомов.

4. План изучения материала данной темы:

1. Правила работы и техники безопасности в химической лаборатории.
2. Основные понятия качественного химического анализа.
3. Условия выполнения, чувствительность аналитических реакций, способы повышения чувствительности.
4. Кислотно-основная классификация катионов. Групповые реагенты. Аналитические группы.
5. Общая характеристика катионов первой аналитической группы.
6. Характерные реакции катионов первой аналитической группы.

6. Вопросы для самоконтроля:

1. Какие правила необходимо соблюдать:
 - а) при нагревании растворов в пробирках;
 - б) при определении запаха жидкости;
 - в) при работе с концентрированными кислотами и основаниями;
 - г) при работе с ядовитыми и легко воспламеняющимися веществами?
2. Как оказать первую помощь:
 - а) при попадании на кожу кислот, концентрированных растворов щелочей;
 - б) при ожогах;
 - в) при отравлениях хлором, бромом, оксидами азота?
3. Предмет аналитической химии, ее цели и задачи. Значение аналитической химии как науки.
4. Определение понятий: качественный, количественный анализы; элементный, функциональный, молекулярный, фазовый анализ вещества; дробный, систематический анализы смеси ионов, макро-, полумикро-, микро-, субмикро-, ультрамикро-анализы.
5. Способы выполнения химических реакций "мокрым" и "сухим" путем. Понятие о контрольной пробе, холостом опыте.
6. Аналитические реакции, их классификации. Чувствительность аналитической реакции, параметры чувствительности. Общие, характерные, групповые, специфические, селективные реагенты. Примеры.
7. Классификация катионов. Принцип распределения катионов по группам.

8. Групповые реагенты, используемые в анализе на основе кислотно-основной классификации катионов. Катионы первой аналитической группы.

9. Условия выполнения аналитических реакций.

10. Предел обнаружения, предельное разбавление, минимальная концентрация, открываемый минимум, показатель чувствительности как основные характеристики чувствительности аналитических реакций. Формулы для их вычисления.

11. Способы повышения чувствительности аналитических реакций.

12. Общая характеристика катионов первой аналитической группы на основе положения соответствующих элементов в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Почему ион аммония рассматривают с группой s-элементов?

13. Перечислите реакции, применяемые для обнаружения катионов лития, натрия, калия, аммония. Напишите уравнения реакций.

14. Назовите по международной номенклатуре комплексные соединения, применяемые в качестве реагентов на катионы первой аналитической группы.

15. Объясните, почему в щелочной среде невозможно обнаружить ион калия с помощью гексанитро-кобальтата (III) натрия. Напишите уравнения реакций.

16. Перечислите условия, необходимые для обнаружения иона натрия с помощью гексагидроксиантимоната (V) калия. Объясните, почему выполнение этой реакции недопустимо в кислой, щелочной среде. Приведите соответствующие уравнения реакций.

17. Обнаружению каких катионов первой аналитической группы мешает ион аммония.

18. Напишите уравнения реакций термодинамического разложения хлорида и карбоната аммония.

19. Какие катионы первой аналитической группы окрашивают пламя газовой горелки? Укажите окраску пламени.

20. Приведите примеры соединений катионов первой аналитической группы, используемых в качестве лекарственных средств.

7. План работы студента на предстоящем занятии:

1. Контроль исходного уровня знаний по курсу общей и неорганической химии.

2. Знакомство с содержанием и основными задачами практикума по качественному анализу.

3. Лабораторная работа по выполнению характерных реакций катионов первой аналитической группы.

4. Оформление лабораторного журнала, составление сводной таблицы характерных реакций катионов первой аналитической группы.

5. УИРС - Анализ смеси катионов первой аналитической группы.

Примечание:

Результаты всех проделанных реакций в виде химических уравнений необходимо фиксировать в лабораторном журнале, отмечать внешний эффект реакций (цвет образовавшегося продукта реакции, структуру осадка и др.).

Форма ведения лабораторного журнала

Катион	Уравнение реакции	Условия протекания реакции	Эффект реакции	Свойства продуктов реакции	Мешающие ионы
1	2	3	4	5	6

Характерные реакции катионов первой аналитической группы.

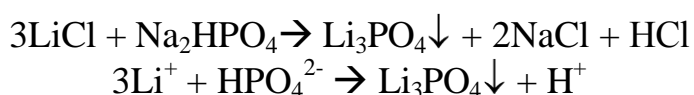
Катион Li⁺

1. Проба на окрашивание пламени.

На предварительно обработанной концентрированной HCl и прокаленной платиновой (или хромовой) петле вносят в пламя несколько крупинок LiCl. Бесцветное пламя горелки окрашивается в карминово-красный цвет. Если пламя окрашивается в желтый цвет (следы Na⁺), его рассматривают через синее стекло.

2. Действие гидрофосфата натрия.

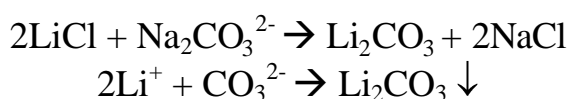
В две пробирки помещают по 3-4 капли раствора LiCl, в одну из них приливают 5-6 капель раствора NH₃ и 3-4 капли этилового спирта. Затем в обе пробирки прибавляют по 3-4 капли раствора Na₂HPO₄. Сравнивают объём образовавшегося белого кристаллического осадка Li₃PO₄ в обеих пробирках. Реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной среде, используют неводный растворитель. Если присутствуют мешающие катионы s²⁻, p- и d-элементов, их удаляют в виде карбонатов, обрабатывая раствором Na₂CO₃, сравнительно хорошо растворимого в воде.



Растворимость осадка в кислотах и растворах солей аммония подтверждает соответствие его составу фосфата лития.

3. Действие карбонатов щелочных металлов.

В пробирку помещают 2-3 капли раствора LiCl и 4-5 капель раствора Na₂CO₃. При выполнении реакции следует учитывать возможность образования белого кристаллического осадка в нейтральной или слабощелочной средах.

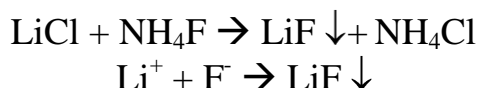


Осадок имеет высокую растворимость в воде, поэтому осаждение проводят, используя концентрированные растворы солей лития и карбонатов калия и натрия. Проведению реакции мешают катионы s²⁻, d- и p-элементов, образующие

осадки карбонатов. Растворимость осадка в кислотах подтверждает соответствие его составу карбоната лития.

4. Действие фторидов аммония и фторидов щелочных металлов.

В пробирку помещают 2-3 капли раствора LiCl, 1 каплю концентрированного раствора NH₃ и 3-4 капли раствора NH₄F. Реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной средах. Выпадает белый осадок фторида лития.

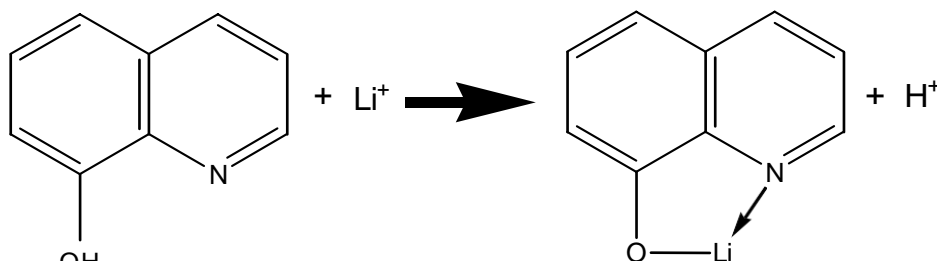


Осадок малорастворим в воде. Обнаружению мешают катионы Ca²⁺, Sr²⁺, Cu²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺. Их предварительно удаляют в виде сульфатов и карбонатов.

Растворимость осадка фторида лития в кислотах (соляной и уксусной) подтверждает соответствие его предполагаемому составу.

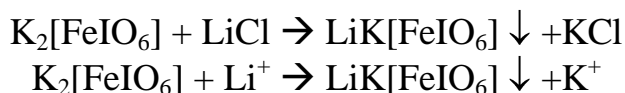
5. Действие 8-оксихинолина.

Несколько кристалликов LiCl растворяют в 3-5 каплях этилового спирта, добавляют 20-25 капель раствора 8-оксихинолина и 3-5 капель KOH. Полученный раствор разбавляют этиловым спиртом и наблюдают ярко-голубую флюоресценцию раствора или флюоресценцию пятна на фильтровальной бумаге. Если присутствует мешающий Mg²⁺, его маскируют добавлением NaF или ЭДТА.



6. Действие феррипериодата калия.

К 2-3 каплям раствора LiCl добавляют 2-3 капли раствора K₂[FeIO₆]. Смесь перемешивают и слегка подогревают (не выше 50⁰ C). Реакцию проводят с реагентом в присутствии избытка NaCl и в слабощелочной среде (pH~9). В присутствии ионов лития образуется бледно-желтый осадок феррипериодата лития.



Реакции мешают соли NH₄⁺ (их удаляют прокаливанием), большие концентрации Na⁺ и катионов s²⁻, d-элементов, которые осаждают действием 8-оксихинолина в присутствии KOH.

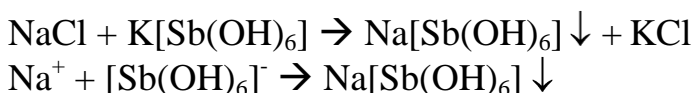
Катион Na⁺

1. Проба на окрашивание пламени (фармакопейная).

В пламя вносят несколько кристалликов NaCl и наблюдают окраску в течение 10-15 с. Пламя газовой горелки окрашивается солями натрия в желтый цвет.

2. Действие гексагидроксоантимоната (V) калия.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора NaCl и 2-3 капли раствора K[Sb(OH)₆]. Смесь выдерживают несколько минут, а для ускорения реакции пробирку с содержимым охлаждают и протирают её внутренние стенки стеклянной палочкой. Реакцию проводят в нейтральной среде. Наблюдают выпадение кристаллического (не аморфного) осадка Na[Sb(OH)₆].

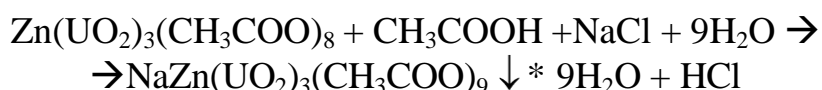


При несоблюдении оптимального значения pH среды возможно образование белого аморфного осадка в отсутствие ионов натрия в растворе. Осадок гексагидроксоантимоната (V) натрия растворим в кислотах, щелочах и при нагревании.

Реакции мешают NH₄⁺ ионы.

3. Действие цинкуранилацетата (фармакопейная).

На предметное стекло помещают 1 каплю раствора NaCl и рядом одну каплю раствора Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₈. Осторожно смешивают капли стеклянной палочкой с заостренным концом и через 2-3 мин рассматривают под микроскопом форму образовавшихся кристаллов NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉ · 9H₂O. Предметное стекло помещают под излучение ртутно-кварцевой лампы и наблюдают цвет возникающей флюоресценции. Реакцию выполняют в слабоуксусной среде и наблюдают кристаллический осадок зеленовато-желтого цвета.



Осадок растворим в избытке воды, щелочах и кислотах. Осадок флюоресцирует в УФ- свете ярким желто-зеленым светом. Проведению реакции мешают Li⁺, NH₄⁺, Mg²⁺ и др. Поэтому при проведении реакции на Na⁺ в их присутствии раствор предварительно разбавляют водой в 2-3 раза.

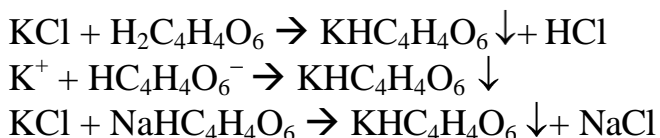
Катион K⁺

1. Проба на окрашивание пламени (фармакопейная).

В пламя вносят несколько кристалликов KCl. Пламя газовой горелки окрашивается солями калия в фиолетовый цвет. В присутствии солей натрия фиолетовая окраска пламени маскируется желтым цветом, вызываемым ионами натрия, поэтому пламя рассматривают через синее стекло, не пропускающее желтых лучей.

2. Действие гидротартрата натрия или винной кислоты (фармакопейная).

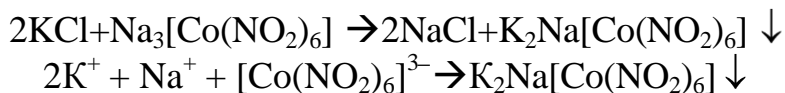
В пробирку помещают 5-6 капель раствора KCl и добавляют 5-6 капель раствора гидротартрата Na или винной кислоты. Пробирку охлаждают, потирая внутреннюю стенку стеклянной палочкой. Реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной среде при достаточной концентрации ионов калия. Наблюдают образование белого кристаллического осадка $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.



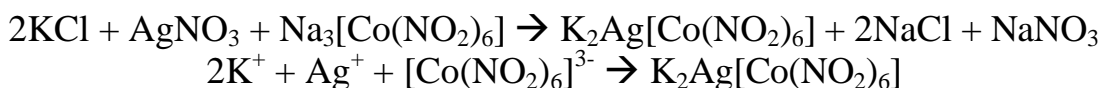
Осадок гидротартрата калия растворим в кислотах, щелочах и при нагревании. Проведению реакции мешает NH_4^+ , который предварительно удаляют. При использовании в качестве реактива винной кислоты реакцию проводят в присутствии ацетата натрия.

3. Действие гексанитрокобальтата (III) натрия (фармакопейная).

В пробирку помещают 4-5 капель раствора KCl, добавляют 1-2 капли раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной среде, применяют только свежеприготовленный раствор реактива. Образуется ярко-желтый осадок гексанитрокобальтата (III) натрия-калия.



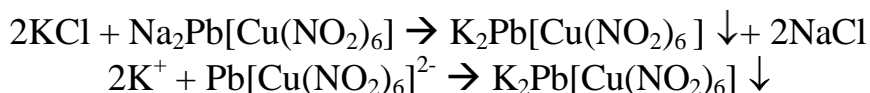
Для повышения чувствительности реакции вводят нитрат серебра.



Осадок растворяется в сильных минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте. Проведению реакции мешают NH_4^+ и другие ионы. Катионы аммония удаляют прокаливанием, остальные - осаждением в виде карбонатов.

4. Действие гексанитрокупрата (II) натрия-свинца.

На предметное стекло помещают 1 каплю раствора KCl, рядом 1 каплю раствора $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ и объединяют капли стеклянной палочкой. Смесь выдерживают несколько минут и под микроскопом рассматривают кубические кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ черного или коричневого цвета. Реакцию проводят в нейтральной среде, применяя свежеприготовленный реактив.

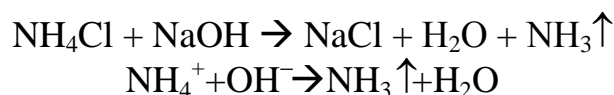


Проведению реакции мешает NH_4^+ , который предварительно удаляют.

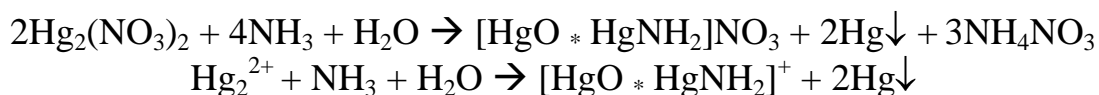
Катион NH₄⁺

Действие гидроксида натрия(фармакопейная)

1. Реакция проводится в «Газовой камере». В выпарительную чашку помещают 2-3 капли раствора соли аммония, добавляют 2-3 капли раствора NaOH и накрывают второй выпарительной чашкой на дно которой с помощью дистиллированной воды закреплены лакмусовая бумага или бумага, пропитанная раствором нитрата ртути (I):

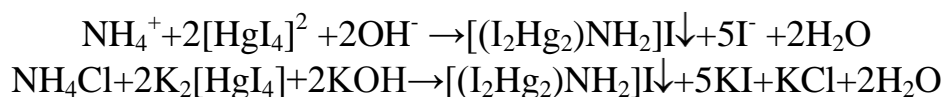


Выделяющийся аммиак взаимодействует с влажными индикаторными бумагами. Индикаторная бумага изменяет цвет: лакмусовая - синее, ртутная – чернеет. Выделение аммиака контролируется по запаху и образованию белого дыма.



2. Действие реактива Несслера(фармакопейная).

В пробирку помещают 1 каплю раствора NH₄Cl и 5 капель воды, перемешивают и добавляют 2-3 капли реактива Несслера. Образуется желто-бурый осадок йодида диинодидгидраргирата (II) аммония.

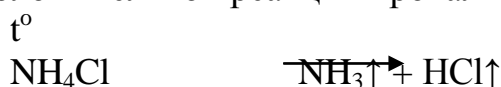


Проведению реакции мешают Hg²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, разрушающие реактив Несслера, а также Co²⁺, Ni²⁺, образующие с KOH цветные осадки гидроксидов.

3. Удаление солей аммония.

Соли аммония мешают проведению многих реакций на K⁺ и Li⁺, поэтому их необходимо удалять из реакционной среды.

Удаление термическим разложением проводят следующим образом: в 3 тигля помещают по 2-3 капли растворов хлорида, сульфата, нитрата аммония. Содержимое тиглей выпаривают до прекращения выделения белого дыма и образования сухого остатка, а затем прокалывают 10-15 мин. После охлаждения в тигли прибавляют по 2-3 капли воды и на предметном стекле проводят реакцию с реактивом Несслера, которая должна быть отрицательной. При положительной реакции прокалывание повторяют.



ЗАДАНИЕ № 2

ТЕМА: Аналитические реакции катионов второй (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}), третьей (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) групп.

1. Мотивация цели:

Тяжелые металлы: катионы серебра, свинца и ртути (1) способны образовывать комплексные соединения с белками, аминокислотами и другими веществами живого организма. На этом основано применение соединений перечисленных катионов в медицине в качестве антисептических, прижигающих, вяжущих средств. Ртуть, серебро и свинец токсичны и являются объектами судебно-химических исследований.

Катионы третьей аналитической группы оказывают физиологическое действие на организм. Кальций усиливает жизнедеятельность клеток, способствует окрашиванию скелетных и сердечной мышц, принимает участие в свертывании крови. Соединения бария токсичны. Катионы третьей аналитической группы входят в состав многих лекарственных препаратов (хлорид, сульфат, карбонат, глюконат, лактат кальция, сульфат бария и др.). Для доказательства их подлинности используют реакции на указанные катионы. Эти реакции могут быть применены также в фармацевтическом и токсикологическом анализе.

Знание химико-аналитических свойств катионов второй, третьей аналитической группы необходимо будущим специалистам-провизорам при изучении специальных дисциплин (фармацевтической и токсикологической химии) и в практической деятельности.

2. Цель самоподготовки:

После самостоятельного изучения материала данной темы необходимо уметь:

- Устанавливать зависимость общих химико-аналитических свойств катионов второй, третьей аналитических групп от положения соответствующих элементов в периодической системе и электронного строения их атомов;
- обосновывать выбор групповых реагентов, знать состав и свойства образуемых с ним соединений;
- выполнять характерные реакции серебра, свинца, ртути, бария, кальция, стронция, объяснять их химизм;
- превращать одни малорастворимые соединения в другие (на примере сульфатов катионов третьей аналитической группы);
- оперировать основными понятиями теории сильных электролитов
- выполнять расчеты, связанные с произведением растворимости, произведением активностей и растворимостью малорастворимых электролитов.

3. Исходный уровень знаний:

Для усвоения материала данной темы необходимо знать:

- свойства соединений серебра, ртути (I) свинца, кальция, бария и стронция в зависимости от положения элементов в периодической системе и электронного строения их атомов;
- основные положения теории электролитов, закон действующих масс, константа химического равновесия;
- понятие «растворимость», «произведение растворимости»

4. План изучения материала данной темы:

1. Общие химико-аналитические свойства катионов второй, третьей аналитических групп. Групповые реагенты.
2. Характерные реакции катионов второй аналитической группы.
3. Общая характеристика катионов третьей аналитической группы.
4. Групповой реагент и общие реакции катионов кальция, стронция и бария.
5. Характерные реакции катионов кальция, стронция, бария.
6. Применение закона действующих масс в аналитической химии
7. Теория сильных электролитов
8. Растворимость, произведение растворимости и произведение активности ионов

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Перечислите катионы второй аналитической группы, укажите их заряд, место соответствующих элементов в периодической системе. Электронное строение атомов и ионов серебра, свинца и ртути (I).
2. Сравните поляризующие свойства катионов второй и первой аналитических групп. Объясните растворимость соединений катионов указанных групп.
3. Объясните способность катионов второй аналитической группы к комплексообразованию с точки зрения электронного строения их атомов. Приведите примеры.
4. Какую реакцию среды имеют водные растворы солей катионов второй аналитической группы? Дайте обоснованный ответ.
5. Обоснуйте выбор группового реагента катионов второй аналитической группы, укажите состав и свойства соединений, образующихся при взаимодействии его с катионами второй аналитической группы.
6. Перечислите общие осадительные реакции катионов второй аналитической группы. Напишите уравнения реакций. Каковы условия их выполнения.
7. Назовите способы растворения сульфата свинца. Напишите уравнения реакций. Объясните причину растворения в каждом отдельном случае.

8. Объясните, почему реакция с растворимыми иодидами для ионов свинца является характерной.

9. На растворы солей катионов второй аналитической группы подействовали в начале небольшим, а затем избыточным количеством раствора едкой щелочи. Какие реакции происходили при этом? Напишите соответствующие уравнения реакций.

10. При действии сероводорода на катионы ртути (I) в осадок выпадают сульфид ртути (II) и металлическая ртуть. Объясните причину. Напишите уравнения реакций.

11. Обоснуйте участие катионов второй аналитической группы в окислительно-восстановительных реакциях. Приведите примеры реакций.

12. Перечислите характерные реакции катионов серебра. Какие из них используют для идентификации ионов серебра в лекарственных средствах, содержащих ионы серебра?

13. Органические реагенты, применяемые для обнаружения катионов второй аналитической группы.

14. Перечислите основные этапы систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы.

15. Как отделяют и открывают катионы свинца из смеси катионов второй аналитической группы?

16. Объясните причину почернения осадка, содержащего хлориды серебра, свинца и ртути (I) при действии на него водного раствора аммиака. Напишите уравнения реакций.

17. Укажите состав фильтрата, полученного после обработки хлоридов катионов второй аналитической группы водным раствором аммиака. Какой катион и какими реакциями в нем можно обнаружить?

18. Какие соединения катионов серебра, свинца и ртути (I) применяют в качестве лекарственных средств?

19. Сформулируйте закон действующих масс. Напишите математическое выражение для константы химического равновесия.

20. Физический смысл константы равновесия химических реакций и значение её величины в анализе.

21. Типы констант равновесия и их применение.

22. Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты.

23. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда.

24. Влияние одноимённых ионов на диссоциацию электролитов.

25. Причины отклонения от закона действующих масс в растворах сильных электролитов.

26. Дайте определение понятия: активная концентрация (активность), коэффициент активности, ионная сила раствора. Запишите формулы для их вычисления.

27. Сформулируйте зависимость коэффициента и активности ионов от ионной силы раствора. Напишите формулу, определяющую эту зависимость.

28. Растворимость веществ в воде. Ионное произведение и произведение растворимости.

- 29 . Связь растворимости и произведение растворимости.
- 30 . Условия образования осадков. Влияние избытка осадителя на полноту осаждения.
- 31 . Дробное осаждение.
- 32 . Перевод одних малорастворимых электролитов в другие.
- 33 . Общая характеристика катионов III-аналитической группы, образованных S^{2-} - элементами периодической системы Д. И. Менделеева.
- 34 . Поляризирующие свойства катионов III аналитической группы, их влияние на растворимость соединений бария, стронция, кальция.
- 35 . Какую реакцию среды имеют водные растворы солей катионов III аналитической группы, образованные:
- а) сильными кислотами;
 - б) слабыми кислотами?
36. Групповой реагент III аналитической группы катионов и условия его действия.
37. Какова растворимость сульфатов катионов III аналитической группы:
- а) в кислотах;
 - б) в щелочах;
 - в) в сульфате аммония?
38. Как и с какой целью переводят сульфаты катионов третьей аналитической группы в карбонаты? Какой из сульфатов труднее всего перевести в карбонат? (Для ответа используйте значения произведений растворимости).
39. Перечислите общие реагенты катионов третьей аналитической группы. Напишите их химические формулы, дайте названия.
40. Какие соединения образуются при действии гидрофосфата натрия на катионы третьей аналитической группы.
- а) в нейтральной или слабокислой среде;
 - б) в присутствии аммиака?
41. Укажите состав, цвет и растворимость соединений, образующихся при действии хромата калия на катионы третьей аналитической группы.
42. В каких кислотах:
- а) растворимы;
 - б) нерастворимы
43. Карбонаты катионов третьей аналитической группы?
44. Напишите общую формулу соединений, выпадающих в осадок при действии оксалата аммония на катионы третьей аналитической группы. Укажите их цвет, структуру, растворимость в кислотах.
45. В какие цвета окрашивают бесцветное пламя горелки летучие соли катионов третьей аналитической группы? К какому типу относятся эти реакции по способу выполнения?
46. Что представляет собой гипсовая вода? Какой катион третьей аналитической группы и почему его открывают? Дайте обоснованный ответ.
47. Перечислите характерные реакции катионов кальция. Напишите уравнения реакций. Какие из них относятся к фармакопейным?

48. Каким реактивом обнаруживают ионы бария в присутствии ионов стронция и кальция? Напишите уравнение реакции, укажите условия ее выполнения.

49. Можно ли обнаружить ионы бария в присутствии ионов стронция и кальция реакциями:

а) с хроматом калия,

б) с сульфат-анионами?

50. Как отделяют ионы бария из раствора, содержащего смесь катионов третьей аналитической группы?

51. Почему после отделения ионов бария необходимо осаждение катионов стронция и кальция в виде карбонатов?

52. Как отделяют ионы стронция от ионов кальция в ходе систематического анализа? Напишите уравнения реакции.

53. Напишите уравнение реакции взаимодействия ионов кальция с гексацианоферратом (II) калия. Каковы условия ее выполнения?

54. Какие соединения третьей аналитической группы используют в качестве лекарственных средств?

55. Соединения бария токсичны. Почему при рентгенографии желудочно-кишечного тракта возможно применение сульфата бария и невозможно применение карбоната бария? Дайте обоснованный ответ.

56. В качестве одного из общих реактивов на катионы третьей аналитической группы используют оксалат аммония, однако, эта реакция является характерной только для катионов кальция. Объясните причину.

57. Все катионы третьей аналитической группы образуют желтые кристаллические осадки типа MeCrO_4 . Однако, реакция образования осадка такого состава характерна только для катионов Ba^{2+} . Объясните причину. Какой реактив используют в этой реакции?

58. На раствор, содержащий катионы свинца, подействовали смесью растворов разбавленных соляной и серной кислот, какая соль будет выпадать в осадок первой? Для ответа используйте значения ПР хлорида и сульфата.

2. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ САМОПОДГОТОВКИ ЗАДАНИЯ:

Решите следующие расчётные задачи:

1. Чему равна ионная сила растворов, содержащих в 1 л 0,01 М сульфата калия и 0,01 М сульфата алюминия.

Ответ: 0,18.

2. Чему равна активность ионов кальция и хлора в 0,02 н. растворе хлорида кальция.

Ответ: 0,0054; 0,0172.

3. Растворимость карбоната кальция в воде равна 0,069 г/л. Рассчитайте произведение растворимости данной соли.

Ответ: $3,8 \cdot 10^{-9}$.

4. Произведение растворимости карбоната стронция равно $1,1 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте растворимость данной соли в моль/л и г/л.

Ответ: $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 0,0016 г/л.

5. Вычислите образуется ли осадок сульфата кальция при смешивании равных объемов 0,05н. раствора нитрата кальция с 0,05н. раствором серной кислоты. Произведение растворимости сульфата кальция равно $2,5 \cdot 10^{-5}$

Ответ: образуется.

6. На раствор, содержащий катионы свинца подействовали раствором соляной и серной кислот. Какая соль будет выпадать в осадок первой?

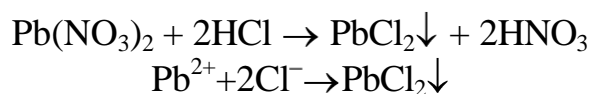
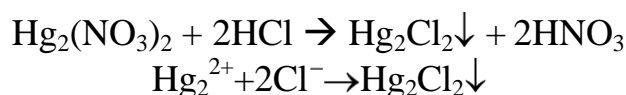
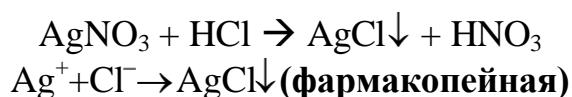
8. План работы студента на предстоящем занятии

1. Контроль исходного уровня знаний студентов.
Решение расчетных задач, разбор некоторых теоретических вопросов.
2. Лабораторная работа по выполнению характерных реакций катионов второй, третьей аналитических групп.
3. Оформление лабораторного журнала.

Общие реакции катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

1. Действие группового реагента-соляной кислоты.

К растворам нитратов серебра, свинца и ртути (I) прибавляют разбавленный (2н.) раствор соляной кислоты. Выпадают белые осадки. Хлорид свинца кристаллический, хлорида серебра и ртути (I) – аморфные. От действия света хлорид серебра постепенно разлагается и становится фиолетовым и, наконец, темным:

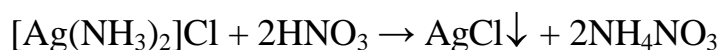


Исследуют растворимость образующихся осадков:

- а) в горячей воде: осадок хлорида свинца растворяется;
- б) в концентрированной соляной кислоте и растворимых хлоридах: происходит частичное растворение хлорида серебра вследствие образования растворимых комплексных соединений
- в) в азотной кислоте: осадки не растворяются;
- г) в водном растворе аммиака: хлорид серебра растворяется, вследствие образования растворимого сложного соединения $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, образующего в растворе комплексный металло-аммиачный катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



Раствор хлорида диаминсеребра обрабатывают азотной кислотой (выпадает белый осадок хлорида серебра)

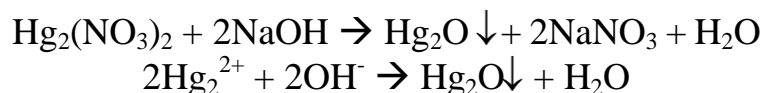
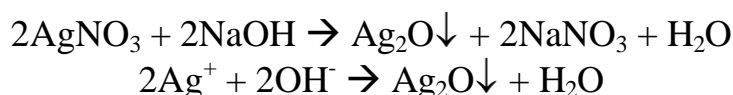
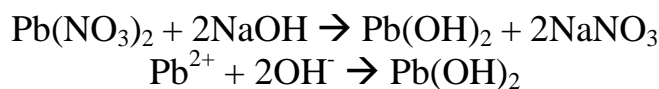


Белый осадок хлорида ртути (I) чернеет, причем образуется амидное соединение двухвалентной ртути и выделяется металлическая ртуть:

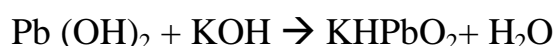


2. Действие гидроксидов щелочных металлов.

В три пробирки помещают по 3-4 капли растворов нитратов серебра, свинца и ртути (I), затем добавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия или калия. Выпадают осадки: оксида серебра – бурого цвета, гидроксида свинца – белого цвета, оксида ртути – черного цвета.



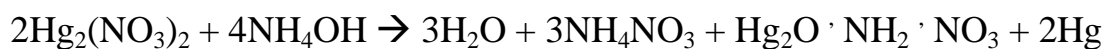
При избытке реактива осадок гидроксида свинца растворяется с образованием плюмбитов:



Исследуют отношение осадков: к водному раствору аммиака (осадок оксида серебра растворяется); к азотной кислоте (все осадки растворяются).

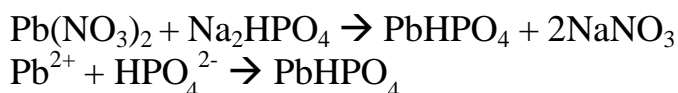
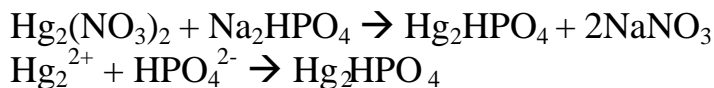
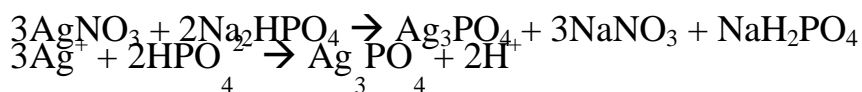
3. Действие водного раствора аммиака.

В три пробирки помещают по 3-4 капли растворов нитратов серебра, свинца, ртути. К ним прибавляют по 1-2 капли раствора аммиака (2н.). Наблюдают образование осадков: оксид серебра – бурого цвета, металлической ртути – черного цвета, гидроксида свинца – белый осадок, нерастворимый в избытке реактива.



4. Действие гидрофосфата натрия.

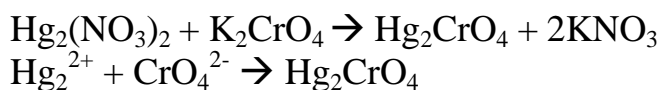
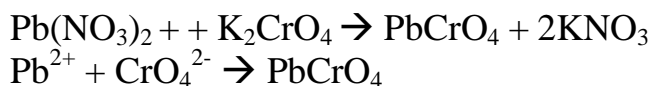
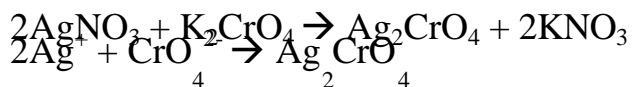
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов нитратов серебра, свинца, ртути (I) и по 3-4 капли раствора Na_2HPO_4 . Реакцию можно выполнять в азотнокислой среде. Выпадают осадки: фосфата серебра – желтый, растворимый в аммиаке; фосфата свинца и гидрофосфата ртути – белые.



Исследуют растворимость осадков в щелочах (фосфат свинца растворим) и водном растворе аммиака (фосфат серебра растворим).

5. Действие хромата калия.

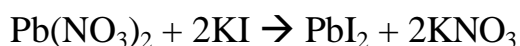
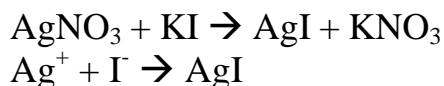
В пробирки вносят 2-3 капли растворов солей серебра, свинца, ртути и 1-3 капли раствора K_2CrO_4 . Реакцию выполняют в нейтральной или слабокислой среде. Выпадают осадки хроматов: серебра – кирпично-красный; свинца – желтый; ртути – красный.

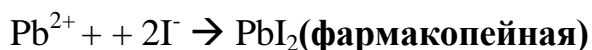


Все осадки растворимы в азотной кислоте; хромат серебра растворим в водном растворе аммиака, хромат свинца – в щелочах.

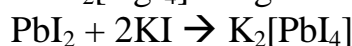
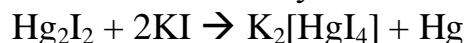
6. Действие иодида калия.

В пробирки помещают 2-3 капли растворов солей серебра, свинца, ртути и 1-2 капли раствора KI . Выпадают осадки иодидов серебра и свинца – желтого цвета, ртути – грязно-зеленого цвета. При избытке реактива осадки иодида свинца и ртути растворяются:



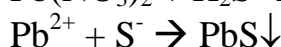
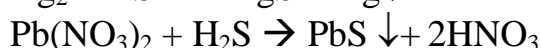
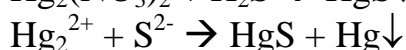
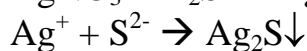
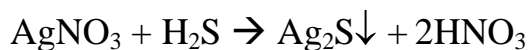


К осадку иодида свинца прибавляют несколько капель воды и 2н. раствор уксусной кислоты, нагревают. При охлаждении выделяются золотисто-желтые кристаллы иодида свинца в виде чешуек.



7. Действие сероводорода или сульфидов щелочных металлов.

В три пробирки вносят 3-4 капли растворов солей серебра, свинца, ртути и 1-2 капли сероводородной воды или раствора Na_2S . Реакцию выполняют в аммиачной, нейтральной, щелочной, солянокислой средах. Выпадают черные осадки:



Сульфиды серебра и свинца растворяются в концентрированной азотной кислоте:



В качестве растворителя для HgS применяют –царскую водку—:

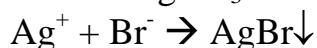


Характерные реакции катионов второй аналитической группы.

Катион Ag^+

1. Действие бромидов калия или натрия.

В пробирку помещают по 3-4 капли раствора AgNO_3 и столько же раствора NaBr . Образуется творожистый осадок AgBr желтоватого цвета, при взбалтывании и нагревании собирающийся в хлопья:

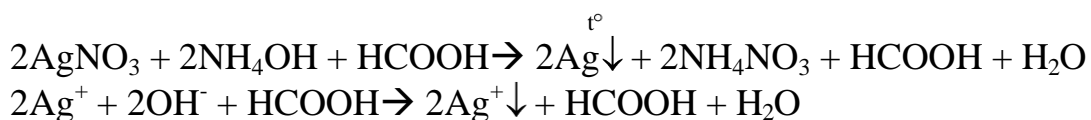


Бромид серебра нерастворим в азотной кислоте. В водном аммиаке растворяется труднее, чем хлорид, и поэтому для его растворения требуется большее количество растворителя.

2. Восстановление серебра до металлического(фармакопейная):

а) формальдегидом.

В предварительно обезжиренную хромовой смесью и вымытую дистиллированной водой пробирку помещают 3-4 капли раствора AgNO_3 , добавляют раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка, прибавляют 1-2 капли раствора формальдегида и нагревают.



На стенке пробирки образуется блестящее зеркало металлического серебра.

б) ионами марганца (II).

Возможно проведение реакции капельным методом. На фильтровальную бумагу наносят каплю соляной кислоты и каплю исследуемого раствора. Образуется осадок хлорида серебра. Осадок промывают дистиллированной водой (при помощи капилляра), прибавляют каплю нитрата марганца и каплю аммиака.

На бумаге появляется черное пятно металлического серебра.

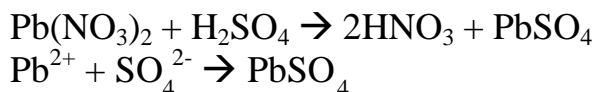


Большое количество аммониевых солей вредит реакции. Легкое нагревание пятна над пламенем горелки увеличивает чувствительность реакции.

Катион Pb^{2+}

1. Действие серной кислоты, растворимых сульфатов.

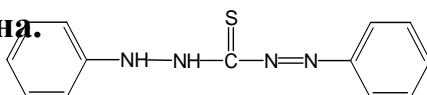
В пробирку помещают 3-4 капли соли свинца и 2-3 капли раствора серной кислоты. Реакцию выполняют при pH меньше 7. Образуется белый осадок сульфата свинца.



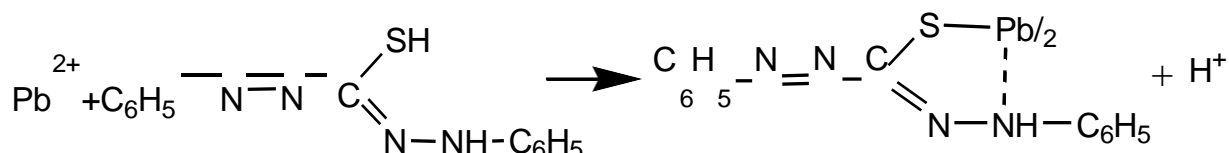
Катионы бария, стронция, кальция, образующие с сульфат- ионами осадки, предварительно отделяют. Осадок растворяется в щелочах при нагревании, в аммонийных солях органических кислот (уксусной, винной), в концентрированной серной кислоте, образуя гидросульфат:



2. Действие дитизона.

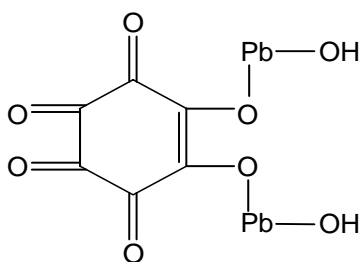


В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли свинца (pH 3), прибавляют несколько капель хлороформного раствора дитизона и пробирку встряхивают. Наблюдают окрашивание хлороформного слоя в результате образования экстрагирующегося соединения $[Pb(Dz)_2]$ оранжево-красного цвета. Реакции мешают катионы цинка, меди, серебра.

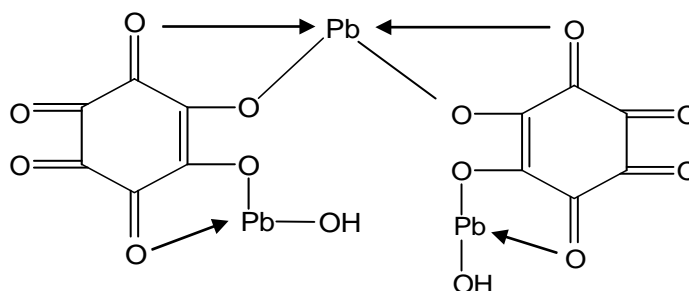


3. Действие родизоната натрия.

На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора соли свинца, затем 1 каплю раствора родизоната натрия. Наблюдают окрашивание в синий цвет вследствие образования комплекса, затем добавляют 1 каплю тартратного буферного раствора (pH 2,8) и фиксируют изменение окраски пятна в красный цвет. Реакции мешают ионы стронция, бария.



Синий комплекс



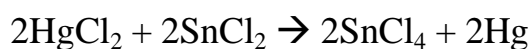
Красный комплекс

Катион Hg_2^{2+}

1. Восстановление ртути (I) до металлической:

а) хлоридом олова (II).

В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли ртути (I) и 3-4 капли раствора $SnCl_2$. Наблюдают образование белого осадка Hg_2Cl_2 , быстро изменяющего свой цвет вследствие образования элементной ртути (темнеет). Реакцию выполняют в кислой среде.



Реакции мешают ионы ртути (II).

б) металлической медью.

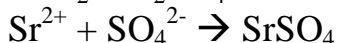
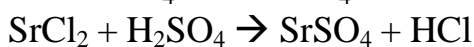
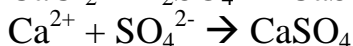
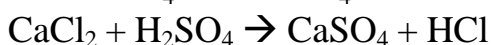
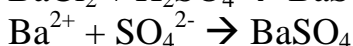
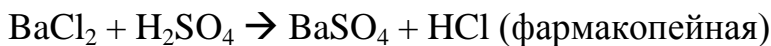
На медную пластинку наносят 1-2 капли раствора соли ртути (I) и каплю раствора азотной кислоты. На медной пластинке образуется серый слой амальгамы меди. Через 2-3 мин. раствор удаляют, пластинку протирают

кусочком фильтровальной бумаги. Пятно становится блестящим. Проведению реакции мешают ионы серебра, висмута.

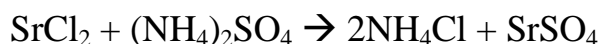
Общие реакции катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

1. Действие группового реагента (серной кислоты).

На растворы солей катионов третьей аналитической группы действуют 2н. раствором серной кислоты в присутствии этилового спирта. Образуются белые кристаллические осадки сульфатов бария, стронция, кальция.

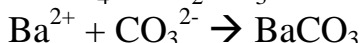
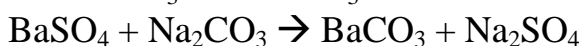
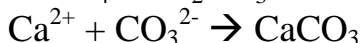
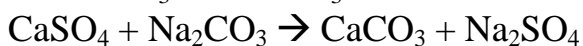
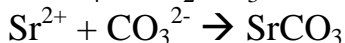
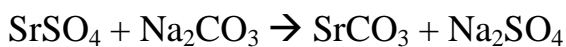


Образующиеся осадки не растворяются в кислотах и щелочах. Сульфат кальция растворяется в сульфате аммония с образованием комплексной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4$. Ba^{2+} и Sr^{2+} не дают подобных растворимых соединений с $(NH_4)_2SO_4$, а потому полностью осаждаются при действии этого реактива.



2. Превращение осадков сульфатов катионов третьей аналитической группы в осадки карбонатов.

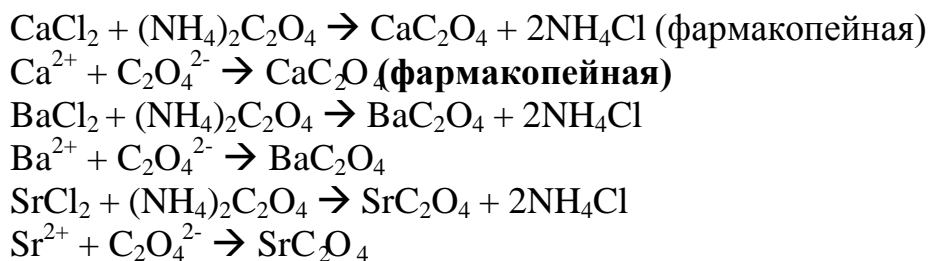
Осадки сульфатов катионов третьей аналитической группы многократно обрабатывают при нагревании насыщенным раствором карбоната натрия. Потом смесь сульфатов и карбонатов промывают на фильтре водой до полного удаления сульфат-ионов.



Для стронция и, особенно, для кальция при достаточно продолжительном кипячении и достаточной концентрации Na_2CO_3 реакция может дойти до конца; для бария же эта реакция до конца не доходит, и при такой обработке карбонатом натрия осадка $BaSO_4$ только часть его превращается в $BaCO_3$. Переход $BaSO_4$ и $SrSO_4$ в $BaCO_3$ и $SrCO_3$ легче совершается при сплавлении сухих сульфатов с безводным Na_2CO_3 .

3. Действие оксалата аммония

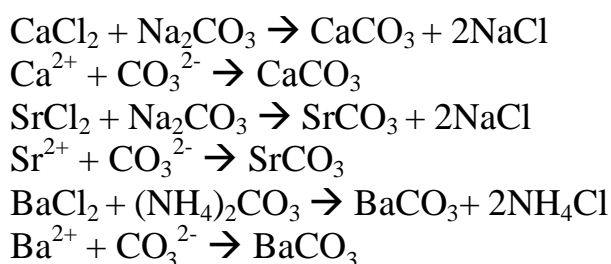
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов третьей аналитической группы и добавляют столько же капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Реакцию выполняют в слабокислой среде, при охлаждении, путем медленного приливания реактива. Обязательным условием является полное отсутствие окислителей. Выпадают белые кристаллические осадки.



Осадки растворимы в азотной, соляной и уксусной (кроме осадка оксалата кальция) кислотах.

4. Действие растворимых карбонатов.

На растворы солей третьей аналитической группы действуют карбонатом натрия, калия или аммония (pH~9). Образуются мелкокристаллические осадки.

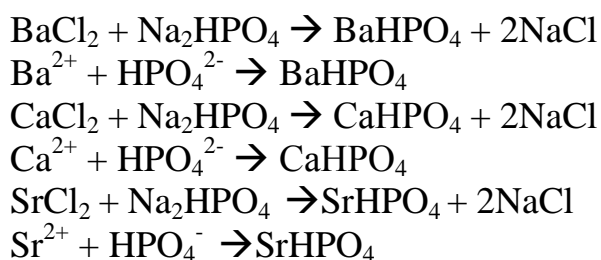


Образующиеся осадки растворимы в разбавленных кислотах (HCl, HNO₃ и CH₃COOH) с выделением CO₂:



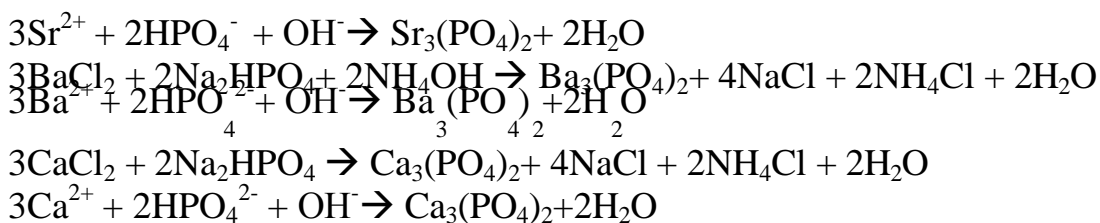
5. Действие гидрофосфата натрия.

На растворы солей катионов третьей аналитической группы действуют раствором гидрофосфата натрия. Выпадают белые аморфные осадки.



Если проводить реакцию в слабокислой среде (pH 5-6) и в присутствии аммиака, то выпадают белые аморфные осадки средних фосфатов катионов третьей аналитической группы.

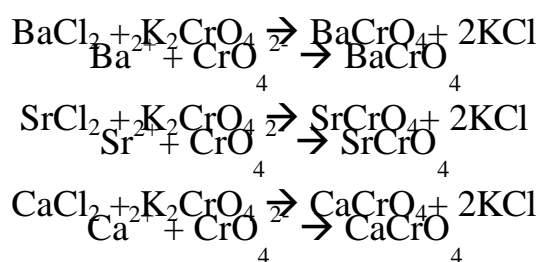




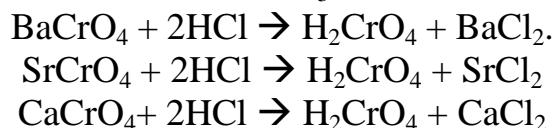
Осадки растворяются в уксусной кислоте.

6. Действие хромата калия.

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов третьей аналитической группы, добавляют 3-4 капли раствора K_2CrO_4 . Реакцию выполняют в слабокислой среде. Выпадают желтые кристаллические осадки хроматов бария, кальция, стронция.



Осадки легко растворимы в HCl или HNO_3 :



В уксусной кислоте хромат бария не растворяется. Если на осадки хроматов подействовать серной кислотой, то желтый цвет осадков переходит в белый.

Характерные реакции катионов третьей аналитической группы.

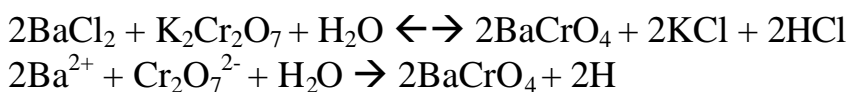
Катион Ba^{2+}

1. Проба на окрашивание пламени.

В пламя вносят 1 каплю раствора или несколько кристалликов BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Бесцветное пламя горелки окрашивается в желто-зеленый цвет.

2. Действие дихромата калия.

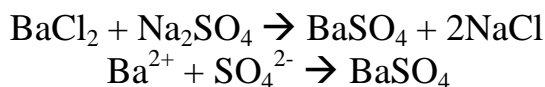
В пробирки помещают по 3-4 капли раствора BaCl_2 и добавляют 3-4 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Реакцию выполняют в слабокислой среде (pH 5-6). Для полноты осаждения BaCrO_4 реакцию проводят в присутствии ацетата натрия. Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария.



Осадок растворим в соляной и азотной кислотах, но нерастворим в уксусной.

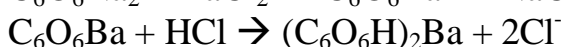
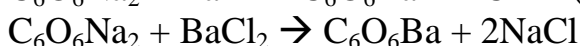
3. Действие растворимых сульфатов (фармакопейная).

В пробирку помещают 4-5 капель раствора BaCl_2 , добавляют 1 каплю раствора KMnO_4 , а затем в пробирку добавляют раствор Na_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Образуются смешанные кристаллы розового цвета.



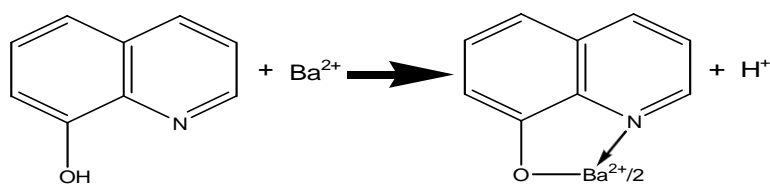
4. Действие родизоната натрия.

На полоску фильтровальной бумаги наносят 1 каплю раствора BaCl_2 и затем 1 каплю раствора $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$ появляется пятно красно-бурого цвета $\text{C}_6\text{O}_6\text{Ba}$. На него наносят 1 каплю 2н. HCl . Цвет пятна меняется на красный вследствие перехода родизоната бария в гидрородизонат бария.



5. Действие 8-оксихинолина.

Реакцию выполняют в слабощелочной среде. Выпадает желто-зеленый осадок.



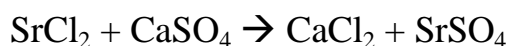
Катион Sr^{2+}

1. Проба на окрашивание пламени.

В пламя горелки вносят 1 каплю раствора или несколько кристалликов SrCl_2 . Бесцветное пламя горелки окрашивается в кармино-красный цвет. Если пламя приобретает желтый цвет, его рассматривают через синее стекло.

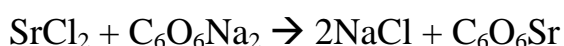
2. Действие гипсовой воды.

К 4-5 каплям раствора SrCl_2 добавляют столько же гипсовой воды. Реакцию выполняют с насыщенным раствором реактива. Наблюдается медленное помутнение раствора. Нагревание ускоряет образование мути.



3. Действие родизоната натрия.

На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора SrCl_2 и 1 каплю раствора $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$. Появляется красно-бурое окрашивание $\text{C}_6\text{O}_6\text{Sr}$, исчезающее при добавлении 1 капли 2н. HCl . Реакцию проводят в нейтральной среде.



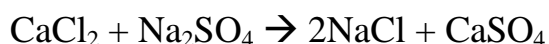
Катион Ca²⁺

1. Проба на окрашивание пламени (фармакопейная).

В пламя вносят 1 каплю раствора или несколько кристалликов CaCl₂ (или др. соли Ca²⁺, смоченной концентрированной HCl). Бесцветное пламя горелки окрашивается в кирпично-красный цвет. Если пламя приобретает желтую окраску, его рассматривают через синее стекло.

2. Действие растворимых сульфатов.

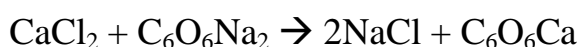
В пробирку помещают 3-4 капли раствора CaCl₂ и добавляют 2-3 капли Na₂SO₄. Выпадает белый кристаллический осадок.



Реакцию можно провести микрокристаллоскопическим способом, смешивая на предметном стекле капли растворов CaCl₂ и Na₂SO₄. Наблюдают в микроскоп кристаллы, имеющие форму игл. При выполнении реакции следует учитывать сравнительно большую растворимость сульфата кальция в воде, сульфате аммония и понижение растворимости сульфата кальция в этиловом спирте.

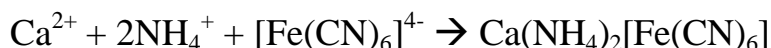
3. Действие родизоната натрия.

На фильтровальную бумагу помещают 1 каплю щелочного раствора CaCl₂, а затем 1 каплю раствора C₆O₆Na₂. Образуется пятно фиолетового цвета.



4. Действие гексацианоферрата (II) калия.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора CaCl₂, прибавляют 2-3 капли раствора аммиака и 3-5 капель раствора NH₄Cl. Смесь нагревают до кипения, а затем прибавляют 8-10 капель насыщенного раствора K₄[Fe(CN)₆]. Выпадает белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) кальция-аммония.



Проведению реакции мешают катионы d-элементов, осаждаемые гексацианоферратами.

ТЕМА: Аналитические реакции катионов четвертой аналитической группы: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} .

1. МОТИВАЦИЯ ЦЕЛИ:

Катионы четвертой аналитической группы содержатся в минимальных количествах в живом организме и оказывают влияние на протекающие в нем сложные биохимические процессы. Многие соединения этих катионов применяются как лекарственные средства (соединения алюминия, цинка, мышьяка). Соединения мышьяка, олова и хрома в больших дозах ядовиты и являются предметом изучения токсикологической химии. Знание характерных реакций катионов четвертой аналитической группы необходимо для формирования «химического мышления», более глубокого понимания специальных дисциплин и в практической деятельности провизора.

2. ЦЕЛЬ САМОПОДГОТОВКИ:

После самостоятельного изучения материала данной темы необходимо уметь:

- устанавливать зависимость химико-аналитических свойств катионов четвертой аналитической группы от положения соответствующих элементов в периодической системе и электронного строения их атомов;
- объяснить выбор группового реагента на основе свойств амфотерности катионов четвертой аналитической группы;
- выполнять характерные реакции катионов четвертой аналитической группы и объяснять их химизм;
- вычислять рН и рОН в водных растворах сильных и слабых кислот и оснований; рассчитывать рН растворов амфолитов;
- объяснять механизм действия буферных систем;
- вычислять рН буферных систем.

3. ИСХОДНЫЙ УРОВЕНЬ ЗНАНИЙ:

Для усвоения материала данной темы необходимо знать:

- свойства d-элементов (хрома, цинка), p-элементов (алюминия, олова, мышьяка), их соединений на основе положения в периодической системе и электронного строения их атомов;
- способность соединений алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка проявлять амфотерные свойства;
- диссоциацию воды, ионное произведение воды;
- водородный показатель рН, шкалу водородного показателя;
- основные положения протолитической теории Бренстеда-Лоури и развитие ее М.А.Измайловым и М.И.Усановичем.
- примеры буферных систем.
- принцип написания уравнений окислительно-восстановительных реакций.

4. ПЛАН ИЗУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ ТЕМЫ:

1. Общая характеристика катионов четвертой аналитической группы, групповой реагент.
2. Характерные реакции катионов четвертой аналитической группы.
3. Окислительно-восстановительные свойства катионов четвертой аналитической группы.
4. Вычисление концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, рН и рОН в водных растворах кислот и оснований.
5. Буферные системы. Вычисление рН буферных систем.
6. Амфотерные соединения. Расчет рН растворов амфолитов. Использование явления амфотерности в анализе.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Перечислите катионы четвертой аналитической группы, укажите их заряд (степень окисления), место соответствующих элементов в периодической системе.
2. Электронное строение атомов ионов элементов четвертой аналитической группы катионов.
3. Поляризующие свойства катионов четвертой аналитической группы и их влияние на растворимость образуемых соединений.
4. Способность катионов четвертой аналитической группы к реакциям комплексообразования.
5. Какую реакцию среды имеют водные растворы солей катионов четвертой аналитической группы?
6. Какие свойства катионов четвертой аналитической группы используются при выборе группового реагента? Напишите уравнения реакций, протекающих при действии:
 - а) эквивалентного,
 - б) избыточного количества гидроксида натрия на катионы четвертой аналитической группы.
7. Автопротолиз воды. Константа автопротолиза.
8. Водородный и гидроксильный показатели рН и рОН, шкала рН и рОН. Вычисление рН и рОН растворов сильных и слабых кислот и оснований.
9. Способы определения рН в аналитической химии.
10. Влияние рН среды на протекание химических реакций. Приведите примеры.
11. Буферные системы, определение, примеры буферных систем.
12. Механизм действия буферных систем.
13. Вычисление рН буферных систем.
14. Буферная емкость. Влияние концентрации компонентов буферной системы на буферную емкость.
15. Амфотерные соединения, их ионизация по кислотному и основному типу.
16. Константа ионизации амфолитов.
17. Расчет рК растворов амфолитов в изоэлектрической точке.
18. Влияние величины рН на полноту осаждения амфотерных гидроксидов.

19. Напишите уравнения реакций катионов четвертой аналитической группы с избытком раствора аммиака.

20. Какие продукты образуются при действии растворимых карбонатов на катионы четвертой аналитической группы? Напишите уравнения реакций.

21. Перечислите катионы четвертой аналитической группы, способные к реакциям окисления – восстановления. Приведите примеры.

22. Укажите состав и цвет осадков, образующихся при действии сульфидов щелочных металлов на катионы четвертой аналитической группы.

23. Действие сероводорода на соединения мышьяка (III) и (V).

24. Растворимость сульфидов мышьяка (III) и (V) в карбонате натрия, карбонате аммония, аммиаке, щелочах, концентрированной азотной кислоте.

25. Объясните химизм реакций Марша и Гутцайта и значение этих реакций при химико-токсикологических исследованиях.

26. Перечислите характерные реакции ионов цинка, алюминия и напишите их уравнения.

27. Влияние pH среды на состав продуктов реакций окисления хрома (III) в хром (VI). Приведите примеры реакций окисления хрома (III) :

а) в кислой;

б) в щелочной среде.

28. Какие свойства катионов олова (II) и (IV) используют при их идентификации ?

29. Укажите фармакопейные реакции обнаружения ионов Al^{3+} , Zn^{2+} , As (III) и (V). Напишите уравнения реакций.

30. Органические реагенты, применяемые при открытии катионов четвертой аналитической группы. Напишите формулы образующихся соединений.

31. Приведите примеры применения соединений катионов четвертой аналитической группы в качестве лекарственных средств.

7. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ САМОПОДГОТОВКИ ЗАДАНИЯ.

1. Рассчитайте pH:

а) 0,015 н. раствора гидроксида калия;

б) 0,02 н. раствора уксусной кислоты (константа диссоциации $1,74 \times 10^{-5}$);

в) 0,05 н. раствора водного аммиака (константа диссоциации $1,76 \times 10^{-5}$)

Ответ: а) 12,18; б) 3,22; в) 10,98.

2. pH растворов равны: а) 2,30

б) 12,45

Чему равны в них концентрации ионов H^+ и OH^- ?

Ответ: а) $[H^+] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-12}$,

б) $[H^+] = 3,54 \cdot 10^{-13}$, $[OH^-] = 2,82 \cdot 10^{-2}$.

3. Рассчитайте pH буферных систем, содержащих:

а) 0,01 М уксусной кислоты и 0,5 М ацетата калия;

б) 0,056 М водного раствора аммиака и 0,1 М хлорида аммония.

Ответ: а) 6,46, б) 9,0.

4. Напишите уравнение ионизации (по первой ступени) гидроксида цинка:

- по кислотному;
- по основному типу.

5. Напишите уравнения реакций и выражения для вычисления констант ионизации гидроксида алюминия по кислотному и по основному типу (по первой ступени).

6. Какие свойства выражены сильнее у гидроксида свинца, если: $K_{\text{ИК}}=1 \cdot 10^{-11}$, $K_{\text{Юсн}}=1 \cdot 10^{-3}$? Определите $pK_{\text{ИК}}$, $pK_{\text{Юсн}}$ и pH раствора $Pb(OH)_2$.

7. Известно, что катион алюминия можно открыть капельной реакцией с ализарином по появлению красного пятна на фильтровальной бумаге в присутствии аммиака. При выполнении реакций по данной методике был получен положительный эффект. Однако, другими характерными реакциями присутствие алюминия не подтвердилось. Объясните причину.

8. При действии на соединения цинка раствором сульфида аммония в присутствии аммонийного буфера выпадает осадок сульфида цинка. При выполнении этой же реакции с соединениями алюминия образуется гидроксид алюминия. Объясните причину. Напишите уравнения реакций.

9. На судебно-химическую экспертизу поступил объект - Банка №1-содержимое желудка трупа гр.ХI. При химико-токсикологическом исследовании содержимого желудка трупа гр. X. найдены: этиловый спирт, мышьяк. Какими реакциями может быть обнаружен мышьяк? Напишите уравнения реакций. Объясните химизм.

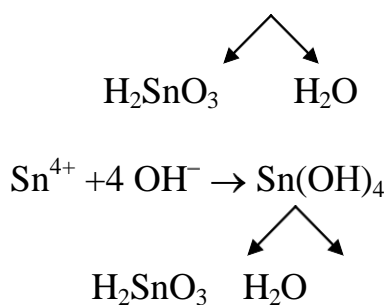
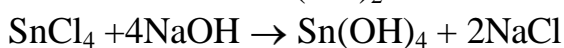
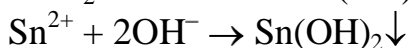
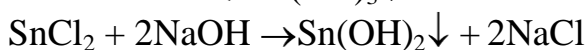
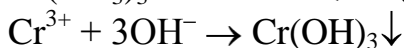
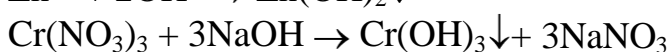
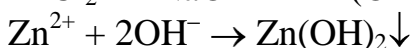
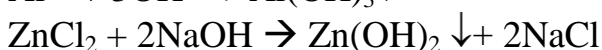
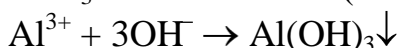
8. ПЛАН РАБОТЫ СТУДЕНТА НА ПРЕДСТОЯЩЕМ ЗАНЯТИИ:

1. Контроль исходного уровня знаний.
 2. Лабораторная работа по выполнению характерных реакций катионов четвертой аналитической группы.
 3. Оформление лабораторного журнала.
-
-

Общие реакции катионов Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} .

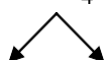
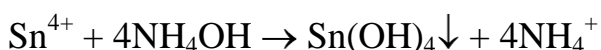
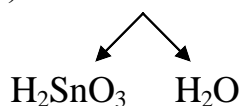
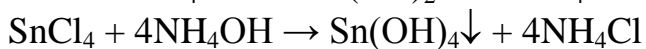
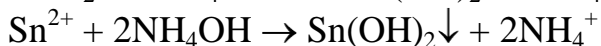
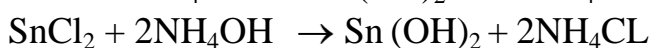
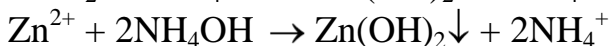
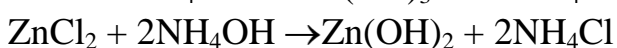
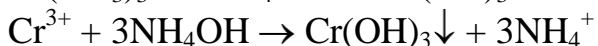
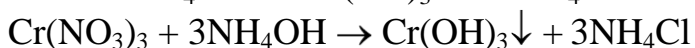
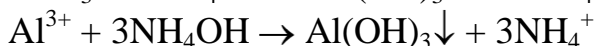
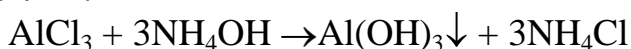
1. Действие группового реагента (гидроксида натрия).

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов IV аналитической группы, к ним прибавляют по 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Реактив прибавляют медленно, по каплям. Образуются осадки гидроксидов алюминия, цинка, олова (II) и олова (IV) - белые, хрома (III) – серо-зеленый. Исследуют отношение осадков к избытку группового реагента и кислотам.



1. Действие водного раствора аммиака.

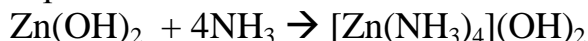
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов. К ним прибавляют по 1-2 капли 2н. раствора аммиака. Реактив приливают медленно, по каплям.





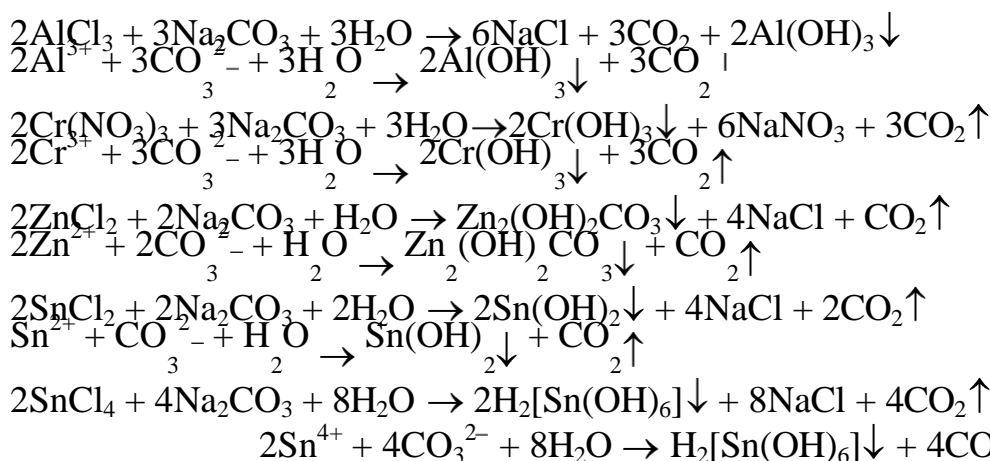
Выпадают осадки гидроксидов алюминия, цинка, олова(II) и (IV) – белые, хрома(III) – серо-зеленый (кроме As). Исследуют отношение осадков к избытку реагента, к кислотам и щелочам.

Гидроксид хрома (III) растворяется частично в избытке водного раствора аммиака, а гидроксид цинка – полностью, так как образуется комплексное соединение гидроксид тетрааминцинка:



2. Действие карбоната калия или натрия.

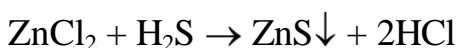
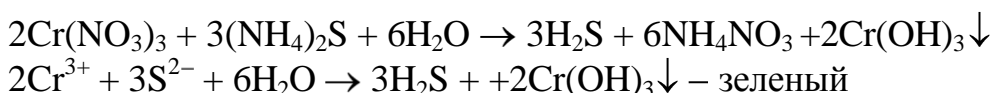
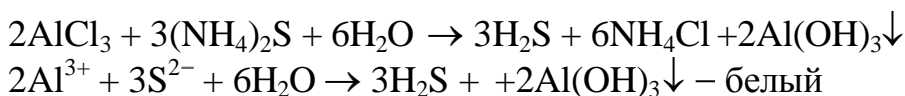
В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей данных катионов и прибавляют по 1-2 капли раствора Na_2CO_3 . Выпадают осадки гидроксидов алюминия, хрома (III) и олова (IV). Для реакции используют соли катионов четвертой аналитической группы, кроме мышьяка (III) и (V).

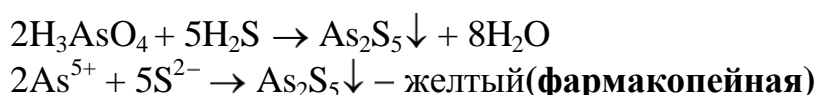
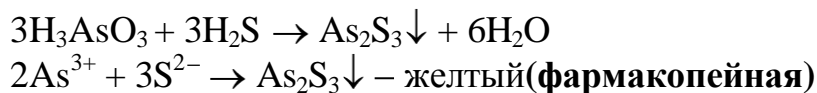
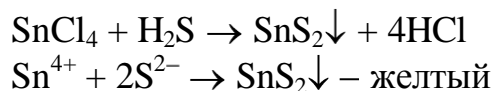
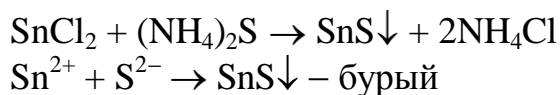


Растворение осадков соединений цинка и олова (II) в кислотах с выделением пузырьков газа свидетельствует о том, что под действием карбоната калия (или натрия) цинк и олово осаждаются в виде карбонатов.

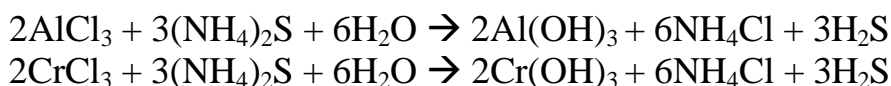
4. Действие сульфида аммония или сероводорода.

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей данных катионов, прибавляют по 1-2 капли сероводородной воды (свежеприготовленной) для осаждения катионов цинка и олова или раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ для осаждения катионов алюминия, хрома и олова. Выпадают осадки сульфидов цинка – белого цвета, олова (II)- темно-коричневого, олова (IV)- желтого, мышьяка (III) и (V)- желтого цвета различные по растворимости.





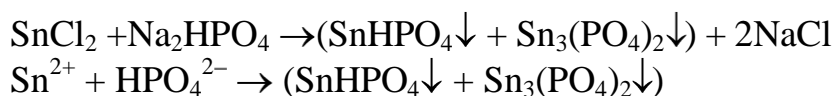
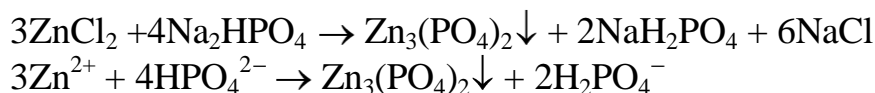
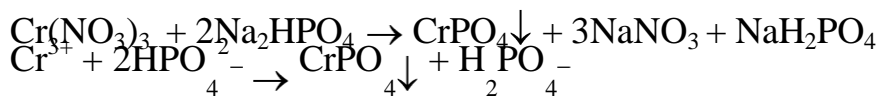
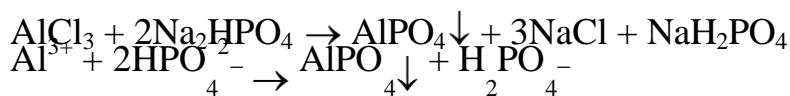
Сульфиды алюминия и хрома не могут существовать в водных растворах вследствие полного гидролитического разложения. Поэтому при действии сульфида аммония на растворы, содержащие ионы алюминия или хрома, образуются осадки не сульфидов, а гидроксидов:



Катионы цинка, олова(IV) и мышьяка можно осаждают сероводородом в уксуснокислой среде.

4. Действие гидрофосфата натрия.

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов четвёртой группы и по 3-4 капли раствора Na_2HPO_4 . Образуются осадки белого цвета, за исключением фосфата хрома. Исследуют растворимость образующихся осадков в кислотах, щелочах и аммиаке.

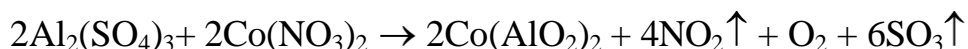


Характерные реакции катионов четвертой аналитической группы.

Катионы Al^{3+}

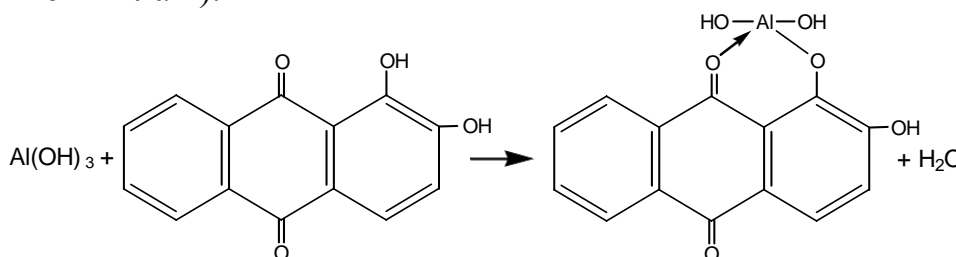
1. Действие нитрата кобальта (фармакопейная).

На полоску фильтровальной бумаги помещают последовательно по 1-2 капли растворов соли алюминия и разбавленного раствора нитрата кобальта. Бумагу подсушивают и сжигают в тигле, фиксируют окраску пепла, вызванную образованием $Co(AlO_2)_2$ синего цвета (—тенарова синь)).



2. Действие ализарина.

Реакцию выполняют в щелочной среде капельным методом на фильтровальной бумаге. Образуется ализаринат алюминия красного цвета (—алюминиевый лак)).

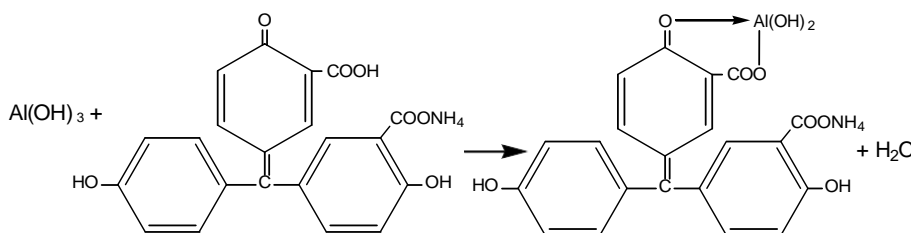


На фоне фиолетовой окраски ализарина образуется розовое пятно ализарината алюминия. Окраска фона исчезает при высушивании. Мешающие ионы железа (III), хрома (III) и др. осаждают гексацианоферратом (II) калия (им пропитывают фильтровальную бумагу).

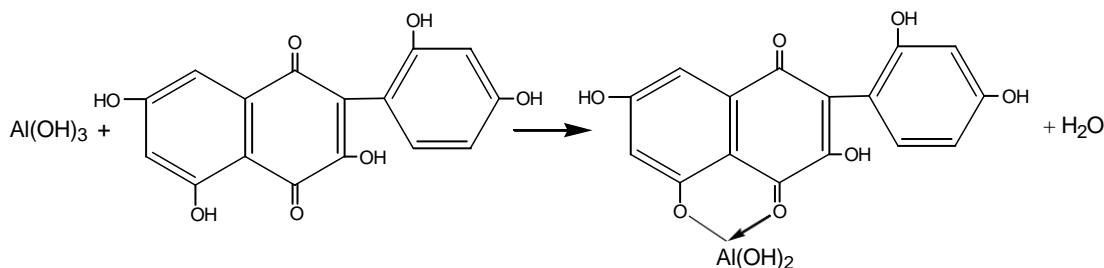
3. Действие алюминона.

В пробирку с 3-4 каплям раствора соли алюминия прибавляют 2-3 капли раствора CH_3COOH и 3-5 капель алюминона. Нагревают смесь на кипящей водяной бане, перемешивают, прибавляют 2н. NH_3 до щелочной реакции (проба лакмусовой или универсальной бумагой) и 2-3 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Образуется лак красного цвета. Мешающее действие железа (III) устраняют щелочью, кальция – карбонатом аммония, хрома (III) – аммиаком.

4. Действие морина.



К нейтральному испытуемому раствору прибавляют несколько капель спиртового раствора реактива. Раствор приобретает зеленую флуоресценцию. Реакция весьма чувствительна, но хорошо заметна только при дневном свете.

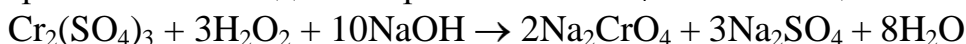


Катион Cr³⁺

1. Действие окислителей:

а) окисление пероксидом водорода.

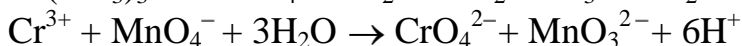
В пробирку с 3-4 каплями раствора соли хрома (III) прибавляют 3-5 капель 2н. раствора NaOH и 2-3 капли 3%-ного раствора H₂O₂. Полученную смесь нагревают и наблюдают образование CrO₄²⁻ желтого цвета.



б) окисление перманганатом калия.

В пробирку с 3-4 каплями раствора сульфата или нитрата хрома (III) прибавляют по 1 капле 2 н. раствора серной кислоты, раствора KMnO₄ и нагревают. Образуется хромат-ион желтого цвета.

Дихроматы, имеющие оранжевый цвет, образуются при воздействии KMnO₄ в кислой среде:



в) окисление персульфатом аммония.

В пробирку с 5-6 каплями раствора персульфата аммония прибавляют по 1 капле 2н. растворов серной кислоты и соли серебра, в полученную смесь вносят 2-3 капли раствора сульфата или нитрата хрома (III) и нагревают. Происходит изменение окраски.

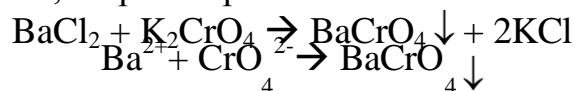
При окислении Cr³⁺ персульфатом аммония (NH₄)₂S₂O₈ в кислой среде образуется Cr₂O₇²⁻:



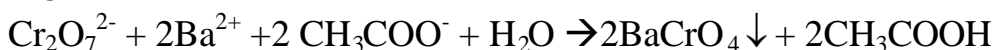
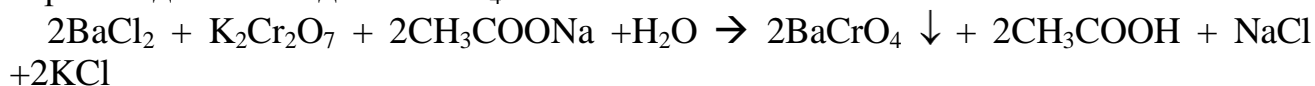
Реакции CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

1. Действие хлорида бария.

Хлорид бария выделяет из растворов хроматов жёлтый осадок хромата бария, нерастворимый в уксусной, но растворимый в соляной кислоте.



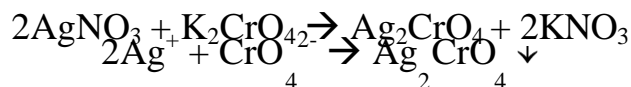
Из растворов бихромата, в присутствии буферной ацетатной смеси хлорид бария выделяет осадок BaCrO_4 :



Аналогично ион бария действует и ион свинца. Из растворов хроматов, а также растворов бихроматов в присутствии ацетатной буферной смеси выделяется жёлтый осадок PbCrO_4 , нерастворимый в кислотах, но растворимый в щёлочи.

Действие нитрата серебра.

Нитрат серебра выделяет из растворов хроматов – огненно-красный осадок хромата серебра, нерастворимый в уксусной, но растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака.

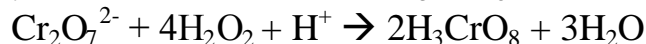
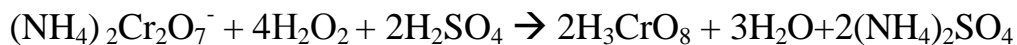
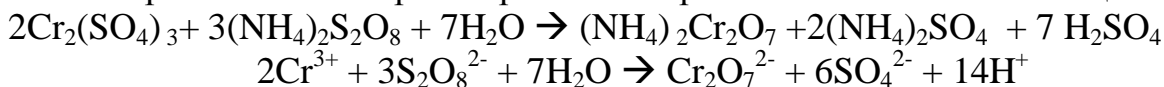


С бихроматом образуется красно-бурый, малоустойчивый осадок $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

2. Образование надхромовой кислоты.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли хрома, добавляют 1-2 капли 10% раствора AgNO_3 и 0,5г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь нагревают на водяной бане, охлаждают, а затем в пробирку вносят уксусно-этиловый эфир, толщина слоя которого должна быть около 0,5-0,6 см и 2-3 кап. 25% раствора H_2O_2 . Содержимое пробирки энергично встряхивают.

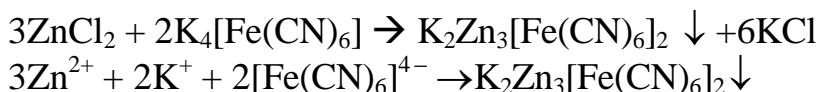
Слой органического растворителя окрашивается в синий цвет.



Катион Zn^{2+}

1. Действие гексацианоферрата (II) калия (фармакопейная).

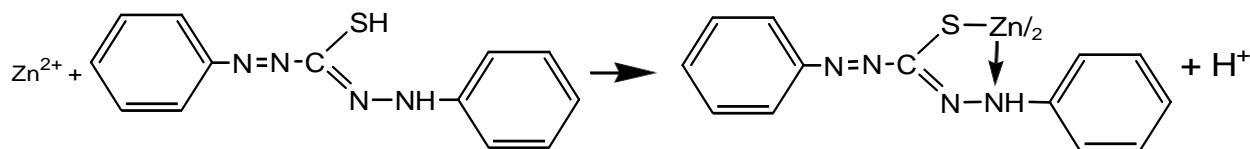
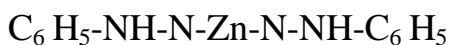
В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли цинка и прибавляют столько же капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдают образование белого осадка гексацианоферрата (II) калия-цинка. Реакцию проводят в кислой среде при нагревании.



Осадок нерастворим в разбавленной соляной кислоте, но растворим в щелочах.

2. Действие дитизона.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли цинка, добавляют по каплям раствор NaOH до растворения осадка и несколько капель хлороформного раствора дитизона (Dz); смесь встряхивают. Реакцию выполняют в щелочной среде. Наблюдают красную окраску хлороформного слоя, вызванную экстракцией образовавшегося комплекса $[\text{Zn}(\text{Dz})_2]$. Реакции мешают катионы алюминия, хрома (III), меди (II) и др., вступающие в комплексообразование с дитизином.



3. Действие нитрата кобальта.

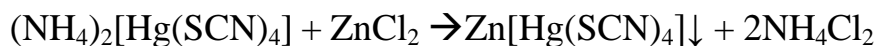
Полоску фильтровальной бумаги смачивают растворами ZnSO_4 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, подсушивают и сжигают. Зола, содержащая цинкат кобальта, окрашена в зеленый цвет (—зелень Ринмана||).



4. Действие тетратиоцианогидраргирата (II) аммония:

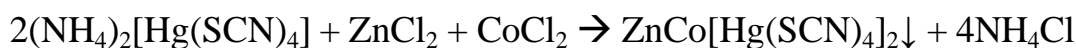
а) микрокристаллоскопическая реакция

Реакцию выполняют на предметном стекле. Кристаллы тетратиоцианогидраргирата цинка – белого цвета, имеют форму крестов. Из разбавленных растворов выпадают кристаллы в форме треугольников и клиньев. Осадок растворим в концентрированных кислотах.



б) образование смешанных кристаллов.

При действии тетратиоцианогидраргирата (II) аммония на раствор очень разбавленной соли кобальта осадок не выпадает. Введение в такой раствор 1-2 капель раствора соли цинка (—затравка||) приводит к мгновенному образованию смешанных кристаллов тетратиоцианогидраргирата цинка-кобальта голубого цвета.

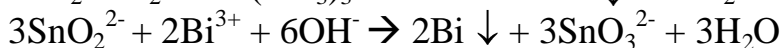
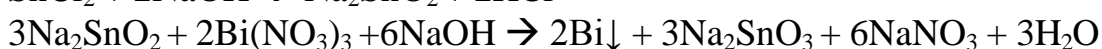
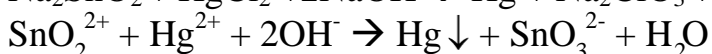
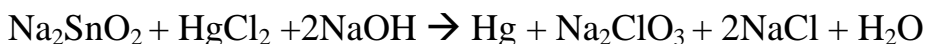
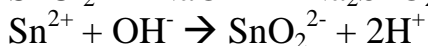


Катион Sn²⁺

1. Реакции восстановления:

а) хлорида ртути (II) или солей висмута

Реакцию выполняют в щелочной среде в растворах или на фильтровальной бумаге. Выпадают черные осадки металлической ртути или висмута.

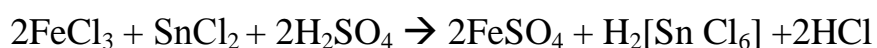


б) фосфолибдата аммония

Реакцию проводят капельным методом на пропитанной реактивом бумаге, которую обрабатывают парами аммиака. Появляется интенсивно синее пятно (соединение молибдена низшей степени окисления).

в) хлорида железа (III)

Реакцию выполняют в кислой среде. Продукт обрабатывают гексацианоферратом (II) калия. Образуется осадок гексацианоферрата (III) железа – синего цвета.



Катион Sn⁴⁺

1. Восстановление олова (IV) до олова (II).

На соль олова (IV) действуют металлическим магнием или железными опилками в присутствии соляной кислоты при нагревании. Опилки отделяют фильтрованием. В фильтрате обнаруживают Sn²⁺ реакцией с солями ртути или висмута в щелочной среде. Образуются черные осадки ртути или висмута (см. реакции обнаружения олова (II)).



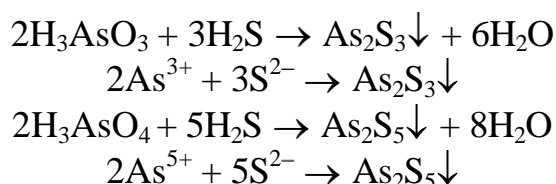
2. Микрорекристаллокопическая реакция.

К капле солянокислого раствора соли олова (IV) на предметном стекле прибавляют каплю 1н. раствора аммиака и 1 каплю 2 н. раствора соляной кислоты. Через 2-3 минуты по краям капли появляется небольшая каемка, а затем образуются крупные бесцветные кристаллы- (NH₄)₂[SnCl₆] октаэдрической формы.

Катионы As³⁺, As⁵⁺

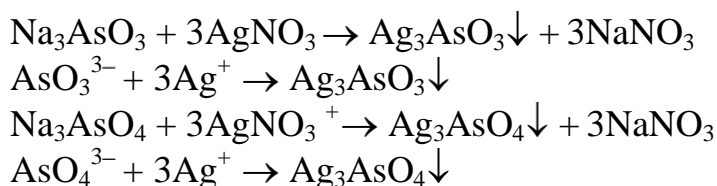
1. Действие сероводорода(фармакопейная).

Образование осадков возможно в солянокислой среде. Для получения сульфида мышьяка (V) сероводород пропускают, быстрым током. Используют избыток концентрированной соляной кислоты. Осадки сульфидов мышьяка желтого цвета, растворимы в карбонате и сульфиде аммония, аммиаке, щелочах и концентрированной азотной кислоте.

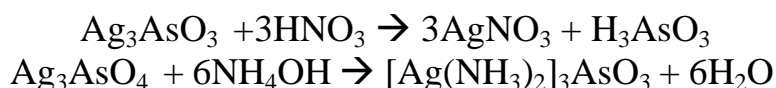


2. Действие нитрата серебра.

На растворы солей мышьяка (III) и (V) действуют раствором нитрата серебра. Образуются осадки ортоарсенита желтого цвета и ортоарсената серебра шоколадного цвета.

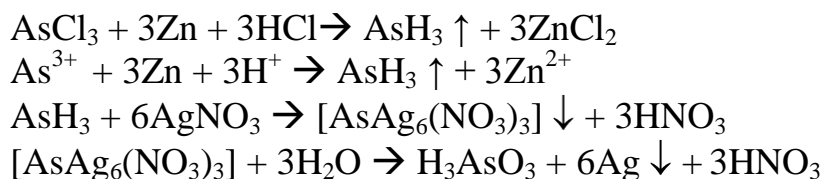


Осадки растворимы в азотной кислоте и растворе аммиака:



3. Восстановление до арсина (реакция Гутцайта).(фармакопейная)

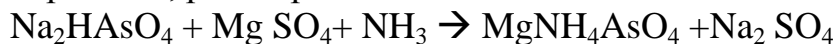
К растворам солей мышьяка (III) и (V) добавляют металлический цинк и соляную кислоту. Для обнаружения арсина используют фильтровальную бумагу, пропитанную раствором нитрата серебра. Фильтровальная бумага окрашивается в черный цвет, вследствие выделения металлического серебра.



4. Действие магниальной смеси (смеси растворов сульфата магния, хлорида аммония и аммиака)(фармакопейная).

В пробирку помещают 2-3 капли раствора MgSO₄, добавляют 1-2 капли раствора NH₃ и 4-5 капель раствора NH₄Cl. Смесь перемешивают и прибавляют

1-2 капли раствора Na_2HAsO_4 . Образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний арсената, растворимый в соляной кислоте.

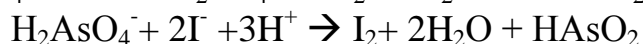
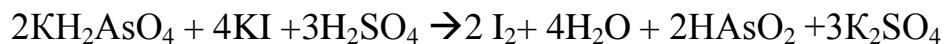


5. Действие молибденовой жидкости (смесь молибдата аммония, нитрата аммония и азотной кислоты).

К 2-3 каплям раствора арсената приливают 10-15 капель молибденовой жидкости добавляют твердый нитрат аммония и несколько минут нагревают на водяной бане. Применяют избыток реактива. Реакцию ведут при нагревании. Выпадает желтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

6. Восстановление мышьяка (V) до мышьяка (III) иодидом калия.

Реакцию проводят в кислой среде, для повышения чувствительности применяют экстрагирование или добавляют крахмал. Слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет. При использовании крахмала появляется синее окрашивание.



**ТЕМА: Аналитические реакции катионов пятой аналитической группы:
 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$.**

1. МОТИВАЦИЯ ЦЕЛИ:

Катионы, образующие гидроксиды, нерастворимые в избытке щелочи, объединяют в пятую аналитическую группу. Соединения данных катионов широко применяются в фармации. Некоторые из них (железо, магний, марганец) в качестве микроэлементов входят в состав живых организмов, их соли используют для лечения анемии, атеросклероза, как антисептики, спазмолитики, как успокаивающие, слабительные средства. Препараты, содержащие висмут и сурьму, применяют для лечения кожных заболеваний.

В больших дозах висмут и сурьма токсичны, эти элементы входят в перечень «металлических ядов» и изучаются в курсе токсикологической химии.

Знание характерных реакций катионов пятой аналитической группы необходимо для более глубокого понимания специальных дисциплин и в практической деятельности провизора.

2. ЦЕЛЬ САМОПОДГОТОВКИ:

После самостоятельного изучения материала данной темы необходимо уметь:

- устанавливать зависимость химико-аналитических свойств катионов пятой аналитической группы от положения соответствующих элементов в периодической системе и строения их атомов;
- обосновывать выбор группового реагента;
- выполнять характерные реакции катионов пятой аналитической группы, объяснять их химизм;
- объяснять последовательность операций систематического хода анализа смеси катионов пятой аналитической группы ;
- объяснять особенности гидролитических реакций катионов пятой аналитической группы;
- рассчитывать константу, степень гидролиза и pH растворов гидролизующихся солей различных типов.

3. ИСХОДНЫЙ УРОВЕНЬ ЗНАНИЙ:

Для усвоения материала данной темы необходимо знать:

- свойства магния(s-элемента), марганца и железа (d-элементов), висмута и сурьмы (p-элементов) и их соединений на основе положения их в периодической системе и электронного строения их атомов;
- окислительно-восстановительные свойства соединений железа, марганца, висмута, сурьмы;
- комплексные соединения железа;
- принципы написания уравнений реакций гидролиза;

- формулы для вычисления константы и степени гидролиза различных типов солей.

4. ПЛАН ИЗУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ ТЕМЫ:

1. Общая характеристика катионов пятой аналитической группы. Выбор группового реагента.
2. Характерные реакции катионов пятой аналитической группы.
3. Дробный и систематический анализ катионов пятой аналитической группы.
4. Гидролиз солей. Использование гидролитических реакций в качественном анализе.
5. Расчет константы, степени гидролиза и pH растворов гидролизующихся солей.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Перечислите катионы пятой аналитической группы, укажите их степень окисления, место соответствующих элементов в периодической системе. Охарактеризуйте строение их атомов.
2. Полярizing свойства катионов пятой аналитической группы и их влияние на растворимость образуемых ими соединений.
3. Способность катионов пятой аналитической группы к реакциям комплексообразования. (Дайте объяснение с точки зрения электронного строения ионов.)
4. Какую реакцию среды имеют водные растворы солей катионов пятой аналитической группы? Дайте обоснованный ответ.
5. Какие катионы пятой аналитической группы могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях? Приведите примеры.
6. Почему раствор едкого натра используют в качестве группового реагента катионов пятой аналитической группы? Каковы свойства соединений, образующихся при действии группового реагента на катионы пятой аналитической группы?
7. Перечислите общие реагенты катионов пятой аналитической группы.
8. Каков состав осадков, образующихся при действии карбонатов натрия или калия на катионы пятой аналитической группы? В чем причина различия их состава?
9. Как действует гидрофосфат натрия на катионы пятой аналитической группы? Напишите уравнения реакций этого реагента с солями сурьмы (III) и (V).
10. Какие катионы пятой аналитической группы образуют сульфиды? Каковы их свойства?
11. Назовите характерные реакции катиона железа (II). Какие катионы мешают открытию железа(II) с помощью диметилглиоксима?
12. Напишите уравнение реакции образования «берлинской лазури». Какие условия необходимо создать при выполнении этой реакции?

13. Какие условия необходимо создать при окислении ионов Mn^{2+} до ионов MnO_4^- ?

14. Укажите условия проведения реакции катиона магния (II) с гидрофосфатом натрия. Каковы состав и структура образующегося продукта реакции?

15. В какой среде восстанавливают висмут (III) солями олова (II) до металлического висмута? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

16. Какие свойства солей висмута и сурьмы используют для отделения их от других катионов при анализе смеси катионов пятой аналитической группы? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

17. Как действует тиосульфат натрия на соли сурьмы (III), укажите состав образующегося осадка.

18. Перечислите органические реагенты, используемые для обнаружения катионов пятой аналитической группы. Напишите уравнения реакций обнаружения катионов пятой аналитической группы, протекающих с их участием.

19. С какой целью при систематическом анализе смеси катионов пятой аналитической группы применяют винную кислоту?

20. Какая реакция лежит в основе отделения ионов Mg^{2+} от Mn^{2+} и Fe^{3+} в ходе систематического анализа смеси катионов пятой аналитической группы?

21. Перечислите факторы, способствующие:

а) усилению гидролиза;

б) подавлению гидролиза.

22. Какие соединения катионов пятой аналитической группы используют в качестве лекарственных средств?

7. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ САМОПОДГОТОВКИ ЗАДАНИЯ:

1. Вычислите pH и степень гидролиза 0,6 М растворов:

а) ацетата натрия;

б) хлорида аммония.

$K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $pK_{CH_3COOH} = 4,75$

$K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $pK_{NH_4OH} = 4,755$

Ответы: а) 9,22; б) 4,78; в) $3,4 \cdot 10^{-5}$; г) $3,4 \cdot 10^{-5}$.

2. Все катионы пятой аналитической группы реагируют с карбонатами щелочных металлов, однако, образуемые ими продукты различны по составу. Объясните причину.

3. Гидроксид железа (II) растворим в кислотах и солях аммония, гидроксид железа (III) – только в кислотах. Объясните причину.

8. ПЛАН РАБОТЫ СТУДЕНТА НА ПРЕДСТОЯЩЕМ ЗАНЯТИИ:

1. Контроль исходного уровня знаний.

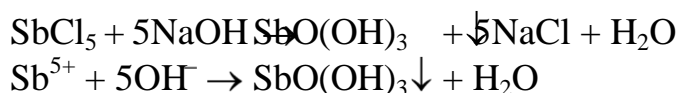
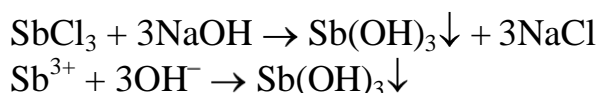
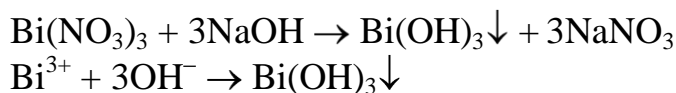
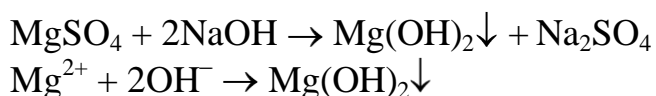
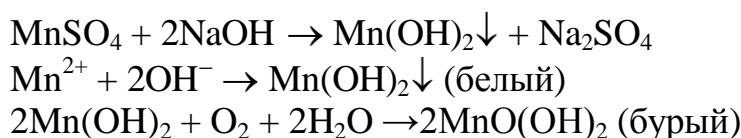
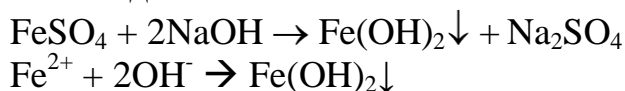
2. Лабораторная работа по выполнению характерных реакций катионов пятой аналитической группы.

3. Оформление лабораторного журнала, составление сводной таблицы характерных реакций катионов пятой аналитической группы.

Общие реакции катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} .

1. Действие группового реагента – гидроксида натрия.

На растворы солей катионов пятой аналитической группы действуют избытком разбавленного раствора гидроксида натрия. Образуются осадки гидроксидов катионов пятой аналитической группы: железа (II) – белый, постепенно переходящий в зеленый и бурый; железа (III) – бурый; марганца – белый, постепенно переходящий в бурый; магния, висмута, сурьмы (III), (V) – белые осадки.



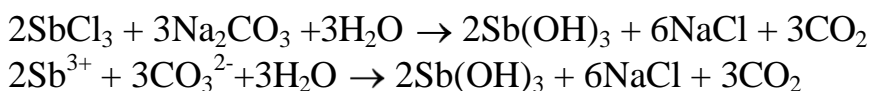
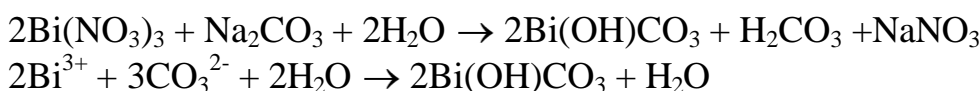
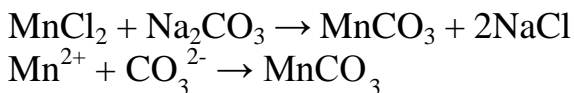
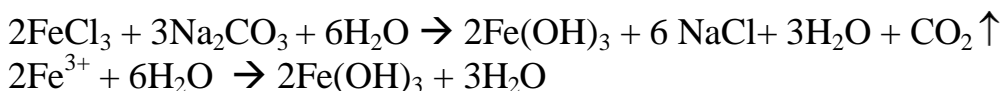
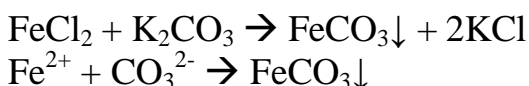
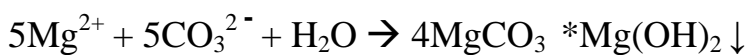
Осадки растворяются в кислотах и не растворяются в щелочах.

2. Действие водного раствора аммиака. См. п. 1.

3. Действие карбоната натрия или калия.

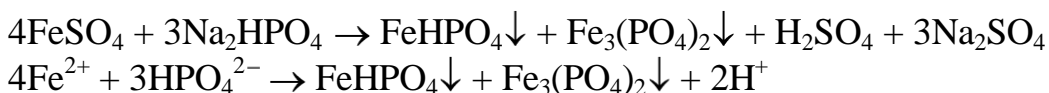
В ходе реакции образуются осадки белого цвета (FeCO_3 – зеленый), различные по составу: $\text{Sb}(\text{III})$, (V), $\text{Fe}(\text{III})$ -гидроксиды; Bi^{3+} , Mg^{2+} - основные соли; Fe^{2+} , Mn^{2+} - карбонаты. Все осадки растворимы в кислотах. Основной карбонат магния растворим в солях аммония.



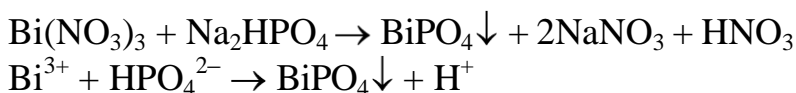
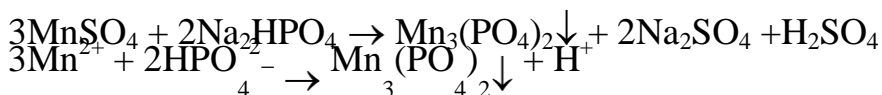
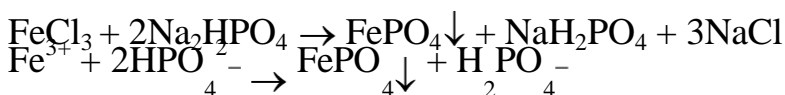
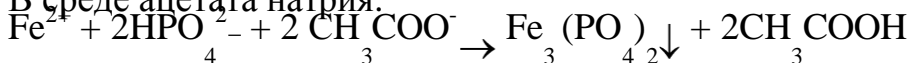


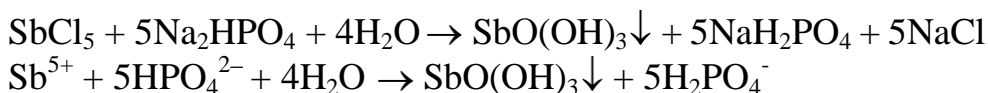
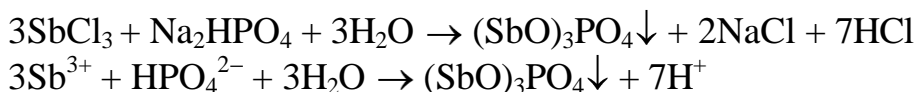
4. Действие гидрофосфата натрия .

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов пятой аналитической группы и добавляют по 3-4 капли раствора Na_2HPO_4 . Реакцию с магнием (II) выполняют в слабощелочной среде (аммонийная буферная система), с железом (III) в среде ацетата натрия. Образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний-фосфата. Осадки фосфатов сурьмы (III), висмута, марганца, и гидроксида сурьмы (V) – белого цвета, фосфата железа (III) – желтого, фосфата железа (II) – зеленого цвета.



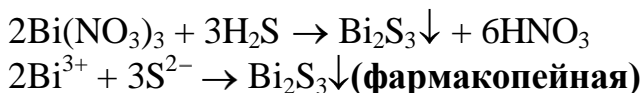
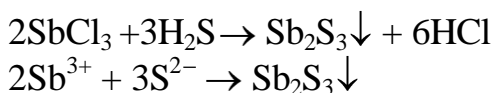
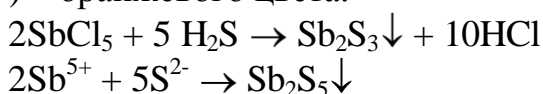
В среде ацетата натрия:





5. Действие сероводорода.

В пробирки помещают по 3-4 капли растворов солей катионов пятой аналитической группы и прибавляют по 1-2 капли сероводородной воды (свежеприготовленной). Реакцию выполняют в солянокислой среде. Катионы железа (II) и (III), магния и марганца в кислой среде осадков не образуют. Образуются осадки сульфида висмута – темно-бурый, сульфидов сурьмы (III) и (V) – оранжевого цвета.



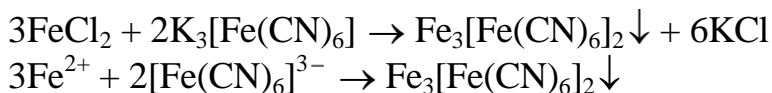
Сульфиды сурьмы растворимы в концентрированной соляной кислоте, сульфид висмута – в концентрированной азотной кислоте.

Характерные реакции катионов пятой аналитической группы.

Катион Fe²⁺

1. Действие гексацианоферрата (III) калия (фармакопейная).

В пробирки помещают по 3-4 капли раствора соли железа (II), 1-2 капли 2н. HCl и по 1-2 капли раствора K₃[Fe(CN)₆]. Выпадает осадок синего цвета (–турбулева синь).

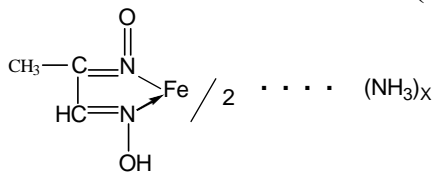


Осадок не растворим в кислотах, но разлагается щелочами.

2. Действие диметилглиоксима (реактива Чугаева) (фармакопейная).

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли железа (II), прибавляют раствор аммиака до щелочной реакции (проба лакмусовой или универсальной бумажками) и 2-3 капли раствора диметилглиоксима (DAD). Реакцию выполняют в присутствии винной кислоты для связывания в комплекс катионов железа (III) и предупреждения выпадения осадка Fe(OH)₂. Образуется

растворимое в воде внутрикомплексное соединение красного цвета – диметилглиоксимат железа (II) [Fe(DAD)₂]:

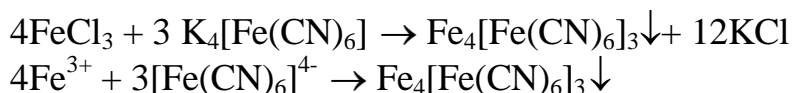


Проведению реакции мешают катионы никеля, образующие с диметилглиоксимом осадок розового цвета.

Катион Fe³⁺

1. Действие гексацианоферрата (II) калия.

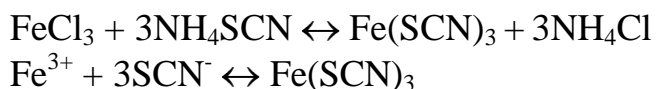
Течению реакции благоприятствует умеренное подкисление раствора. Образуется темно-синий осадок – берлинской лазури – комплексное соединение гексацианоферрата (II) железа (III).



Осадок растворим в сильноокислой среде и в большом избытке реактива. В щелочной среде в присутствии окислителей осадок – берлинской лазури – разлагается.

2. Действие тиоцианата аммония.(фармакопейная)

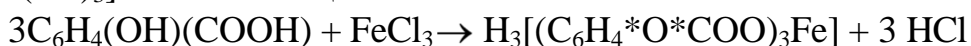
Для достижения положительного результата необходим избыток реактива. Образуется тиоцианат железа (III) – раствор кроваво-красного цвета. Интенсивность окраски усиливается при добавлении избытка реактива.



Проведению реакции мешают анионы фосфорной, мышьяковистой и др. кислородсодержащих кислот и фториды, образующие комплексные соединения с ионами железа (III).

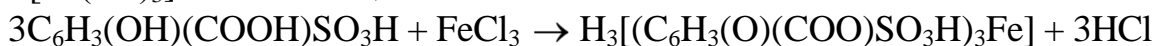
3. Действие салициловой кислоты(фармакопейная)

Реактив образует с ионом железа (III) в сильно кислой среде ион [FeSal]⁺ фиолетового цвета. С повышением pH окрашивание изменяется: при pH =4 – образуется ион [Fe(Sal)₂][–] оранжево-красного цвета; при pH=9 образуется ион [Fe(Sal)₃]^{3–} - желтого цвета.



4. Действие сульфосалициловой кислоты.(фармакопейная)

При действии сульфосалициловой кислоты в кислой среде (pH=2-2,5) образуется комплексный ион [Fe(Sal)][–] красного цвета; при pH=4-8 образуется ион [Fe(Sal)₂][–] - бурого цвета, при pH=8-11,5 – образуется ион [Fe(Sal)₃]^{3–} - желтого цвета.

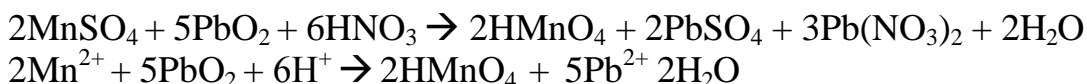


Катион Mn^{2+}

1. Действие окислителей:

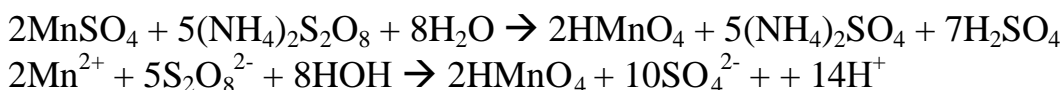
а) окисление пероксидом свинца.

В пробирку вносят немного PbO_2 , прибавляют 1-2 см³ раствора HNO_3 , нагревают до кипения и стеклянной палочкой вносят в смесь следы раствора нитрата или сульфата марганца (но не хлорида), перемешивают и снова нагревают до кипения. Образование иона MnO_4^- контролируется появлением характерной малиновой окраски раствора.



б) окисление персульфатом аммония.

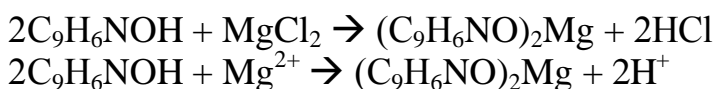
В пробирку помещают ~0,5 см³ насыщенного раствора или несколько кристаллов $(NH_4)_2S_2O_8$, затем добавляют ~2 см³ раствора HNO_3 и 2-3 капли раствора $AgNO_3$ в качестве катализатора. Смесь нагревают до 70-80° С, вносят следы раствора соли марганца и наблюдают малиновое окрашивание раствора.



Катион Mg^{2+}

1. Действие 8-оксихинолина.

В пробирку помещают 2-3 капли раствора $MgCl_2$, 2 капли раствора NH_3 и добавляют несколько капель раствора NH_4Cl до растворения осадка $Mg(OH)_2$, образовавшегося под действием аммиака. Затем добавляют 2-3 капли раствора 8-оксихинолина. Образуется желто-зеленый кристаллический осадок оксихинолината магния ($Mg(Ox)_2$). Реакции мешают катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

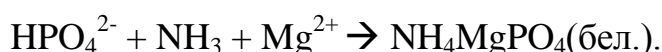


2. Действие хинализарина.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора $MgCl_2$, 2-3 капли спиртового раствора хинализарина $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ и 1-2 капли раствора $NaOH$. Выпадает осадок васильково - синего цвета.

3. Магнезиальная смесь.(фармакопейная)

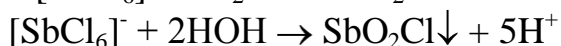
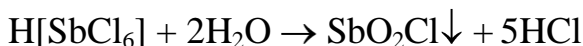
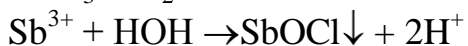
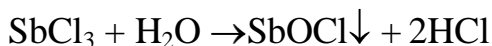
В пробирку вносят 2-3 капли р-ра соли магния, прибавляют по 1-2 капли р-ров NH_4Cl , аммиака и гидрофосфата натрия. Выпадает белый осадок .



Катион Bi³⁺

1. Реакция гидролиза.

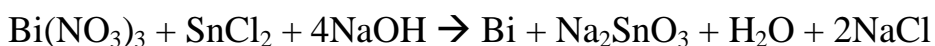
Раствор хлорида висмута разбавляют водой. Выпадает белый амфотерный осадок висмутил- хлорида.



Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в винной кислоте (отличие от антимонилхлорида).

4. Действие восстановителей (хлорида олова (II)).

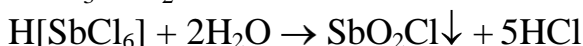
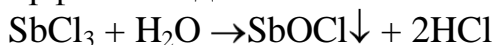
В пробирку помещают 3-4 капли раствора SnCl₂, прибавляют NaOH до растворения образующегося осадка Sn(OH)₂, а затем 2-3 капли раствора соли висмута. Реакцию выполняют на холоду. Появляется черный осадок металлического висмута в виде венчика.



Катионы Sb³⁺, Sb⁵⁺

1. Реакция гидролиза.

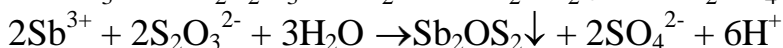
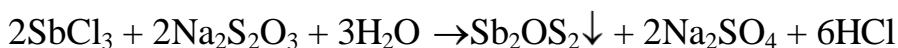
Соли катионов сурьмы (III) и (V) разбавляют водой. Выпадают белые аморфные осадки.



Осадки растворимы в щелочах и винной кислоте.

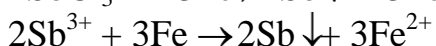
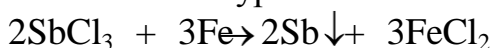
2. Действие тиосульфата натрия.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли сурьмы (III), прибавляют 2-3 капли раствора Na₂S₂O₃. Реакцию проводят в кислой среде, при нагревании. Следует избегать большого избытка кислоты. Выпадает красный осадок серооксида сурьмы.



3. Восстановление сурьмы (III) и (V) до металлической сурьмы.

В пробирку помещают 10 капель раствора соли сурьмы, столько же капель концентрированной HCl, немного железных опилок и нагревают. На поверхности внесенного в раствор металла появляется черное пятно металлической сурьмы.



ТЕМА: Аналитические реакции катионов шестой аналитической группы: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} .

1. МОТИВАЦИЯ ЦЕЛИ:

Катионы шестой аналитической группы оказывают влияние на протекающие в организме сложные биохимические процессы. Некоторые соединения этих катионов применяются в качестве лекарственных средств (соединения кобальта, меди, ртути). Ртуть входит в обязательный перечень веществ - «металлических ядов», имеющих значение при судебно-химических исследованиях. Кадмий и никель входят в состав многих реактивов, применяемых для фармацевтического анализа.

Знание характерных реакций катионов шестой аналитической группы необходимо будущему специалисту-провизору для более глубокого понимания специальных дисциплин и в практической деятельности.

2. ЦЕЛЬ САМОПОДГОТОВКИ:

После самостоятельного изучения материала данной темы необходимо уметь:

- устанавливать зависимость химико-аналитических свойств катионов шестой аналитической группы от положения соответствующих элементов в периодической системе и электронного строения их атомов;
- обосновывать выбор группового реагента учитывая склонность катионов шестой аналитической группы к реакциям комплексообразования;
- выполнять характерные реакции катионов шестой аналитической группы и объяснять их химизм;
- классифицировать комплексные соединения, объяснять влияние различных факторов на процессе комплексообразования;
- использовать процессы комплексообразования в анализе смеси катионов шестой аналитической группы.

3. ИСХОДНЫЙ УРОВЕНЬ ЗНАНИЙ:

Для усвоения материала данной темы необходимо знать:

- свойства соединений катионов шестой аналитической группы на основе положения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева и электронного строения их атомов;
- строение комплексных соединений, номенклатуру комплексных соединений, природу химической связи в комплексных соединениях, диссоциацию комплексных соединений, их константы образования и константы нестойкости;
- комплексные соединения катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} .

4. ПЛАН ИЗУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ ТЕМЫ:

1. Общая характеристика катионов шестой аналитической группы. Выбор группового реагента.
2. Характерные реакции катионов шестой аналитической группы.
3. Дробный и систематический анализ катионов шестой аналитической группы.
4. Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии, их характеристика
5. Комплексные соединения металлов с органическими реагентами. Устойчивость хелатных соединений.
6. Использование комплексных соединений в качественном анализе.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Перечислите катионы второй аналитической группы, укажите заряд, место соответствующих элементов в периодической системе.
2. Строение атомов катионов шестой аналитической группы.
3. Поляризующие свойства катионов шестой аналитической группы, их влияние на растворимость образуемых соединений.
4. Какую реакцию среды имеют водные растворы солей катионов шестой аналитической группы? Дайте обоснованный ответ.
5. Строение комплексных соединений.
6. Классификация комплексных соединений:
 - по заряду комплексного иона;
 - по типу лигандов.
7. Какие элементы могут образовывать комплексные ионы? Положение этих элементов в периодической системе, строение электронных оболочек их атомов.
8. Устойчивость комплексных соединений. Константы устойчивости и константы нестойкости комплексных соединений.
9. Факторы влияющие, на комплексообразование.
10. Разрушение комплексных соединений в результате образования:
 - труднорастворимых соединений,
 - более прочных комплексов.Приведите примеры.
11. Объясните способность катионов шестой аналитической группы к реакциям комплексообразования на основе электронного строения их атомов.
12. Обоснуйте выбор группового реагента катионов шестой аналитической группы.
13. Какие соединения образуются при действии :
 - а) эквивалентного,
 - б) избыточного количества водного раствора аммиака на катионы шестой аналитической группы?Назовите по международной номенклатуре полученные соединения.
14. Внутрикомплексные соединения (хелаты). Примеры органических реагентов, используемых для образования внутрикомплексных соединений.
15. Применение комплексных соединений в качественном анализе.

16. Действие гидроксидов щелочных металлов на катионы шестой аналитической группы. Укажите состав и свойства образующихся продуктов.

17. Напишите уравнения реакций гидрофосфата натрия с катионами шестой аналитической группы. Укажите аналитические свойства образующихся осадков.

18. Действие гексацианоферрата (II) калия на катионы шестой аналитической группы. Для какого катиона эта реакция является характерной?

19. Какой катион шестой аналитической группы проявляет амфотерные свойства? Подтвердите ответ соответствующими уравнениями реакций.

20. Какие катионы шестой аналитической группы вступают в реакции окисления-восстановления? Приведите примеры.

21. Перечислите характерные реакции катиона меди. Какие из них используют для идентификации меди в лекарственных препаратах?

22. Действие иодида калия на катионы ртути (II) и катионы ртути (I). Укажите цвет образующихся осадков.

23. Какие катионы шестой аналитической группы обнаруживают с помощью органических реагентов? Напишите формулы образующихся соединений.

24. Напишите уравнение реакции взаимодействия катиона никеля с диметилглиоксимом. Укажите внешний эффект реакции.

25. Действие сероводорода на катионы шестой аналитической группы. Для какого катиона эта реакция является характерной?

26. Какие катионы пятой и шестой аналитических групп обнаруживают реакцией с тиоцианатом аммония? Напишите уравнения реакций, укажите аналитический эффект.

27. Какой катион открывают реакцией образования «зелени Ринмана»? Напишите уравнения реакции, изложите методику выполнения.

28. Какие катионы шестой аналитической группы можно обнаружить дробным методом?

29. С какой целью используют тиосульфат натрия в систематическом анализе смеси катионов шестой аналитической группы. Ответ подтвердите уравнениями реакции.

30. Приведите примеры соединений катионов шестой аналитической группы, используемых в качестве лекарственных средств.

6. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ САМОПОДГОТОВКИ ЗАДАНИЯ:

1. Решите расчетную задачу:

Определите концентрацию ионов ртути (II) и хлорид-ионов в 0,1 М растворе тетрахлоридгидраргирата (II) калия.

Ответ: концентрация ионов ртути (II) равна $1,2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

2. Решите познавательные задачи:

а) Витамин В₁₂ (цианокобаламин), назначаемый при гипохромных анемиях, при понижении защитных функций организма, содержит катионы кобальта. Какими реакциями Вы можете подтвердить наличие катионов кобальта в этом лекарственном препарате?

б) На вопрос: «Что наблюдается при действии гидроксида натрия на раствор соли кобальта?», - получено 3 разных ответа:

- выпадает синий осадок,
- выпадает розовый осадок,
- образуется бурый осадок.

Какой ответ правильный?

3. Логарифмы констант нестойкости комплексных аммиакатов кадмия (II), кобальта (II), меди (II), с общей формулой $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равны соответственно 6,56; 5,07; 12,03.

Какой из комплексов наиболее устойчив?

7. ПЛАН РАБОТЫ СТУДЕНТА НА ПРЕДСТОЯЩЕМ ЗАНЯТИИ:

1. Контроль исходного уровня знаний студентов..
2. Коррекция теоретических знаний, решение расчетных задач.
3. Лабораторная работа по выполнению характерных реакций катионов шестой аналитической группы.
4. Оформление лабораторного журнала, составление свободной таблицы характерных реакций катионов шестой аналитической группы.

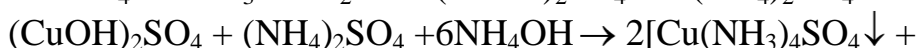
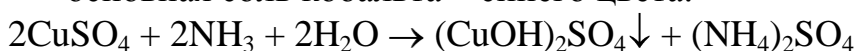
Общие реакции катионов шестой аналитической группы:



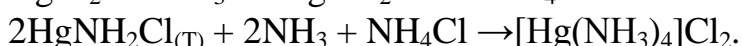
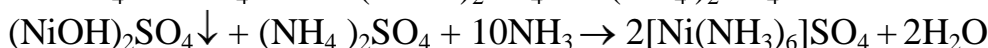
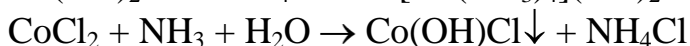
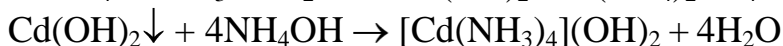
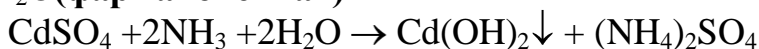
1. Действие группового реагента водным раствором аммиака:

На растворы солей катионов шестой аналитической группы действуют раствором аммиака. Образуются осадки:

- основная соль меди – голубовато-зеленого цвета;
- гидроксид кадмия и хлорид меркураммония – белого цвета;
- основная соль кобальта – синего цвета.



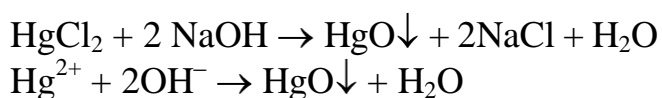
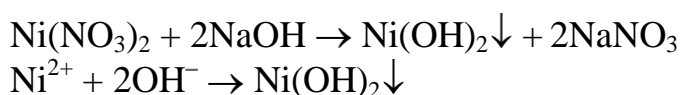
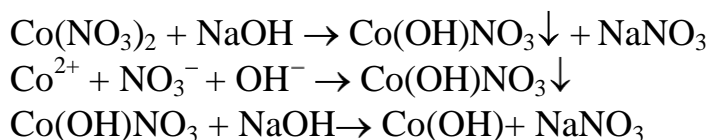
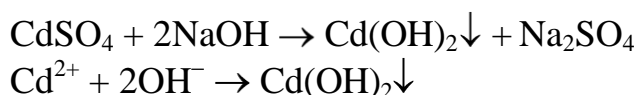
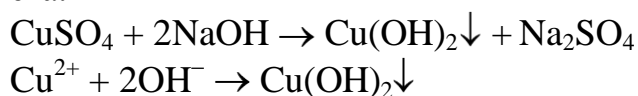
8H₂O(фармакопейная)



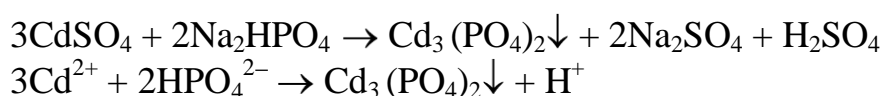
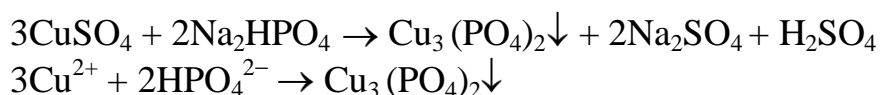
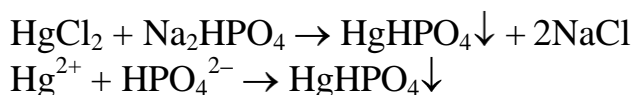
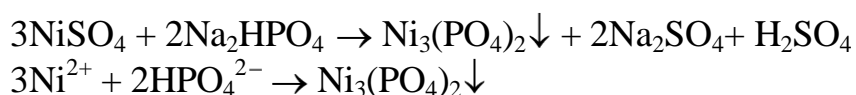
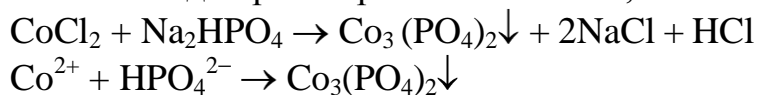
Исследуют отношение осадков к избытку группового реагента. Образуются растворимые комплексные аммиакаты: меди – синего, кадмия и ртути – бесцветные, никеля – сине-красного, кобальта – желтого цвета.

2. Действие гидроксидов щелочных металлов. Реакцию выполняют аналогично первой. Выпадают осадки различные по цвету и составу:

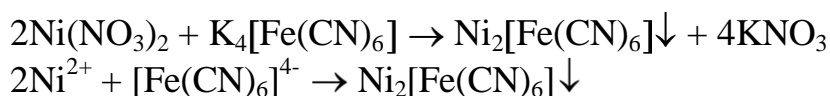
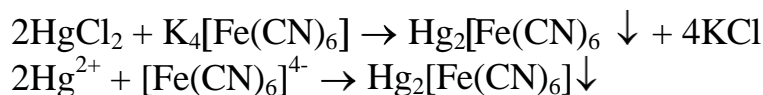
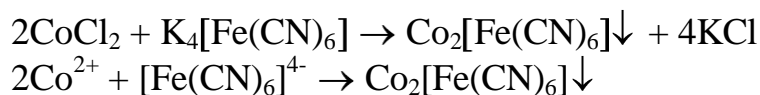
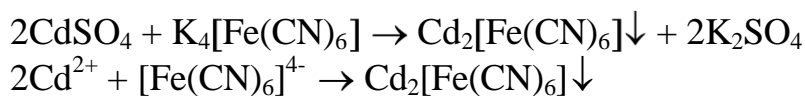
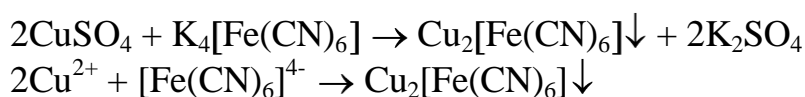
Гидроксид меди – голубого цвета, кадмий – белого цвета, никеля – зеленого цвета, основная соль кобальта – синего цвета в избытке NaOH и при нагревании переходящая в гидроксид кобальта розового цвета, оксида ртути (II) – желтого цвета.



3. Действие гидрофосфата натрия. На растворы солей катионов шестой аналитической группы действуют раствором гидрофосфата натрия. Выпадают осадки гидрофосфатов катионов шестой аналитической группы: меди - голубой, ртути и кадмия – белые и фосфаты: никеля – зеленый, кобальта – фиолетовый. Исследуют растворимость осадков в кислотах, щелочах и водном растворе аммиака. Осадки растворимы в кислотах, аммиаке и нерастворимы в щелочах.



4. Действие гексоцианоферрата (II) калия. На растворимые соли катионов шестой аналитической группы действуют раствором гексоцианоферрата (II) калия. Образуются осадки ферроцианидов: меди-красно – бурый, кадмия – белый, кобальта – зеленый, ртути (II) – желтый, никеля – желто-зеленый.



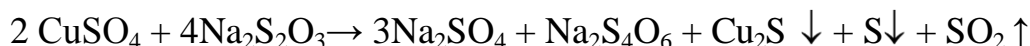
исследуют растворимость осадков в кислотах, щелочах и водном растворе аммиака.

Характерные реакции катионов шестой аналитической группы:

Катион Cu^{2+}

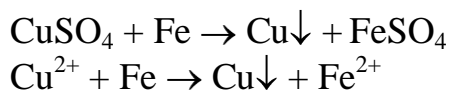
1. Действие тиосульфата натрия.

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли меди, добавляют 1-2 капли разбавленного раствора H_2SO_4 и 2-3 кристаллика $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Содержимое пробирки нагревают до образования черного осадка сульфида меди (II).



2. Восстановление меди (II) до металлической меди. (фармакопейная).

В пробирку с подкисленным раствором соли меди (II) погружают кусочек металлического алюминия (цинка, железа). Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди.



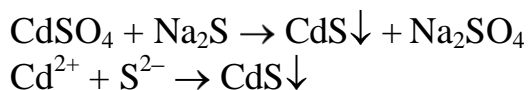
3. Проба на окрашивание пламени.

Платиновую (нихромовую) петлю опускают в концентрированную HCl , а затем захватывают ею несколько кристалликов соли меди и вносят в пламя. Бесцветное пламя горелки окрашивается в зеленый цвет.

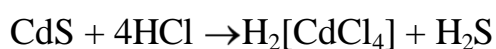
Катион Cd²⁺

1. Действие сульфида натрия или сероводорода.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфата кадмия, прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия Na₂S. Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия CdS.



Исследуют растворимость осадка в щелочи, азотной, соляной кислоте, в насыщенном растворе NaCl. Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в концентрированной соляной кислоте.



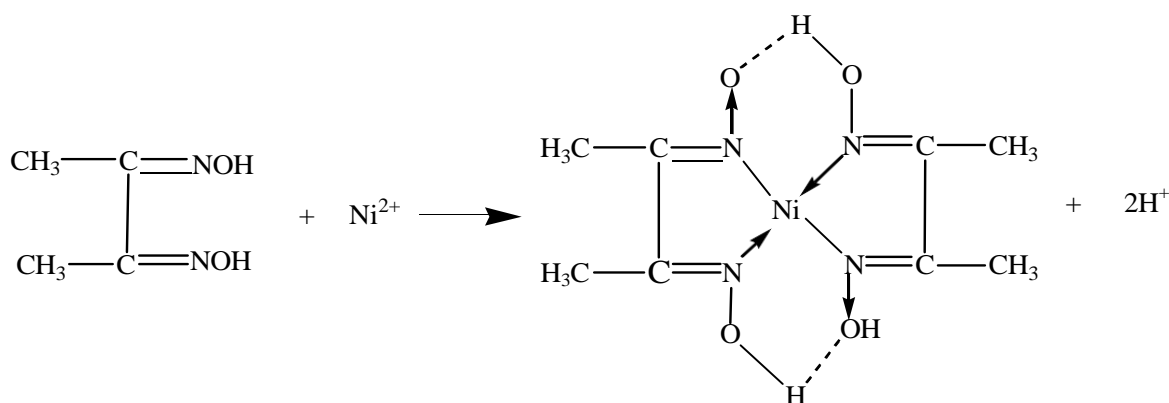
Катион Ni²⁺

1. Действие диметилглиоксима (реактива Чугаева).

Реакцию проводят при pH 5-10.

а) Выполнение реакции капельным методом: на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора гидрофосфата натрия, каплю раствора соли никеля и снова каплю раствора гидрофосфата натрия. Влажное пятно по периферии обрабатывают с помощью капилляра раствором диметилглиоксима и парами аммиака. Образуется розовое кольцо.

б) В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли никеля, прибавляют 3-4 капли концентрированного раствора аммиака NH₃ и 1 каплю раствора диметилглиоксима. Раствор окрашивается в розовый цвет, а затем выпадает ало-красный кристаллический осадок диметилглиоксимата никеля.



Проведению реакции мешают ионы Fe²⁺ образующие с диметилглиоксимом в присутствии аммиака растворимую комплексную соль красного цвета. В этом случае предварительно ионы Fe²⁺ необходимо окислить действием концентрированной азотной кислоты до ионов Fe³⁺, затем прибавить к раствору винную кислоту в кристаллах, аммиак до запаха и затем реактив Чугаева.

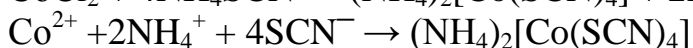
Катион Co^{2+}

1. Действие тиоцианата аммония.

Реакцию выполняют в присутствии амилового спирта или в смеси его с эфиром. Слой амилового спирта окрашивается в сине-голубой цвет.

Требуется избыток реактива. Выполнение реакции капельным методом: на фильтровальную бумагу наносят раствор реактива, каплю исследуемого раствора, выдерживают в парах аммиака и подсушивают. Периферическая часть пятна окрашивается в синий цвет. Мешает проведению реакции Fe^{3+} , образующее комплексы красного цвета. Необходима предварительная маскировка добавлением щавелевой кислоты или фторидом Na.

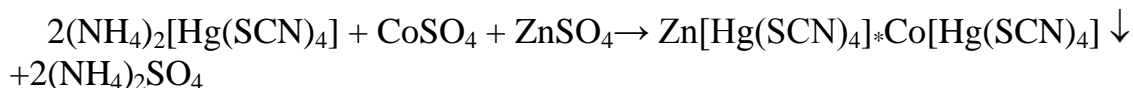
Выполнение реакции пробирочным методом: в пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта, прибавляют 8-10 капель насыщенного раствора тиоцианата аммония (или несколько кристаллов этих солей), 5-6 капель органического растворителя (изо-амиловый спирт или смесь изо-амилового спирта с диэтиловым эфиром) и встряхивают смесь. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет.



2. Действие тетрароданогидратгирата (II) аммония.

При использовании разбавленных растворов солей кобальта реакцию проводят в присутствии ионов цинка (затравка). Образуются смешанные кристаллы голубого цвета двойной соли кобальт-цинктетрароданогидратгират (II).

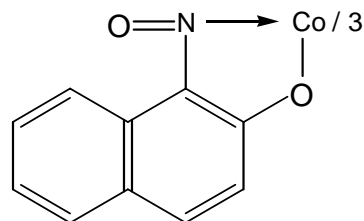
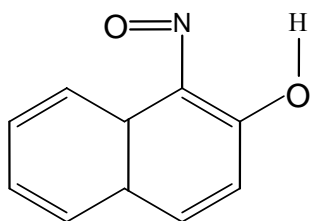
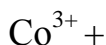
В пробирку вносят 4-5 капель раствора соли кобальта, прибавляют каплю раствора соли цинка и 3-4 каствора NH_3 .



3. Действие реактива Ильинского (I-нитрозо-2-нафтол).

Реакция фармакопейная. Реакцию выполняют в нейтральной или слабокислой среде в присутствии ацетатного буферного раствора или избытка уксусной кислоты при нагревании (для окисления Co^{2+} до Co^{3+} реактивом). Образуется красно – бурый осадок внутрикомплексной соли.

NH_4V в пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта, 1-2 капли 50% раствора уксусной кислоты, 2-3 капли 1%-го раствора 1-нитрозо-2-нафтола. При осторожном нагревании наблюдают выделение пурпурно-красного

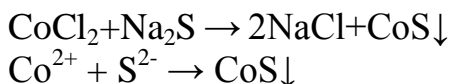


Выделяющийся осадок не растворим в кислотах и щелочах.

4. Действие сульфида натрия.

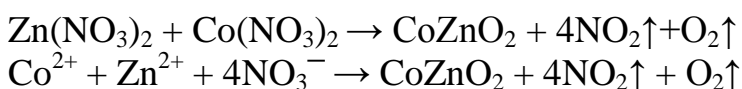
Реакция невозможна в сильноокислой среде. Выпадает осадок сульфида кобальта черного цвета.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта(II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия.



5. Действие нитрата цинка.

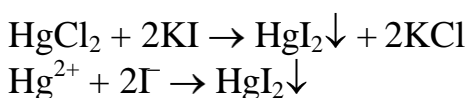
Фильтровальную бумагу, смоченную растворами нитратов цинка и кобальта, подсушивают и озоляют (поместив её в фарфоровый тигель). Зола цинката кобальта окрашена в зеленый цвет («зелень Ринмана»).



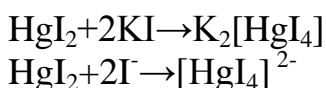
Катион Hg²⁺

1. Действие йодида калия (фармакопейная).

Реакцию выполняют в слабоокислой среде (pH < 7). К раствору соли ртути (II) добавляют последовательно: 1-2 капли раствора йодида калия; избыток реактива. Образуется оранжево – красный осадок йодида ртути.



Осадок йодида ртути в избытке реактива растворяется с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурат(II) – иона. (HgI₄)²⁻

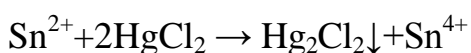


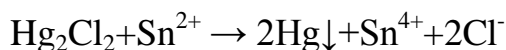
2. Действие восстановителей:

а) хлорида олова(II);

реакцию выполняют в растворе или на фильтровальной бумаге.

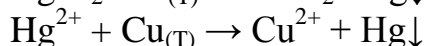
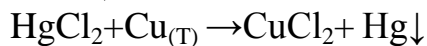
В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) и прибавляют по каплям солянокислый раствор хлорида олова (II). Выпадает белый осадок Hg₂Cl₂ (каломель), который постепенно темнеет за счёт выпадения металлической ртути.





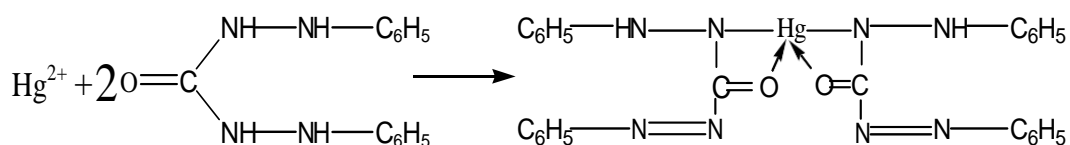
б) металлической меди:

реакцию проводят на медной пластинке. Следует учесть небольшую скорость реакции и мешающее действие ионов: серебра, висмута, ртути (I), сурьмы (III). Образуется черное пятно металлической ртути; при потирании пятна появляется блестящий налет амальгамы ртути.



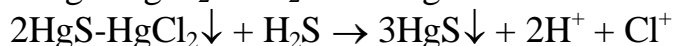
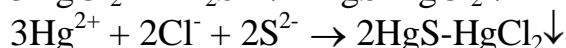
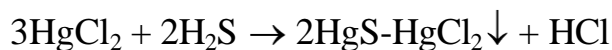
3. Действие дифенилкарбазида.

Реакцию проводят в азотно - кислой среде. Образуется осадок фиолетового цвета.



4. Действие сульфидов (фармакопейная).

В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия. Выпадает белый осадок, чернеющий при добавлении избытка раствора. Исследуют отношение осадка к соляной, азотной кислотам и к «царской водке». Осадок нерастворим в соляной и азотной кислотах и растворим в «царской водке».



**Тема: Аналитические реакции анионов первой аналитической группы:
 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3 , C_2O_4 , $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$, (BO_2^-) , PO_4^{3-} , ASO_3^{3-} , ASO_4^{3-} .**

1. МОТИВАЦИЯ ЦЕЛИ:

Изучение характерных реакций анионов первой аналитической группы обусловлено широким применением их соединений в медицине в качестве слабительных, гипотензивных, желчегонных (сульфаты), антисептических (тиосульфаты, бораты) и других средств, используемых при различных заболеваниях.

Знание характерных реакций анионов необходимо для изучения последующих разделов аналитической химии, специальных дисциплин и в практической деятельности провизора.

2. ЦЕЛЬ САМОПОДГОТОВКИ:

После изучения материала данной темы студент должен уметь:

- классифицировать анионы по аналитическим группам:
 - а) классификацию анионов, основанную на их способности к образованию малорастворимых соединений солей бария и серебра;
 - б) классификацию, основанную на окислительно-восстановительных свойствах анионов;
- уметь обосновывать выбор и условия действия групповых реагентов;
- выполнять характерные реакции анионов первой аналитической группы и объяснять химизм их протекания;
- объяснять последовательность операций систематического анализа смеси анионов первой аналитической группы.

3. ИСХОДНЫЙ УРОВЕНЬ ЗНАНИЙ:

Для усвоения материала данной темы необходимо знать:

1. Характерные реакции катионов первой-шестой аналитических групп.
2. Принципы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.
3. Окислительно-восстановительные свойства анионов первой аналитической группы.

4. ПЛАН ИЗУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ ТЕМЫ:

1. Классификация анионов.
2. Групповые реагенты и условия их действия.
3. Ход анализа смесей анионов:

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Какие химико-аналитические свойства положены в основу классификации анионов?

2. Классификация, основанная на способности анионов к образованию малорастворимых соединений солей бария и серебра. Аналитические группы, групповые реагенты, условия их действия.

3. Классификация основанная на окислительно-восстановительных свойствах анионов. Аналитические группы. Групповые реагенты, условия их действия.

4. Напишите формулы соединений, образуемых анионами первой аналитической группы с растворимыми солями бария. Растворимость солей бария с анионами 1 группы в кислотах.

5. Напишите уравнение реакции взаимодействия тетрабората натрия с раствором хлорида бария.

6. Какие анионы первой аналитической группы относятся:

- к окислителям;
- к восстановителям;
- к индифферентным анионам?

7. Какой анион первой аналитической группы одновременно является окислителем и восстановителем? Объясните почему? Приведите соответствующие уравнения реакций.

8. Какие анионы первой аналитической группы:

а) обесцвечивают раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой;

б) обесцвечивают раствор йода?

Какие окислительно-восстановительные свойства они проявляют ?

9. Какие анионы первой аналитической группы выделяют свободный йод из йодида калия в кислой среде? Какие окислительно-восстановительные свойства они проявляют?

10. Как определяют силу различных окислителей и восстановителей?

11. Какие анионы первой аналитической группы при действии минеральных кислот образуют летучие соединения? Как их обнаруживают? Напишите соответствующие уравнения реакций.

12. Какие анионы первой аналитической группы можно обнаружить действием молибденовой жидкости? Каков их состав? Напишите формулы образующихся соединений.

13. Перечислите фармакопейные реакции тетраборат- (метаборат)- анионов.

14. Какими реакциями открывают арсенит- и арсенат- ионы в лекарственных препаратах? Напишите уравнения реакций.

15. Какие органические реагенты используют для обнаружения анионов первой аналитической группы? Напишите их формулы.

16. Как обнаруживают карбонат- в присутствии сульфит- и тиосульфат - ионов?

17. Укажите состав реагента, с помощью которого отделяют арсенит- ионы от арсенат- и фосфат- анионов при анализе их смесей?

18. Как обнаруживают фосфат- и арсенат- ионы после их отделения от арсени-анионов?

19. Анализ смеси анионов первой аналитической группы.

20. Какие соединения анионов первой аналитической группы используют в качестве лекарственных средств?

5. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ САМОПОДГОТОВКИ ЗАДАНИЯ:

Решите следующие познавательные задачи:

1. Какие характерные реакции можно предложить для подтверждения подлинности гидрокарбоната натрия, используемого для лечения повышенной кислотности желудочного сока?

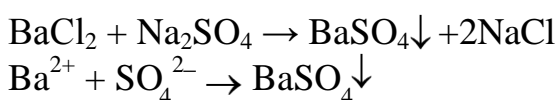
2. Глауберова соль (кристаллогидрат сульфата натрия) применяется как слабительное и желчегонное средство. Согласно ГФ-Х он не должен содержать примесей тиосульфата натрия сернистой кислоты. Какими характерными реакциями можно подтвердить наличие указанных примесей?

3. Для лечения некоторых паразитарных кожных заболеваний в качестве наружных средств используют, в частности, два препарата: тиосульфат натрия и соляную кислоту. Лечебный эффект достигается в результате их взаимодействия. Объясните, какую роль при этом играет соляная кислота. Почему для этих целей не используют сульфит натрия?

Общие реакции анионов первой аналитической группы.

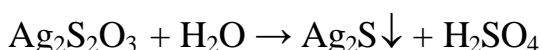
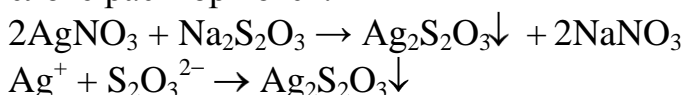
1. Действие группового реагента – хлорида бария.

Реакции хлорида бария с анионами первой аналитической группы проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Контроль pH среды осуществляют с помощью универсальной индикаторной бумажки. Образуются белые кристаллические осадки. Исследуют отношение осадков к кислотам. Осадки растворимы в кислотах кроме сульфата бария.

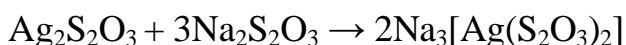


2. Действие нитрата серебра.(фармакопейная)

При выполнении реакций среда должна быть нейтральной или слабощелочной. Для получения осадка сульфата серебра должна быть достаточно высока концентрация сульфат-ионов. Выпадают осадки: фосфата и арсенита серебра – желтые, арсената – шоколадный, метабората и оксалата – белые, тиосульфата – белый, постепенно темнеющий (объясните причину). Исследуют осадки по отношению к азотной кислоте. Все осадки в азотной кислоте растворяются.



При избытке тиосульфатов осадок растворяется с образованием комплексной соли:



Характерные реакции анионов первой аналитической группы.

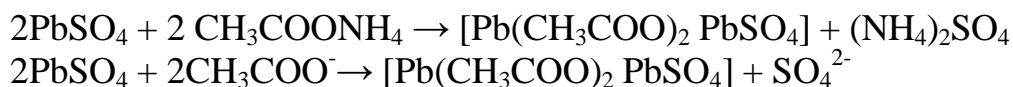
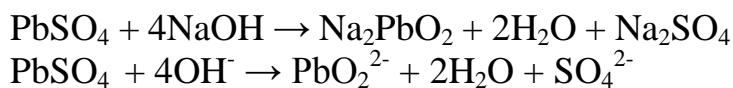
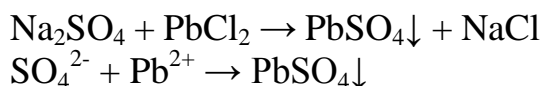
Анион SO_4^{2-}

1. Действие солей свинца.

В пробирку вносят 3-4 капли раствора Na_2SO_4 и прибавляют 2-3 капли раствора PbCl_2 .

Для проведения реакции используют растворимые соли свинца. Исследуют растворимость осадка в кислотах, щелочах и в ацетате аммония.

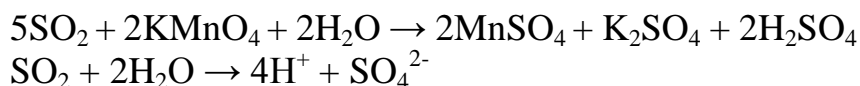
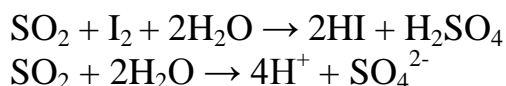
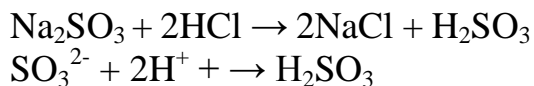
Выпадает белый кристаллический осадок сульфата свинца, растворимый при нагревании в концентрированной серной кислоте, щелочах и ацетате аммония (объясните причину).



Анион SO_3^{2-}

1. Действие минеральных кислот.(фармакопейная)

На растворимую соль сульфит-иона действуют раствором серной кислоты. В пробирку вносят 5-6 капель раствора сульфита натрия, прибавляют столько же капель HCl и сразу же закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ пропускают через разбавленный раствор перманганата калия или через разбавленный раствор йода, окрашенный раствором крахмала в синий цвет. Выделяется оксид серы (IV) с характерным запахом, обесцвечивающий как раствор перманганата калия, так и раствор йода.

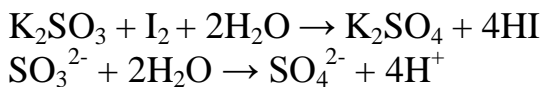


2. Действие окислителей.

Проведению реакции мешают сульфид – и тиосульфат ионы.

а) раствор йода.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора K_2SO_3 и добавляют 2-3 капли раствора йода который обесцвечивается.

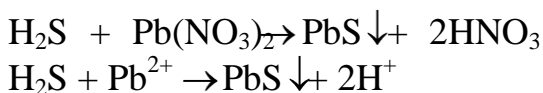
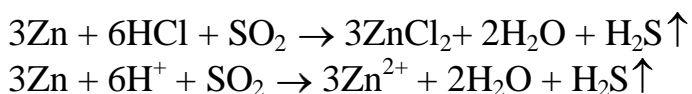
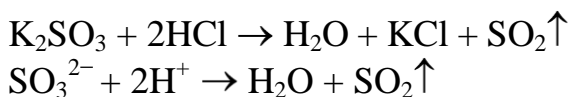


б) раствор перманганата калия.

К подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия прибавляют сульфит натрия. Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия (реакцию см. выше.)

3. Действие восстановителей.

Реакцию проводят в солянокислой среде. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия, прибавляют 2-3 капли раствора HCl и немного металлического цинка. В верхнюю часть пробирки помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца. Бумага чернеет.



4. Взаимодействие с растворами красителей: фуксина или малахитового зелёного.

Реакция должна проводиться в нейтральной среде. Проведению реакции с фуксином мешают сульфид- и нитрит-анионы. Присутствие сульфитов определяют по исчезновению окраски красителей (объясните причину).

Фуксин образует фуксинсернистую кислоту – бесцветную соль N-сульфиновой кислоты p-фуксинлейкосульфокислоты (при pH 3-6).

5. Действие нитропруссиды натрия (нитрозопентациано-феррат (III) натрия).

К нейтральному раствору сульфита натрия прибавляют каплю раствора нитропруссиды натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Раствор приобретает розово-красное окрашивание.

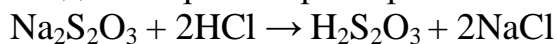
В реакционную смесь добавляют сульфат цинка и гексациано-феррат (II) калия.

Образуется красный осадок.

Анион S₂O₃²⁻

1. Действие минеральных кислот.(фармакопейная)

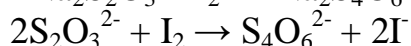
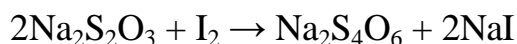
Реакция возможна при достаточной концентрации тиосульфат – ионов и при нагревании. Реакция позволяет обнаружить тиосульфат-ионы в присутствии сульфит – ионов. Наблюдается помутнение раствора вследствие выделения свободной серы и характерный запах газообразного SO₂.



2. Действие окислителей:

а) раствора йода;

Реакцию тиосульфат-ионов с раствором йода выполняют в нейтральной среде. К иоду, имеющему желтую окраску, по каплям вносят тиосульфат натрия до обесцвечивания раствора йода.



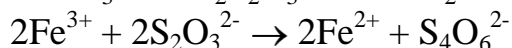
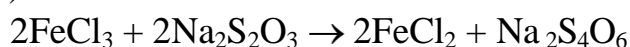
б) перманганата калия;

Реакцию тиосульфат-ионов с раствором перманганата калия выполняют в сернокислой среде. Раствор перманганата калия обесцвечивается, а из щелочного раствора выпадает бурый осадок.

В кислой среде KMnO₄ восстанавливается тиосульфатами до Mn²⁺, а в щелочной – до MnO(OH)₂, при этом образуются сульфаты и тетрационаты.

3. Хлорид железа (III).

Проведению реакции мешают ионы – восстановители. Реакцию проводят на предметном стекле. Появляющееся в первый момент тёмно-фиолетовое окрашивание быстро исчезает вследствие восстановления железа (III) до железа (II):

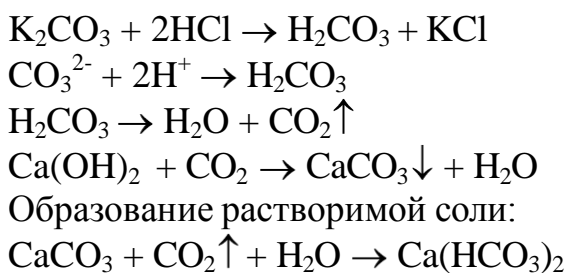


Анион CO₃²⁻

1. Действие минеральных кислот.(фармакопейная)

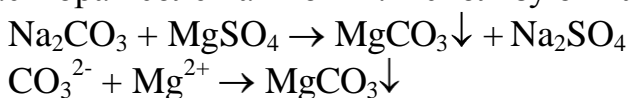
В пробирку вносят 8-10 капель раствора карбоната натрия, или гидрокарбоната натрия, прибавляют столько же HCl и сразу же закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой быстро погружают в известковую (или баритовую) воду, находящуюся в другой пробирке. В пробирке 1 наблюдается выделение газа, в пробирке 2- помутнение раствора.

Проведению реакции мешают сульфит- и тиосульфат- ионы, которые предварительно должны быть окислены, добавлением перекиси водорода.



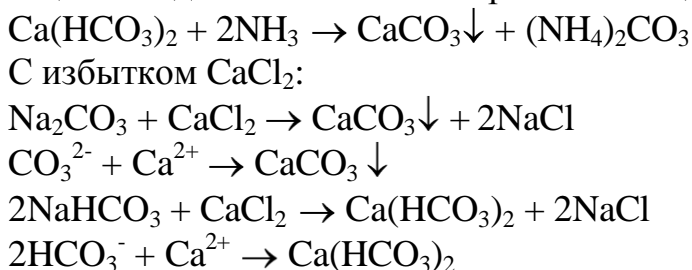
2. Действие сульфата магния.(фармакопейная)

Реакцию проводят в нейтральной или слабо щелочной среде. Исследуют растворимость образующегося осадка в растворах солей аммония. Выпадает белый аморфный осадок основного карбоната магния. Осадок растворим в растворах солей аммония. Используют насыщенный раствор сульфата магния.



3. Действие солей кальция и аммиака.

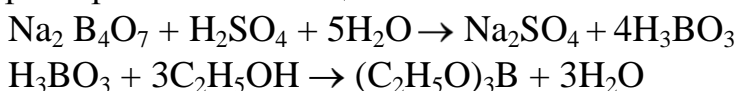
К раствору гидрокарбоната натрия прибавляют избыток раствора хлористого кальция. Возможно образование белого осадка карбоната кальция. Выпавший осадок отфильтровывают. К фильтрату добавляют 3-4 капли раствора аммиака. Выпадает осадок CaCO_3 . Сделайте вывод о возможности использования этой реакции в ходе анализа смеси карбонат- и гидрокарбонат- ионов.



Анион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-).

1. Реакция окрашивания пламени.

Реакцию проводят в тигле, сухую соль, содержащую борат-ионы обрабатывают концентрированной серной кислотой, этиловым спиртом и поджигают. Образуется борно-этиловый эфир, который окрашивает пламя в характерный зелёный цвет.



2. Реакция с куркумином. (фармакопейная)

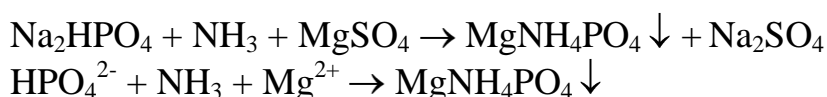
Реакцию проводят капельным методом на куркуминовой бумаге. Наблюдается появление красно-бурого пятна, не изменяющего свой цвет при действии кислот. Изучают отношение продукта реакции к кислотам и щелочам. При действии щелочей пятно становится фиолетовым. Проведению реакции мешают окислители.

При проведении реакции желтый краситель куркумин (I) превращается в изомерный продукт и образует с борной кислотой комплекс (II) красно-коричневого цвета.

Анион PO₄³⁻

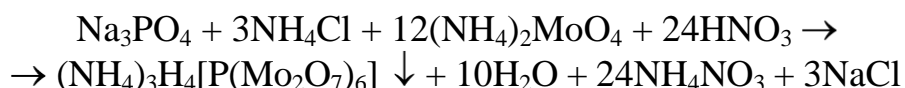
1. Действие магниальной смеси.(фармакопейная)

Реакцию выполняют в аммиачном буферном растворе. Образуется белый кристаллический осадок магний аммонийфосфата, растворимый в уксусной и минеральных кислотах.



2. Действие молибдата аммония(фармакопейная).

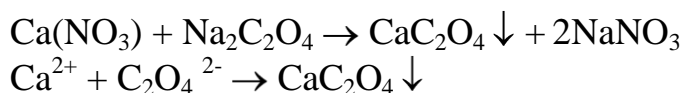
Реакцию проводят в азотнокислой среде при нагревании; необходим избыток реактива. В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия , прибавляют 6-7 капель концентрированной HNO₃ и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до 40-50°С он приобретает желтую окраску и из него выпадает характерный жёлтый осадок фосфомолибдата аммония. Чувствительность реакции увеличивается при добавлении твёрдого нитрата аммония. Открытию фосфат-иона мешают анионы – восстановители.



Анион C₂O₄²⁻

1. Действие хлорида кальция.

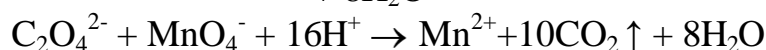
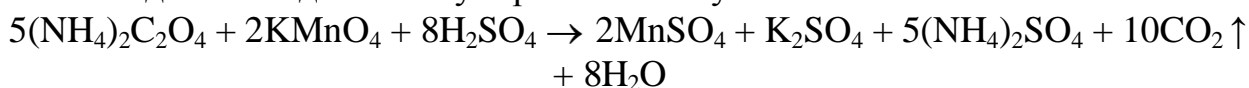
Реакцию с оксалатами выполняют в нейтральной или слабощелочной среде. Исследуют отношение осадка к кислотам. Выпадает белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция. Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте.



2. Действие перманганата калия.

Реакцию с оксалатами проводят в сернокислой среде при нагревании до 70-80°.

Раствор перманганата калия обесцвечивается вследствие восстановления до Mn²⁺.наблюдается выделение пузырьков газа – углекислого газа.



ТЕМА: Аналитические реакции анионов второй и третьей аналитических групп.

1. МОТИВАЦИЯ ЦЕЛИ:

Химические соединения, содержащие в своём составе анионы второй и третьей аналитических групп, находят широкое применение в фармацевтической практике для приготовления инъекционных растворов (хлориды), как успокаивающие и регулирующие деятельность центральной нервной системы (бромиды), сосудорасширяющие (нитриты) и др. средства.

Знание характерных реакций анионов второй и третьей аналитических групп и умение их выполнять необходимо для выполнения учебно-исследовательских задач по курсу аналитической химии, при изучении специальных дисциплин: фармацевтической, токсикологической химии и в практической деятельности.

2. ЦЕЛЬ САМОПОДГОТОВКИ:

После самостоятельного изучения материала данной темы необходимо уметь:

- Давать общую характеристику второй и третьей аналитических групп анионов;
- Обосновывать выбор и условия действия группового реагента на анионы второй группы;
- Выполнять характерные реакции хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-, бромат-анионов (вторая аналитическая группа), нитрат-, нитрит-, ацетат-анионов (третья аналитическая группа), знать их химизм;
- Пользоваться таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для определения направления окислительно-восстановительных реакций;
- Вычислять величину окислительно-восстановительного потенциала системы для нестандартных условий.

3. ИСХОДНЫЙ УРОВЕНЬ ЗНАНИЙ:

Для усвоения материала данной темы необходимо знать:

- Классификации анионов;
- Характерные реакции анионов первой аналитической группы и катионов первой-шестой аналитических групп;
- Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, каких определяют;
- Примеры окислителей и восстановителей; окислительно-восстановительные пары;
- Принцип составления уравнений окислительно-восстановительных реакций;
- Типы окислительно-восстановительных реакций.

4. ПЛАН ИЗУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ ТЕМЫ:

1. Характерные реакции анионов второй и третьей аналитических групп.
2. Анализ смесей, содержащих:
 - а) хлорид-, бромид-, иодид- анионы;
 - б) нитрат- и нитрит- анионы.
3. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление окислительно-восстановительных реакций.
4. Влияние концентрации и рН среды на значение окислительно-восстановительного потенциала.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Перечислите анионы второй аналитической группы, назовите групповой реагент, укажите условия его действия.
2. Какие анионы второй и третьей аналитических групп относятся к:
 - а) анионам- окислителям;
 - б) анионам- восстановителям;
 - в) индифферентным анионам.
3. Какие анионы второй и третьей аналитических групп обесцвечивают раствор йода? Какими свойствами они обладают? Напишите уравнения реакций.
4. Какие анионы второй и третьей аналитических групп выделяют свободный йод из раствора иодида калия в кислой среде? Какими свойствами они обладают? Напишите уравнения реакций.
5. Какие реакции используют для обнаружения хлорид- ионов? Напишите их уравнения.
6. Каким реагентом можно обнаружить бромид- и иодид- ионы при их совместном присутствии?
7. Какие реакции используют для обнаружения бромат- и иодат- ионов? Напишите уравнения происходящих реакций.
8. Какими характерными реакциями обнаруживают сульфид- анионы?
9. Перечислите анионы третьей аналитической группы и напишите характерные реакции их обнаружения.
10. Какой анион обнаруживают реакцией, протекающей с участием сульфаниловой кислоты и 1-амино-2-нафтаола? Напишите уравнение реакции.
11. Можно ли обнаружить нитрат- ионы в присутствии нитрит- ионов?
12. Какие органические реагенты используют для обнаружения анионов второй и третьей аналитических групп?
13. Какой из реактивов:
 - а) хлорид аммония,
 - б) гидрат аммиака,
 - в) сульфат цинка можно использовать для отделения хлорида серебра от бромида и иодида серебра?
14. Какие из предложенных пар анионов:
 - а) Γ^- и AsO_4^{3-} ;
 - б) Cl^- и Br^- ;

в) Γ и IO_3^- ;
г) Γ и NO_2^- и почему не могут присутствовать одновременно в кислой среде?
Приведите уравнения реакций.

6. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ САМОПОДГОТОВКИ ЗАДАНИЯ:

1. Стандартный потенциал пары Sn (IV)/Sn (II) равен +0,15 В, а пары $\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$ 1,087В. Можно ли действием олова (II) восстановить бром до бромид- иона?

2. На кислый раствор, содержащий перманганат, хромат, железо (III) – ионы действуют сероводородом. Какие реакции и в какой последовательности будут происходить при этом? Напишите уравнение реакций.

3. Исследуемую смесь анионов подкислили 2н. Раствором уксусной кислоты. При этом наблюдалось выделение свободного йода. Какие пары анионов могли присутствовать в исследуемом растворе?

4. 10% спиртовой раствор йода (йодная настойка) – антисептическое средство, применяемое при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек, готовят на непродолжительный срок, так как при длительном стоянии содержание йода в нем уменьшается. При этом раствор приобретает кислую реакцию среды. Объясните причину.

7. ПЛАН РАБОТЫ СТУДЕНТА НА ПРЕДСТОЯЩЕМ ЗАНЯТИИ:

1. Тестируемый контроль.
2. Решение задач и упражнений.
3. Лабораторная работа по выполнению характерных реакций анионов второй и третьей аналитических групп.
4. Оформление лабораторного журнала.

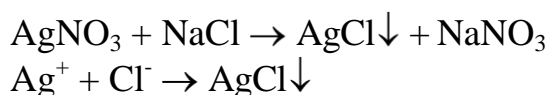
Общие реакции анионов второй аналитической группы.

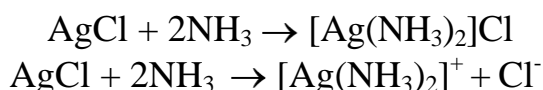
1. Действие группового реагента – нитрата серебра.(фармакопейная)

Реакцию проводят в присутствии азотной кислоты. Образуются осадки: хлорид серебра, тиоцианат серебра, иодат серебра – белого цвета; бромат серебра и бромид серебра – бледно-желтого цвета; иодид серебра – желтого, сульфид серебра черного цвета.

Исследуют растворимость осадков в азотной кислоте, растворе аммиака и солях аммония. Осадки хлорида-, бромид-, иодида-, тиоцианата- и цианида серебра не растворимы в азотной кислоте. Осадки бромата- и иодата серебра растворимы в азотной кислоте.

Осадок хлорида серебра растворим в растворе аммиака и солях аммония.



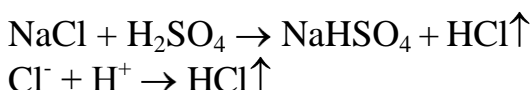


Характерные реакции анионов второй аналитической группы.

Анион Cl⁻

1. Действие концентрированной серной кислоты.

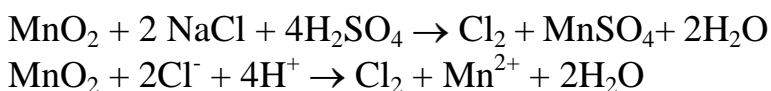
Реакцию выполняют с кристаллическим хлоридом натрия. Выделяющийся газообразный хлороводород определяют по запаху или покраснению синей лакмусовой бумажки.



2. Действие окислителей: PbO₂, KMnO₄, MnO₂, KClO₃.

Реакцию проводят в кислой среде в отсутствии бромидов и иодидов. Выделяется свободный хлор, который обнаруживается по запаху или по посинению йодокрахмальной бумажки. Можно так же поднести к горлышку пробирки крахмальную бумажку – она постепенно синееет.

Работать обязательно под тягой!

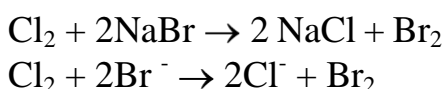


Анион Br⁻

1. Действие окислителей: KMnO₄, MnO₂, хлорамин, хлорная вода.(фармакопейная)

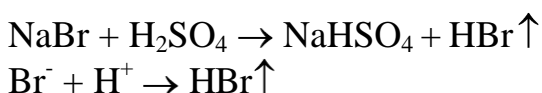
Реакцию проводят в кислой среде. Выделяется свободный бром который можно обнаружить:

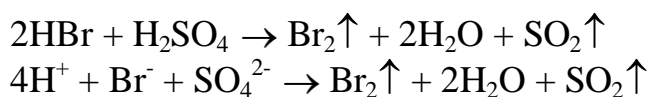
- 1) раствор буреет;
- 2) слой органического растворителя окрашивается в оранжевый цвет;
- 3) при действии свободного брома на фуксин сернистую кислоту образуется красно-фиолетовое окрашивание.



2. Действие концентрированной серной кислоты.

Реакцию проводят с кристаллическим бромидом натрия. Образуется газообразный бромистый водород, частично окисляющийся серной кислотой, что заметно по буроватой окраске выделяющегося газа.





3. Фуксиновая проба.

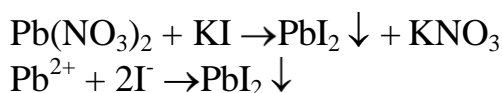
При проведении реакции бромиды окисляют подходящим окислителем. Выделяющиеся пары брома вызывают покраснение бумаги, увлажнённой фуксин сернистой кислотой.

Анион I⁻

1. Действие солей свинца.

На иодид натрия действуют раствором нитрата свинца. Образуется желтый осадок, растворяющийся при нагревании и при охлаждении выделяющийся в виде красивых золотистых чашуйчатых кристаллов(реакция «золотого дождя»).

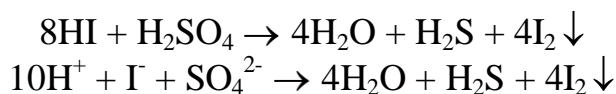
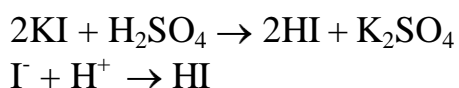
Исследуют отношение осадка к азотной кислоте, щелочам и нагреванию. Осадок растворим в кислотах (HNO₃) и едких щелочах.



2. Действие концентрированной серной кислоты.

Реакцию проводят кристаллическим иодидом калия. Выделяется свободный йод в виде темно-серого или бурого осадка.

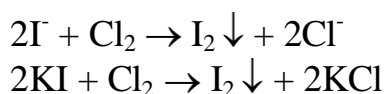
При нагревании выделяются фиолетовые пары иода.



3. Действие окислителей(фармакопейная):

а) перманганат калия;

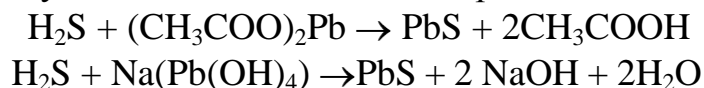
Окисление иодидов перманганатом проводят в присутствии хлороформа. Выделяется свободный йод, окрашивающий хлороформный слой в фиолетовый цвет. Чаще всего используют хлорную и бромную воду:



Анион S²⁻

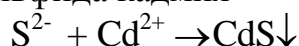
Реакции с сильными кислотами

В пробирку вносят (под тягой) 2-3 капли р-ра сульфида натрия или аммония и прибавляют 3-4 капли разбавленной HCl или H₂SO₄, Ощущается характерный запах сероводорода. Бумага с ацетатом свинца чернеет.



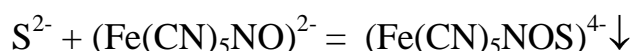
Реакция с катионами кадмия:

Образуется желтый осадок сульфида кадмия



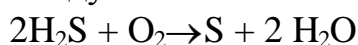
Реакция с нитропруссидом натрия:

В пробирку вносят 2-3 капли свежеприготовленного р-ра Na₂S, прибавляют 3-4 капли р-ра NaOH или аммиака и каплю р-ра нитропруссид натрия. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.



Действие окислителей:

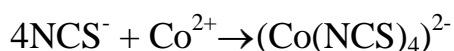
Сульфид-ион хороший восстановитель и окисляется большинством известных окислителей, даже кислородом воздуха



Анион SCN⁻

Реакция с солями кобальта:

Тиоцианат-ионы в присутствии катионов кобальта(II) образуют синие тетратиоцианаткобальтат(II)-ионы, окрашивающие раствор в синий цвет



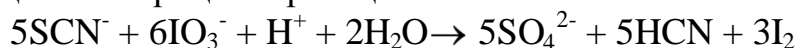
Реакция с солями железа⁽¹¹¹⁾

Тиоцианат-ионы образуют с Fe³⁺ в кислой среде на фильтровальной бумаге образует комплекс состава (Fe(NCS)_n(H₂O)_{6-n})³⁻ⁿ, где n=1, 2, ..., 6

Чем больше тиоцианат-ионов, тем выше n.

Реакция с иодат-ионами.

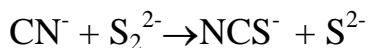
Фильтровальную бумагу смачивают свежеприготовленным раствором крахмала и высушивают. Получают крахмальную бумагу. На нее наносят каплю разбавленной HCl, каплю раствора KSCN и каплю иодата натрия. Бумага окрашивается в синий цвет в результате образования комплекса крахмала с иодом, выделяющимся в процессе реакции.



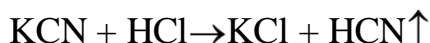
Анион CN⁻

Реакция с дисульфидом аммония и с хлоридом железа(II)

В микротигель вносят 5 капель концентрированного р-ра KCN, 5 капель свежеприготовленного р-ра дисульфида аммония. Осторожно выпаривают смесь досуха на водяной бане. К сухому остатку прибавляют 1-2 капли р-ра HCl и 2 капли р-ра FeCl₃. Смесь окрашивается в красный цвет вследствие образования комплекса железа.



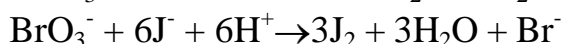
Реакции с кислотами



Анион BrO₃⁻

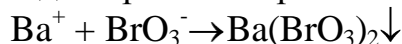
Реакция восстановления бромат-ионов бромид-ионами или иодид-ионами в кислой среде.

В каждую из двух пробирок вносят 2-3 капли раствора HCl или H₂SO₄ и по 5-6 капель хлороформа. В первую пробирку прибавляют 4-5 капель раствора бромид-ионов калия, во вторую – 4-5 капель раствора иодид-ионов калия и встряхивают обе пробирки. В первой пробирке органический слой окрашивается в оранжевый цвет (образование брома), во второй – фиолетовый цвет (присутствует иод).



Реакция с солями бария

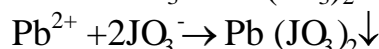
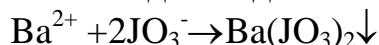
Выпадает бледно желтый осадок бромата бария.



Анион JO₃⁻

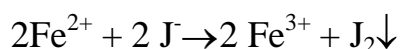
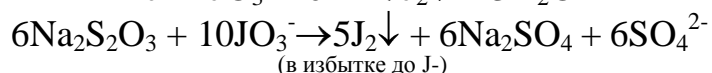
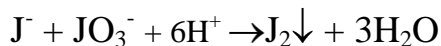
Реакция с солями бария и свинца(II)

Выпадают соответственно белые осадки иодатов бария и свинца.



Реакции с восстановителями (тиосульфатом натрия и солями железа (II)):

Являясь окислителем средней силы иодат-ионы окисляют тиосульфат до сульфата, а железо (II) до железа(III) так же окисляет иодид-ион до молекулярного иода.



Характерные реакции третьей группы анионов.

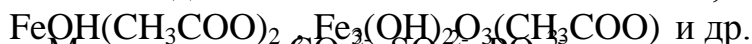
Анион CH₃COO⁻

Реакция с хлоридом железа(III)(фармакопейная)

В пробирку вносят 6-7 капель раствора ацетата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида железа(III). Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа(III).



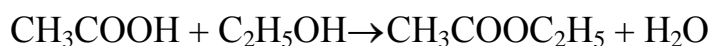
В зависимости от соотношения концентраций железа(III) и ацетат-ионов состав осадка может изменяться и отвечать, например, формулам



Мешают ионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , и др. анионы дающие осадки и цветные комплексы с ионом железа(III).

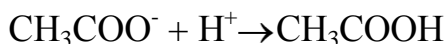
Реакция образования уксусноэтилового эфира (фармакопейная):

В пробирку вносят небольшое количество сухого ацетата натрия, прибавляют 4-5 капель концентрированной серной кислоты, 4-5 капель этилового спирта, 1-2 капли раствора AgNO_3 (катализатор) и осторожно нагревают смесь. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира.



Реакция с серной кислотой:

Ацетат-ион в сильно кислой среде переходит в слабую уксусную кислоту, имеющую характерный запах.

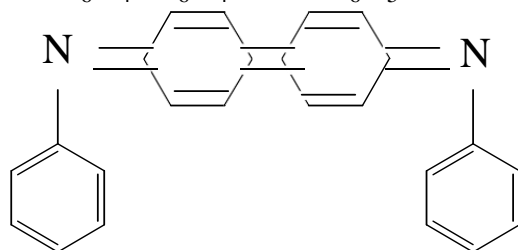
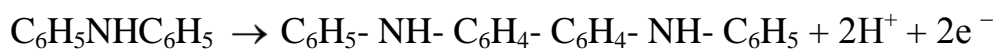


Мешают анионы дающие с кислотами газообразные продукты.

Анион NO_2^-

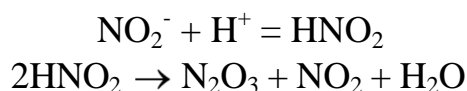
Реакция с дифениламином:

В фарфоровую чашку или на чистую сухую стеклянную пластинку наносят 3-4 капли р-ра дифенил амина в концентрированной серной кислоте и каплю (или кристаллик) нитрита натрия. Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый.



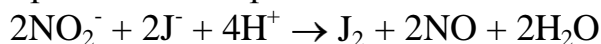
Реакция с сильными кислотами(фармакопейная) :

В пробирку вносят 2-3 капли нитрита натрия и прибавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты, выделяются желто-бурые пары оксидов азота.



Реакция с иодидом калия :

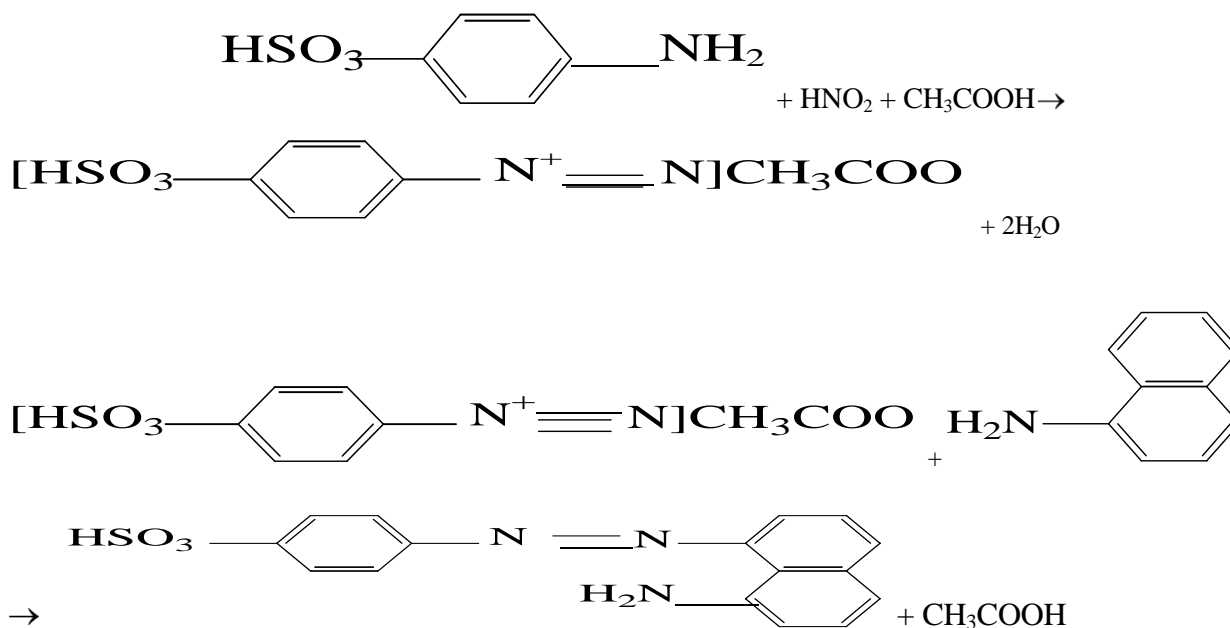
В пробирку вносят 2-3 капли раствора иодида калия, прибавляют 3-4 капли разбавленной серной кислоты, каплю свежеприготовленного р-ра крахмала и 2-3 капли р-ра нитрита натрия. Смесь окрашивается в синий цвет.



Мешают ионы окислители.

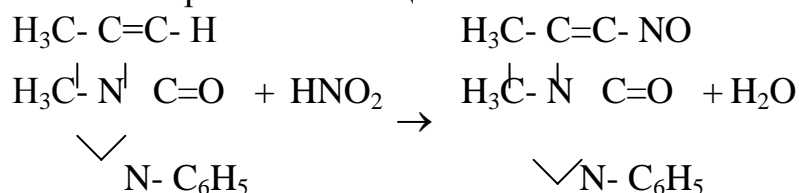
Реакция Грисса-Илошвая(смесь сульфаниловой кислоты с 1-нафтиламином).

На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора нитрита натрия, прибавляют каплю раствора сульфаниловой кислоты и каплю раствора 1-нафтиламина (или 1-амино-2-нафтола). Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования азокрасителя.



Реакция с антипирином (фармакопейная):

В пробирку вносят 4-5 капель р-ра нитрита натрия, прибавляют 4-5 капель р-ра антипирина, каплю раствора серной кислоты. встряхивают пробирку. Раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет.



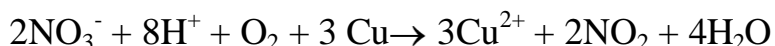
Анион NO₃⁻

Реакция с дифениламином(фармакопейная):

Эта реакция общая для нитрит- и нитрат-ионов, и проводится точно так же, как и для нитрит-иона (с. выше) Ю, только вместо нитрита используется нитрат. Поэтому этой реакцией нельзя открывать нитрит- в присутствии нитратов.

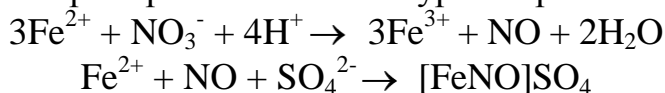
Реакция с металлической медью (фармакопейная):

В пробирку вносят 2-3 капли р-ра нитрата калия, и прибавляют 3-4 капли концентрированной серной кислоты, кусочек металлической меди и осторожно нагревают пробирку. Выделяются бурожелтые пары диоксида азота («лисий хвост»).



Реакция с сульфатом железа (II) и концентрированной серной кислотой.

В пробирку вносят 4-6 капель р-ра нитрата натрия, 6-8 капель насыщенного раствора сульфата железа (II) и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную серную кислоту. При соприкосновении р-ра серной кислоты с содержимым пробирки появляется бурое окрашивание жидкости.



Уровень знаний и умений и умений по курсу аналитической химии (качественный анализ):

В результате изучения курса аналитической химии студент должен знать:

1. Предмет и задачи аналитической химии и химического анализа. Значение аналитической химии для повышения качества продукции народного хозяйства.
2. Значение аналитической химии для практической деятельности провизора.
3. Основные разделы и виды химического анализа. Основные понятия химического анализа. Химические реактивы.
4. Основные этапы развития аналитической химии. Роль русских ученых в создании и развитии этой науки.
5. Связь аналитических свойств веществ с положением составляющих их элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.
6. Основные положения теории растворов закона действующих масс и закона эквивалентов применительно к задачам аналитической химии и к наиболее важным группам аналитических реакций.
7. Принципы качественного анализа. Методы качественного обнаружения неорганических веществ.
8. Классификация катионов и анионов.
9. Систематический ход анализа катионов кислотно-основным методом.
10. Качественные реакции обнаружение катионов и анионов.
11. Теоретические основы методов выделения, разделение и концентрация веществ (осаждение, экстракция, хроматография).
12. Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории, оказание первой помощи при несчастном случае.

Студент должен уметь:

1. Самостоятельно работать с учебной и справочной литературой.
2. Ставить простейший учебно-исследовательский химико-аналитический эксперимент.
3. Выполнять основные приемы работы в химико-аналитической лаборатории: мыть и пользоваться химической посудой, работать с нагревательными приборами, центрифугой, микроскопом.
4. Владеть техникой выполнения всех операций в качественном анализе веществ.
5. Составлять схему анализа катионов и анионов. Проводить систематический и дробный метод анализа катионов и анионов в водном растворе и в смеси твердых веществ.
6. Выполнять учебно-исследовательский эксперимент (УИРС).
7. Оформлять результаты лабораторной работы в виде протокола.
8. Решать проблемные и ситуационные задачи по соответствующим разделам качественного анализа.
9. Оказывать первую помощь при несчастном случае в химической лаборатории.

СХЕМА СИСТЕМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВТОРОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

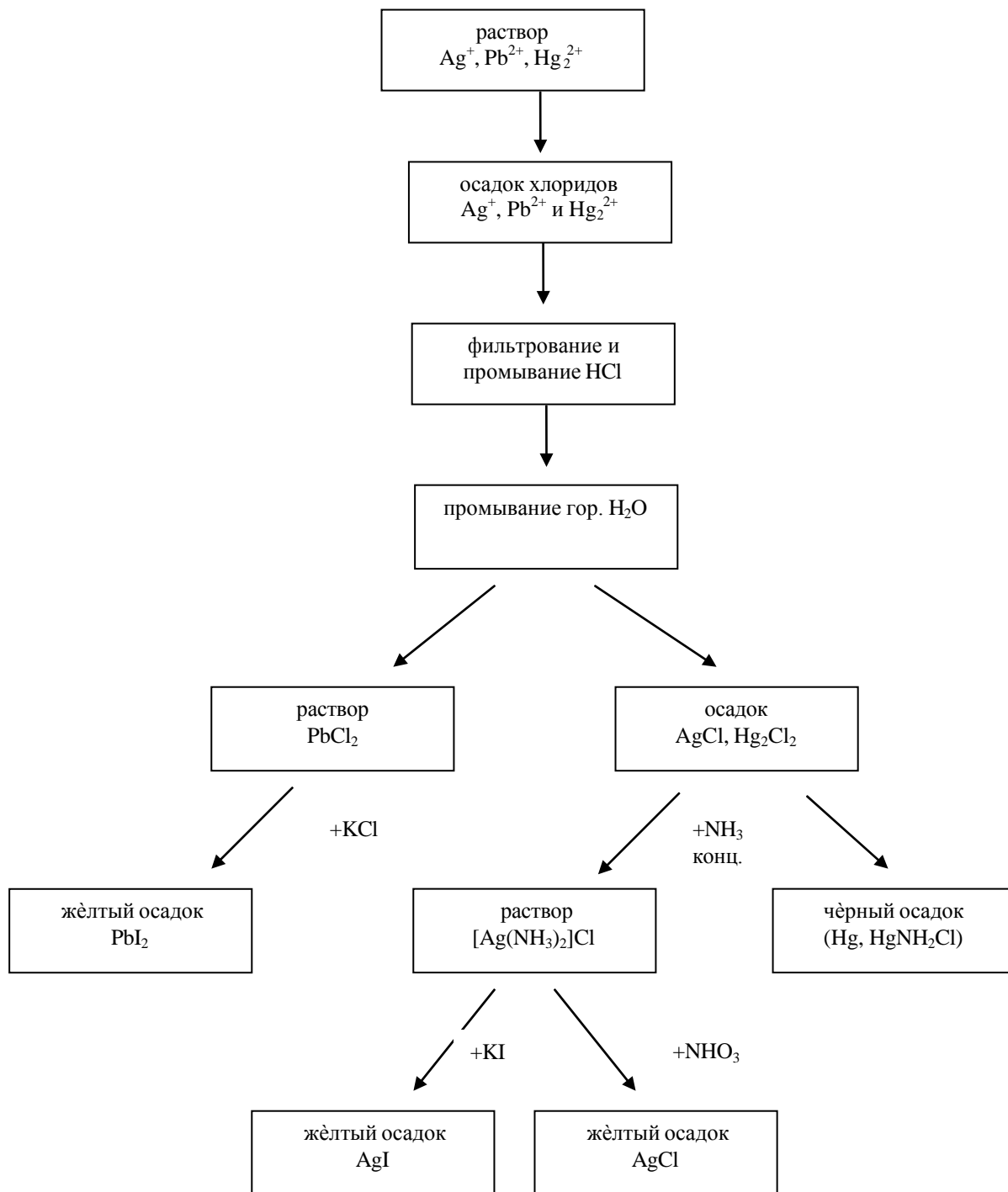


СХЕМА СИСТЕМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ШЕСТОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

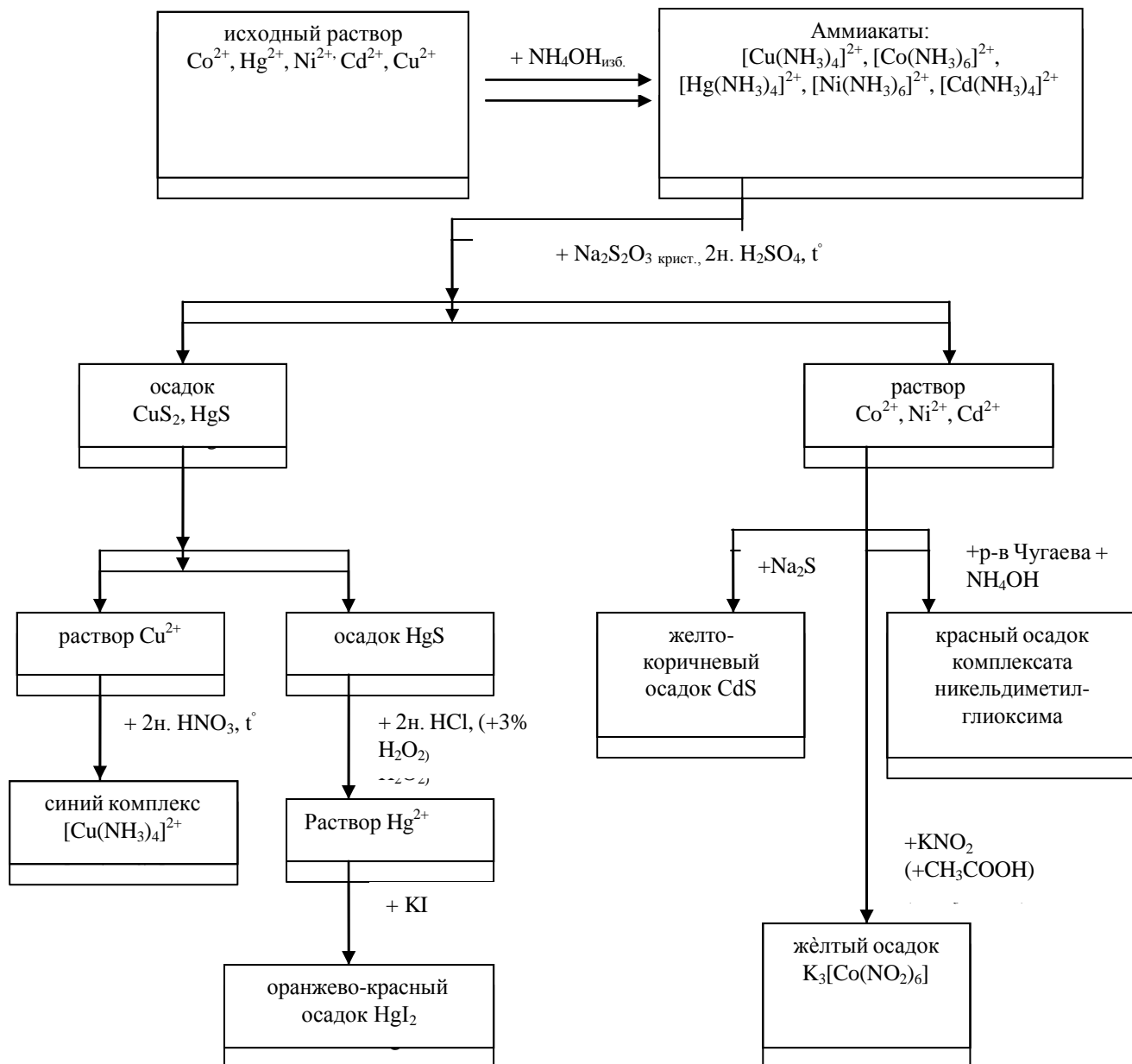


СХЕМА АНАЛИЗА ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

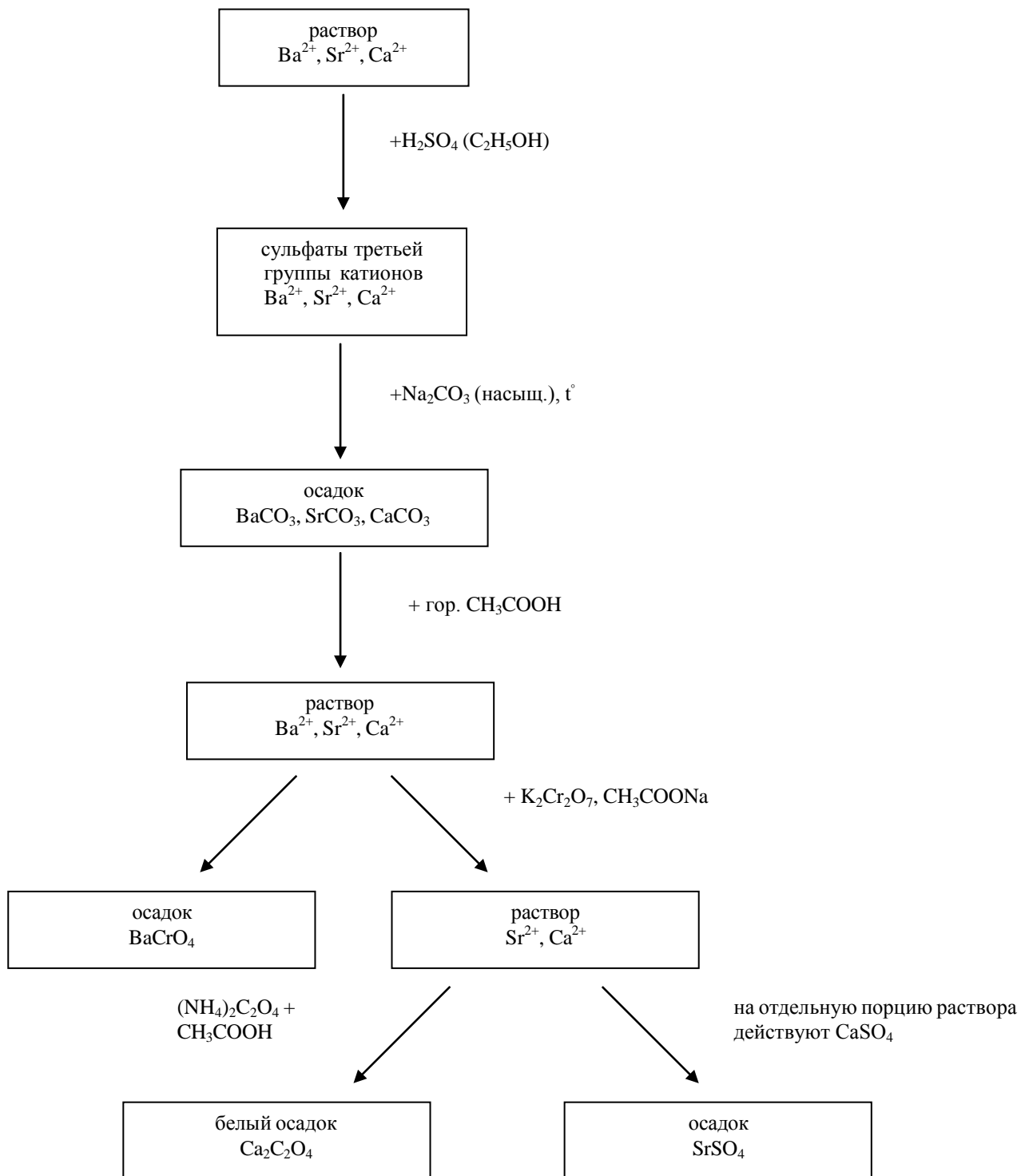


СХЕМА АНАЛИЗА ЧЕТВЁРТОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

