

Сейтембетова А.Ж.,
Игенбаева Б.Б.,
Мадиева Ш.А.



АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Сейтембетова А.Ж.,
Игенбаева Б.Б., Мадиева Ш.А.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие



З В Е Р О
Алматы, 2017

УДК 543(075)

ББК 24.4я73

С28

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Шукирбекова А.Б.

Нурсентов Ш.Ш

Аналитическая химия: Учебное пособие / А.Ж. Сейтеметбетова, Б.Б. Игенбаева, Ш.А.Мадиева. – Алматы: издательство «Эверо», 2017. – 124 с.

47007

Данное учебное пособие охватывает общие теоретические вопросы, предусмотренные аналитической химией и качественный анализ. Этим обусловлены последовательность и объем материала, расположение глав и их название в соответствии с разделами учебного материала Государственных общеобразовательных стандартов образования и количеству часов изучаемой дисциплины.

Содержательность пособия, включающая теоретическое обоснование, описания методики проведения и написания химических реакции, схемы анализа и решение тестовых вопросов, представлена в данном пособии в логической последовательности и завершенности.

Пособие позволяет использовать студентам фармацевтического и медико-профилактического дела к практическим и семинарским занятии, а также в подготовке к самостоятельной и научной работам.

Таким образом, данное учебное пособие авторов ... на тему может быть использовано при подготовке студентов по дисциплине Аналитическая химия специальности «Фармация». «Медико-биологическое дело» и рекомендуется к утверждению.

УДК 543(075)

ББК 24.4я73

ISBN 978-601-327-100-2

© Сейтеметбетова А.Ж.,

Игенбаева Б.Б.,

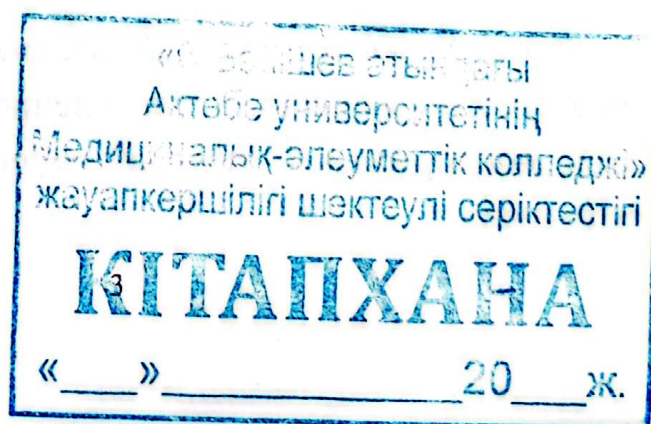
Мадиева Ш.А., 2017

© Эверо, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	4
1.	Правила работы и техника безопасности в химической лаборатории	6
2.	Техника выполнения важнейших химических анализов	8
3.	Качественный анализ. Классификация (кислотно-основная) и анализ смеси катионов аналитических групп. Первая аналитическая группа катионов Na^+ , K^+ , NH_4	11
3.1	Анализ смеси катионов I аналитической группы	18
4.	Вторая аналитическая группа катионов Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	19
4.1	Анализ смеси катионов II аналитической группы	25
5.	Третья аналитическая группа катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	28
5.1	Анализ смеси катионов III аналитической группы	33
5.2	Анализ смеси катионов I-III аналитических групп	36
6.	Четвертая аналитическая группа катионов Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	38
6.1	Анализ смеси катионов IV аналитической группы	52
7.	Пятая аналитическая группа катионов Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	54
7.1	Анализ смеси катионов V аналитической группы	66
8.	Шестая аналитическая группа катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	69
8.1	Анализ смеси катионов VI аналитической группы	77
8.2	Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп	79
9.	Аналитическая классификация анионов по группам	81
9.1	Применение в медицине	83
9.2	Анализ смеси анионов I-III аналитических групп	104
10.	Заключение	106
11.	Тестовые задания	107
11	Литература	122

103386



ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – наука, которая разрабатывает методы химического анализа, т.е. методы установления химического состава веществ.

Аналитическая химия имеет практическую значимость, при создании средств, в химическом анализе и обеспечении его осуществления. Химический анализ является важным средством контроля производства и оценки качества продукции в целом ряде отраслей промышленного производства: в химической, фармацевтической и пищевой промышленности т.д.. При химическом анализе появляется возможность проведение медицинской диагностики, решение проблем охраны окружающей среды, развитие биотехнологии и т.д.

Аналитическая химия определяет границы применимости методов, оценивает их метрологические характеристики, разрабатывает способы анализа различных объектов.

Современная аналитическая химия включает три раздела: качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа.

Качественный химический анализ - определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе. Качественный химический анализ включает *дробный* и *систематический* анализ. *Дробный анализ*- обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы. *Систематический анализ* - разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона.

Количественный химический анализ – определение количественного состава веществ, установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируе-

мом веществе. Количественный химический анализ включает гравиметрические и титриметрические методы.

Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа – методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа включают оптические, хроматографические, электрохимические и др. методы анализа.

1. ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. В учебной лаборатории студенту предоставляется определенное место для занятий и все необходимое для работы, оборудование и реактивы, расположенные в соответствии с правилами безопасности.
2. Приносить в лабораторию продукты питания и посторонние вещи личного пользования воспрещается.
3. Рабочее место не загромождайте ненужными в данный момент вещами и содержать в образцовом порядке.
4. Слянки с растворами, штанг лазы с сухими реактивами открывайте только во время употребления. При взятии реактива из склянки пробку держите в руке или кладите на стол так, чтобы входящая в горлышко склянки часть пробки не касалась стола. Закрывая склянки, не путайте пробки, т.к. в этом случае реактивы загрязняются и становятся непригодными для пользования. Слянки с растворами при взятии из них реактива держите так, чтобы этикетка находилась всегда сверху, и раствор не падал на нее.
5. Если реактив отбирается пипеткой, ни в коем случае нельзя той же пипеткой, не вымыв ее, брать реактив их другой склянки. Для взятия определенного количества концентрированных кислот или щелочей следует пользоваться пипетками с резиновыми грушами.
6. Сухие реактивы отбираются роговыми, фарфоровыми, металлическими ложечками или шпателями, которые всегда должны быть чистыми и сухими.
7. Не берите реактивы более требуемого количества. Если нет указания дозировки реактива для данного опыта, то берите их в возможно малых количествах.
8. Реактивы, содержащие серебро, после их использования, выливайте в специальные банки для серебряных остатков.

9. Реактивы общего пользования не уносите на свое рабочее место.
10. Книги, методические указания и тетради во время выполнения работы оберегайте от попадания на них химических реактивов и воды.
11. После окончания работы приведите рабочее место в порядок, вымойте хим. посуду.
12. Не бросайте в водопроводные раковины бумагу, битые стекла, остатки реактивов. Для этого используете специальные мусорные урны.
13. Перед уходом из лаборатории выключайте электронагревательные и физические приборы, газ, воду.
14. Работать в химической лаборатории разрешается только после ознакомления с правилами по технике безопасности.

2. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ВАЖНЕЙШИХ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

1. В учебных лабораториях применяется различное электрооборудование, которое должно быть заземлено. Перед пусковым устройством на полу должен лежать резиновый коврик. Студент, включающий рубильник, должен стоять на этом резиновом коврике.
2. Не работайте на неисправном приборе. Обо всех замеченных неисправностях сообщите преподавателю или лаборанту.
3. Основная причина электрических травм в лаборатории – прикосновение к находящимся под постоянным током неизолированным деталям электроприборов.
При поражении человека электрическим током, прежде всего, выключите ток или оттащите пострадавшего от источника тока. Пострадавшего вынесите на свежий воздух и сделайте ему искусственное дыхание и немедленно вызовите врача. Помните, что при поражении электрическим током промедление в оказании помощи может привести к смерти.
4. Опыты, связанные с образованием ядовитых и неприятно пахнущих веществ, проводите в вытяжном шкафу.
5. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей помните правила: лить кислоту или щелочь нужно в воду, а не наоборот.
6. Не наклоняйтесь над сосудом с нагреваемой жидкостью, иногда ее может выбросить из сосуда.
7. При нагревании жидкости в пробирке направляйте ее отверстие в сторону от себя и работающих рядом. Пробирку держите в наклонном положении и нагревание проводите равномерно по всей пробирке, т.к. если нагревать только дно пробирки, может произойти выброс содержимого.
8. Горячие предметы ставьте только на асбестовый картон или асбестированную железную сетку.
9. Не нюхайте выделяющиеся газы, близко не наклоняйтесь к со-

- суду. При необходимости определения запаха газа или жидкости осторожно вдыхайте воздух, слегка направляя рукой приток его от сосуда к себе.
10. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус, т.к. многие из них в той или иной мере ядовиты.
 11. В случае попадания реактива внутрь рекомендуется выпить больше воды. Затем необходимо:
 - а) при отравлении щелочами выпить 2% раствор уксусной или лимонной кислоты;
 - б) при отравлении кислотами выпить раствор 2% гидрокарбоната натрия.
 12. При отравлении газом необходимо вынести пострадавшего на свежий воздух и вызвать врача.
 13. При попадании реактива в глаз промойте глаза струей воды и направьте пострадавшего к врачу.
 14. При ожогах крепкими кислотами необходимо ветошью снять кислоту, обмыть обожженное место большим количеством воды, а затем – 3% раствором гидрокарбоната натрия.
 15. При ожогах концентрированными щелочами необходимо ветошью снять щелочь, обмыть обожженное место большим количеством воды, а затем нейтрализовать 1 % раствором борной кислоты или 2% уксусной кислоты.
 16. При незначительных термических ожогах кожу следует обмыть спиртом, затем смазать глицерином или вазелином. При более сильных ожогах кожу смачивают раствором перманганата калия и спиртом, затем смазывают мазью от ожогов.
 17. При работе в лабораториях бывают случаи пореза рук осколками стекла. При порезах обработайте рану спиртом, смажьте раствором иода и забинтуйте место пореза. При сильных порезах наложите жгут и направьте пострадавшего к врачу.
 18. Опыты с легковоспламеняющимися веществами проводите вдали от огня. При тушении загоревшегося бензина, спирта, эфира используйте песок, засыпая его в пламя.

19. В лаборатории должен быть огнетушитель, ящик с песком, кошма и аптечка с необходимыми средствами оказания первой помощи.
20. Не принимайте пищу в лаборатории. После работы вымойте руки.

3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. КЛАССИФИКАЦИЯ (КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ) И АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Первая аналитическая группа катионов



К первой аналитической группе относятся катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Калий и натрий входят в первую группу периодической системы и обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Их ионы имеют законченные восьмизлектронные оболочки. Большинство солей калия, натрия, аммония и их гидроксиды хорошо растворимы в воде. Гидроксиды калия и натрия - сильные щелочи, которые в водных растворах полностью ионизированы. Соли калия и натрия, образованные слабыми кислотами, подвергаются гидролизу и растворимы, имеют $\text{pH} > 7$. Соли же их, образованные сильными кислотами, не подвергаются гидролизу, и растворы имеют нейтральную реакцию.

Раствор аммиака в воде - слабое основание. Соли, образованные им и сильными кислотами, подвергаются гидролизу, и растворы их имеют $\text{pH} < 7$. В отличие от солей калия и натрия соли аммония разлагаются при нагревании, а потому могут быть удалены прокаливанием. Это свойства солей аммония используется для удаления катионов NH_4^+ .

Большинство солей катионов первой аналитической группы хорошо растворимы в воде. Группового реагента, осаждающего, все три катиона данной группы не имеется.

Биологическая роль катионов I аналитической группы

Натрий.

Натрий в человеческом организме нужен для того, чтобы поддерживать в его клетках необходимый водно-солевой баланс, а также нормализовать функции почек и нервно-мышечную деятельность. Помимо этого он обеспечивает сохранение в крови мине-

ральных веществ в растворимом состоянии. При взаимодействии с хлором натрия способствует тому, чтобы избежать утечки жидкости из кровеносных сосудов в прилежащие ткани. Без натрия также невозможен перенос сахара крови в каждую клетку нашего тела, он является генератором нормального функционирования сигналов нервной системы, а также участвует в сокращении мышц, – всё это лишний раз свидетельствует о том, как значима роль натрия в организме человека.

Калий.

Калий участвует в регулировании водно-солевого обмена веществ, поддерживает оптимальное состояние кислотно-щелочной среды. Соединения калия обеспечивают нормальное функционирование мягких тканей, из которых состоят сосуды, капилляры, мышцы, печень, почки, клетки мозга, железы внутренней секреции и другие органы. Калий содержится во внутриклеточной жидкости. Благодаря солям калия из организма эффективно выводится лишняя вода, быстро ликвидируются отеки, облегчается выделение мочи. Под действием соединений калия активизируются ферменты. Важна роль калия в организме человека тем, в первую очередь, что от равновесного натриево-калиевого баланса зависит выполнение своих функций мышцами и нервами.

Аммоний.

Водный раствор аммиака, гидроксид аммония (нашатырный спирт) NH_4OH используют для возбуждения дыхания и выведения больных из обморочного состояния, для чего небольшой кусок ваты или марли, смоченной в нашатырном спирте, осторожно подносят к носовым отверстиям.

Применение в медицинской практике:

– Хлорид натрия NaCl . Ионы натрия и хлора составляют главную массу электролитов в жидкостях организма. Соль хорошо

всасывается: 0,9 % раствор NaCl является изотоническим для организма теплокровных. Изотонический раствор применяют в качестве плазмозамещающего раствора при обезвоживании организма, для растворения лекарственных веществ и т.д. Гипертонические растворы (с массовой долей NaCl 3,5 и 10 %) применяют наружно в виде компрессов и примочек для лечения гнойных ран.

– Гидрокарбонат натрия применяется внутрь как в виде соли, так и в щелочных, щелочно-соляных и прочих минеральных водах при хронических болезнях желудка и кишечника, подагре, диабете.

– Декагидрат сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) назначают внутрь в качестве слабительного средства.

– Декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) применяют наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний.

– Хлорид калия KCl применяют как источник ионов калия и антиаритмическое средство.

– Йодид калия KI применяют как препарат йода при заболеваниях щитовидной железы.

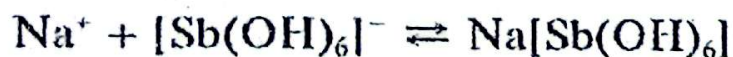
– Перманганат калия KMnO_4 используют как антисептическое средство для промывания ран, полоскания рта и горла, для спринцеваний и промываний.

– Хлорид аммония NH_4Cl оказывает отхаркивающее действие, усиливает мочеотделение.

Реакции катионов натрия Na^+

1. Осаждение антимоном калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Катионы натрия образуют с гексагидроксостибатом калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ белый мелкокристаллический осадок гексагидроксостибата натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



Ход определения. Возьмите 5-6 капель раствора натрия и прибавьте столько же раствора гексагидроксостибат калия. Потрите

стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок гексагидроксостибат натрия.

Условия проведения реакции:

1) Концентрация раствора натрия должна быть достаточной, поэтому разбавленные растворы упаривают;

2) Среда раствора должна быть нейтральной или слабощелочной. Кислоты разлагают гексагидроксостибат калия с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты HSbO_3 . Поэтому появление аморфного осадка ещё не говорит о наличии в растворе катионов Na^+ ;

3) Реакцию вести на холоде.

2. Микрорископическая реакция.

Катионы натрия дают с цинкуранилацетатом $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ в уксуснокислом растворе желтый кристаллический осадок натрийцинкуранилацетата $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нерастворимый в уксусной кислоте:

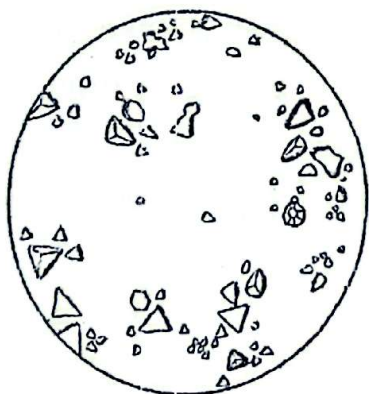


Рис. 1. Кристаллы натрийуранилацетата

Ход определения. Поместите на предметное стекло каплю раствора соли натрия. Осторожно выпарьте её досуха. Охлажденный осадок обработайте каплей уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Рассмотрите под микроскопом образовавшейся правильной тетраэдрической или октаэдрической форм кристаллов натрийуранилацетата $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Рис. 1).

3. Окрашивание пламени.

Ход определения. Очистите платиновую или нихромовую проволоку, смочите её исследуемым раствором и внесите в бесцветное

пламя горелки. Пламя горелки окрашивается в желтый цвет. Реакция очень чувствительна, окраска сохраняется 10-15 секунд.

Реакции катионов калия K^+

1. Реакция с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$. Катионы калия при реакции с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ (или с винной кислотой $H_2C_4H_4O_6$ в присутствии ацетата натрия CH_3COONa) в нейтральной среде образуют малорастворимый в воде гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$, выпадающий в виде белого кристаллического осадка:

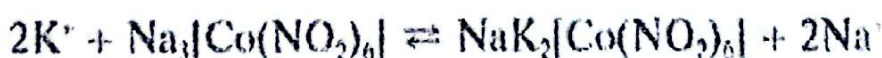


Ход определения. В пробирку налейте 4-5 капель раствора соли калия и прибавьте столько же раствора гидротартрата натрия. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой - выпадает белый осадок. Убедитесь, что осадок кристаллический.

Испытайте действие кислот и щелочей на осадок. Для этого, взмутив раствор, разделите его на три пробы. К первой добавьте 1-2 капли сильной щелочи, ко второй - сильной кислоты. В том и другом случае осадок растворяется.

К содержимому третьей пробирки прибавьте 2 капли дистиллированной воды и, перемешивая стеклянной палочкой, нагрейте на водяной бане, осадок растворится. Он также растворяется при добавлении холодной воды. Реакция эта является сравнительно мало чувствительной (предельное разбавление 1: 1000). На основе проведенных опытов определите условия обнаружения катиона K^+ с помощью гидротартрата натрия.

2. Гексанитро- (III) кобальтат натрия дает с катионами K^+ желтый осадок комплексной соли гексанитро - (III) кобальтата калия - натрия:



Ход определения. К капле раствора соли калия прибавьте 1-2 капли раствора гексанитро - (III) кобальтата натрия. Образуется

осадок ярко-желтого цвета, растворимый в сильных кислотах. При-
 сутствие щелочей мешает реакции, т.к. щелочи, разлагая реактив,
 образуют темно-бурый осадок гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$. Реак-
 ция более чувствительна, чем первая (предельное разбавление
 1:13000). Следует иметь в виду, что гексанитро - (III) кобальтат
 натрия сравнительно быстро разлагается и бурая окраска переходит
 в розовый цвет. Катионы аммония NH_4 , как правило, мешают от-
 крытию катионов калия, поэтому перед открытием катионов калия
 их необходимо предварительно удалить, если они присутствуют в
 анализируемом растворе.

3. Катионы калия в нейтральной среде образуют с гекса-
 нитрокупратом (II) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ черные кри-
 сталлы гексанитрокупрата(II) калия и свинца $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ куби-
 ческой формы, хорошо видимые под микроскопом (Рис.2):

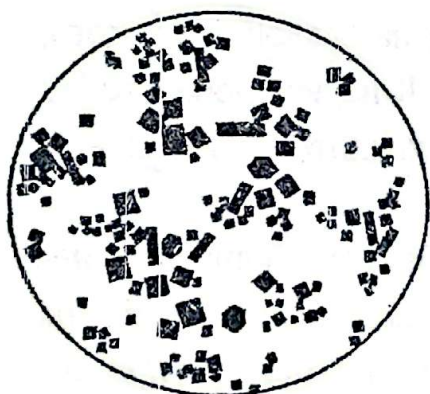
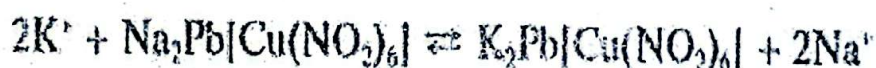


Рис.2. Кристаллы
 $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

Ход определения. Каплю раствора со-
 ли калия поместите на предметное
 стекло и выпарите досуха. После то-
 го, как соль остынет, обработайте её
 реактивом гексанитро - (II) купрата
 натрия - свинца. Образуются харак-
 терные кубические кристаллы. Пре-
 дельное разбавление 1:6600.

Условия проведения реакции:

- 1) Реакцию проводят при $\text{pH} = 6-7$;
- 2) Данной реакции мешают ионы NH_4^+ , т.к. они образуют с реактивом черные кристаллы, как и катионы K^+ .

4. Окрашивание пламени.

Ход определения. Платиновую или нихромовую проволоку
 тщательно очистить от следов солей прокаливанием. Для этого смо-
 чите её в соляной кислоте и прокалите в пламени горелки (до пол-

ного исчезновения окраски пламени). Прикоснитесь раскаленной проволокой к кристаллам соли калия. Приставшие к проволоке крупинки соли внесите в пламя горелки. Бледно-фиолетовое окрашивание пламени горелки свойственно солям калия.

Реакции катионов аммония NH_4^+

1. Соли аммония в растворах щелочей разлагаются с выделением газообразного аммиака:

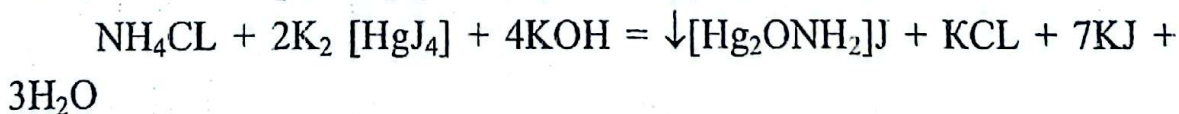


Ход определения. На фарфоровую чашку поместить 2-3 капли раствора соли аммония и 3-4 капли раствора щелочи и слегка нагрейте. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Обнаружить аммиак можно влажной красной лакмусовой бумажкой (в газовой камере).

Условия проведения реакции:

- 1) Реакцию следует проводить при $\text{pH} > 9$;
- 2) Раствора нагревать;
- 3) Влажную индикаторную бумажку держать так, чтобы она не касалась стенок чашки и жидкости.
- 4) В качестве индикатора применяют фенолфталеиновую бумажку, которая краснеет в присутствии катиона NH_4^+ .

2. Реакция с реактивом Несслера (смесь раствора тетраiodомеркурата калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ с KOH). Катионы аммония образуют с реактивом Несслера аморфный, красно-бурый осадок:



Ход определения. К капле разбавленного раствора соли аммония на предметном стекле добавьте 1-2 капли реактива Несслера, при этом выпадет осадок. Реакция очень чувствительна.

Условия проведения реакции:

- 1) При выполнении опыта брать избыток реактива Несслера, т.к. осадок растворим в солях аммония.



2) Открытию катиона NH_4^+ мешают катионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.

3) В присутствии этих катионов реакцию ведут с 50 %-ный раствором тартрата калия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, который с большинством указанных катионов дает комплексные соединения.

3.1 Анализ смеси катионов первой аналитической группы:

Na^+ , K^+ , NH_4^+

Ход анализа. Катион NH_4^+ можно открыть в присутствии катионов K^+ , Na^+ или реактивом Несслера или реакцией с гидроксидом натрия. Открытию катионов K^+ , Na^+ мешает катион NH_4^+ . Если в исследуемом растворе обнаружен катион NH_4^+ , перед открытием катионов его следует удалить из раствора. Для этого возьмите 15-20 капель исследуемого раствора и, поместив в тигель или фарфоровую чашку, выпарьте досуха. Остаток в тигле прокалите до полного прекращения выделения белого «дыма». Охладите содержимое тигля и обработайте 8-10 каплями дистиллированной воды, тщательно перемешайте, после этого проверьте на полноту удаления солей аммония. Только после отрицательной реакции на реактив Несслера можно приступать к открытию катионов.

Обнаружение катиона K^+ . На 2-3 капли исследуемого раствора подействуйте 3-4 каплями раствора гексанитро (III) кобальтата натрия, дайте постоять. Желтый осадок укажет на присутствие катиона K^+ . Проверьте реакцию на катиона K^+ гексанитро (III) купрата натрия свинца и рассмотрите осадок под микроскопом.

Катион Na^+ обнаруживается гексагидроксостибатом калия в присутствии катиона K^+ . Возьмите 3-4 капли сконцентрированного путем выпаривания исследуемого раствора, прибавьте в пробирку такое же количество гексагидроксостибатом калия и потрите о стенки пробирки стеклянной палочкой. Убедитесь, что осадок кристаллический. Не забудьте соблюсти все условия открытия катиона Na^+ . Две капли исследуемого раствора выпарьте досуха на предметном стекле, дайте им остыть и обработайте каплей раствора уранилацетата. Рассмотрите выпавшие кристаллы в микроскоп.

4. ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Ко второй аналитической группе относятся катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Групповым реагентом является разбавленная соляная кислота. Групповой реагент осаждает из водных растворов катионы второй аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде хлоридов серебра $AgCl$, ртути Hg_2Cl_2 и свинца $PbCl_2$. Хлорид свинца хорошо растворим в воде, особенно – при нагревании. При действии группового реагента катионы свинца осаждаются из водного раствора не полностью – частично они остаются в растворе.

Биологическая роль катионов 2 аналитической группы Серебро.

Серебро относится к ультрамикрорезлементам. Это означает, что оно находится в организме в концентрации менее 10^{-12} %. Серебро повышает иммунитет и устраняет все гнилостные бактерии, внедрившиеся и размножающиеся в местах локализации воспаленной различной природой. Коллоидное серебро или серебряная вода помогает там, где не для дезинфекции не могут быть использованы другие средства

Ртуть.

Ртуть накапливается главным образом в печени и почках. При хроническом отравлении ртутью и ее соединениями, появляются металлический привкус во рту, сильное слюнотечение, слуховые и обонятельные галлюцинации, головные боли, наблюдается ослабление памяти.

Все соли ртути ядовиты, но многие из них применяются в медицине.

Свинец.

Биологическая роль свинца не установлена. Его соединения токсичны, токсичная доза 1–3 г, смертельная доза 10г. для человека.

Попадает в организм через пищевод, дыхательные пути, кожу, накапливается в организме и трудно оттуда выводится. При постоянной работе с ним будут появляться различные заболевания, связанные с токсичностью свинца.

Применение в медицинской практике:

– Нитрат серебра AgNO_3 антисептическое и прижигающее средство, применяется в стоматологии для серебрения корневых каналов и кариозных полостей зубов перед их пломбированием.

– Нитрат и хлорид серебра применяются для пропитки перевязочного материала - бумаги, ваты, марли.

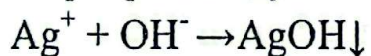
– Ртуть моноклористая Hg_2Cl_2 , назначается только наружно в виде мази при заболевании рогавицы глаза, при бленнорее.

– В медицине соединения свинца применяются только наружно как антисептические и вяжущие средства. Оксид свинца PbO входит в состав свинцового пластыря, используемого при воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе. Добавки свинца используют при изготовлении одежды для медперсонала рентгеновских кабинетов, так как свинец поглощает рентгеновские и γ -лучи.

Реакции катионов серебра Ag^+

1. Едкие щелочи NaOH и KOH выделяют бурый осадок окиси серебра

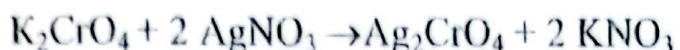
Ag_2O вследствие распада неустойчивой гидроокиси серебра на окись серебра и воду:



Полученный осадок растворим в NH_4OH с образованием аммиачного комплекса серебра:



2. Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 . Хромат калия K_2CrO_4 образует с ионом Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:



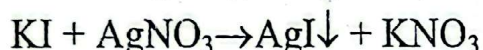
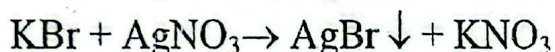
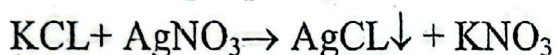
Ход определения. Возьмите в пробирку 2-3 капли раствора нитрата серебра и добавьте 3-4 капли дистиллированной воды и 1-2 капли хромата калия.

Условия проведения реакции:

- 1) Реакцию следует проводить при pH 6,5-7,5.
- 2) В аммиачной среде и сильноокислой, осадок не образуется.
- 3) Ионы Pb^{2+} , Ba^{2+} и др. образующие с CrO_4^{2-} осадки, мешают проведению реакции.

4. Реакция с растворимыми хлоридами, бромидами и йодидами.

Катионы Ag^+ при взаимодействии с растворимыми хлоридами, бромидами и йодидами образуют соответственно осадки: белый - хлорида серебра AgCl , желтоватый - бромида серебра AgBr и желтый - йодида серебра AgI :

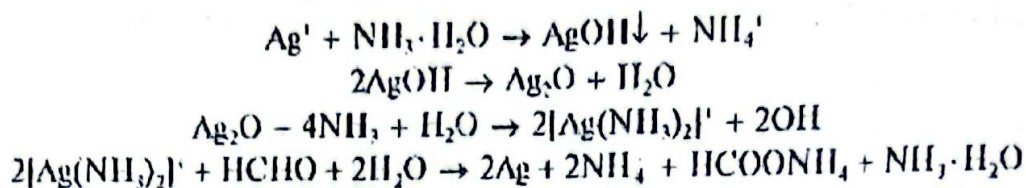


Ход определения. В одну пробирку вносят 2-3 капли раствора KCl , в другую - столько же капель раствора KBr , в третью - столько же раствора KI . В каждую пробирку добавляют по 3-5 капель раствора нитрата серебра AgNO_3 . Наблюдается помутнение растворов и выпадение осадков AgCl , AgBr и AgI .

5. Реакция «серебряного зеркала» с формальдегидом HCHO .

В присутствии в растворах восстановителей катионы Ag^+ восстанавливаются до металлического серебра, которое, осаждаясь на стенках чистой пробирки, образует тонкую блестящую пленку - «серебряное зеркало». В качестве восстановителя часто применяют разбавленный раствор формальдегида в аммиачной среде при слабом нагревании (при сильном нагревании металлическое серебро выделяется в виде черно-бурого осадка). Вначале при реакции катионов Ag^+ саммиаком образуется гидроксид серебра AgOH , переходящий в черно-бурый оксид серебра Ag_2O , который растворяется в избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса

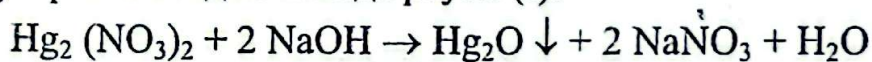
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Этот комплекс при взаимодействии с формальдегидом дает металлическое серебро. Реакцию можно описать так:



Ход определения. В чистую пробирку вносят 3-4 капли раствора AgNO_3 , прибавляют несколько капель раствора аммиака до растворения выпавшего осадка оксида серебра Ag_2O , несколько капель разбавленного раствора формальдегида и слегка нагревают пробирку (избегать сильного нагревания!). Стенки пробирки покрываются тонкой блестящей зеркальной пленкой металлического серебра.

Реакции катионов ртути Hg_2^{2+} ВСЕ СОЛИ РТУТИ ЯДОВИТЫ!

1. Реакция со щелочами. Гидроксиды образуют с катионом ртути (I) черный осадок оксида ртути (I):



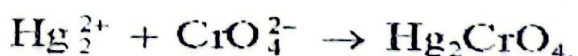
Ход определения. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют 2-3 капли раствора NaOH или KOH . Выделяется черный осадок оксида ртути.

2. Реакция с водным раствором аммиака. Раствор аммиака с катионами $[\text{Hg}_2]^{2+}$ образует смеси соли димеркураммония.



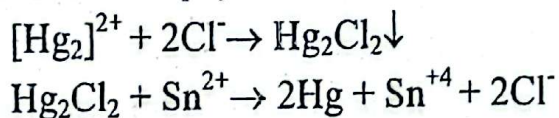
Ход определения. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют 5 капель раствора аммиака. Выпадает черный осадок.

3. Реакция с хромат-ионами K_2CrO_4 . Хромат ионы дают с катионами ртути (I) красный осадок Hg_2CrO_4 , нерастворимый в гидроксидах и в разбавленной азотной кислоте.



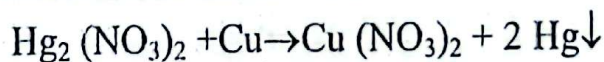
Ход определения. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 . Выпадает красный осадок хромата ртути.

4. Восстановление $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути. При действии на каплю раствора соли ртути (I) 2-3 каплями свежеприготовленного раствора хлорида олова образуется белый осадок, который при стоянии темнеет вследствие восстановления ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути:



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

5. Восстановление Hg^{2+} металлической медью. На медную пластинку поместите каплю раствора соли ртути (I), дайте постоять. Через некоторое время на пластинке образуется серое пятно — металлическая ртуть. Обмойте пластинку фильтрованной бумагой. Оно становится блестящим.

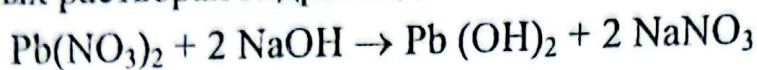


Условия проведения реакции:

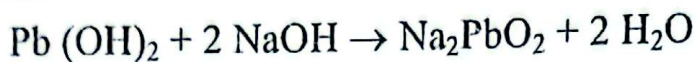
- 1) Медная пластинка д.б. очищена наждачной бумагой;
- 2) Через 2-3 минуты после нанесения раствора оксида ртути (I) на
- 3) пластинку полученное серое пятно надо протереть фильтрованной бумагой;
- 4) Сильные окислители мешают проведению реакции;
- 5) Ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, восстанавливающийся этой реакцией, должны быть
- 6) удалены. Работа проводится в вытяжном шкафу!

Реакции катионов свинца Pb^{2+} СОЕДИНЕНИЯ СВИНЦА ТОКСИЧНЫ!

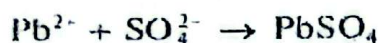
1. Гидроксиды KOH и NaOH образуют с катионом Pb^{2+} белый осадок $Pb(OH)_2$, растворимый как в кислотах, так и в концентрированных растворах гидроксидов:



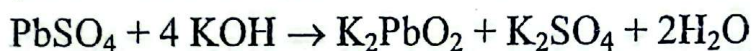
При действии избытка гидроксида образуется плюмбит натрия:



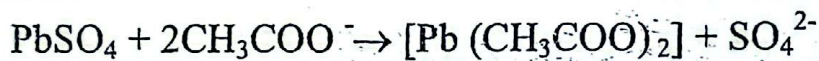
2. Реакция с сульфат-ионами. Катионы Pb^{2+} при взаимодействии в растворе с сульфат-ионами SO_4^{2-} образуют белый осадок сульфата свинца $PbSO_4$:



При нагревании сульфатов свинца с растворами гидроксидов образуются плюмбиты:

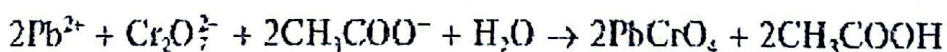
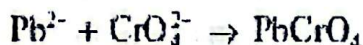


Сульфат свинца растворяется также в 30 % раствора ацетата аммония:



Ход определения. В пробирку вносят 5 капель раствора $Pb(NO_3)_2$ прибавляют столько же капель раствора сульфата натрия или калия. Выпадает белый осадок сульфата свинца. Осадок делят на две части, помещая их в две разные пробирки. К одной части прибавляют раствор щелочи, к другой - 30 % раствор ацетата аммония. Осадок растворяется в обоих случаях.

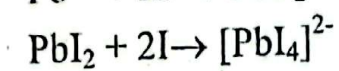
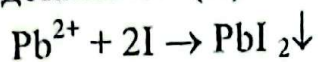
3. Реакция с хромат-ионами и дихромат-ионами. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ в уксуснокислой среде образуют с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца желтого цвета:



Ход определения. В пробирку вносят 2-3 капли раствора $Pb(NO_3)_2$, 2-3 капли раствора ацетата натрия и 3 капли раствора

хромата K_2CrO_4 или дихромата $K_2Cr_2O_7$ калия. Выпадает желтый кристаллический осадок хромата свинца.

4. Реакция с йодид-ионами. Катионы свинца при взаимодействии в растворах с йодид-ионами I^- образуют желтый осадок йодида свинца, растворимый в избытке реактива с образованием тетраiodоплюмбат(II)-ионов $[PbI_4]^{2-}$:



Ход определения. Получите осадок йодида свинца, возьмите часть его и прибавьте несколько капель воды и 2 н раствора уксусной кислоты и нагрейте. Осадок растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде блестящих золотистых кристалликов.

5. Цветная реакция с дитизоном (H_2Dz). 0,05% раствор дитизона (дифенилтиокарбазон) в свежеприготовленном четырехлористом углероде CCl_4 дает с раствором соли свинца кирпично-красное внутрикомплексное соединение. Этой реакции мешают катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ и Cd^{2+} . Для этого прибавляют твердый KCN .

4.1 Анализ смеси катионов II аналитической группы

Ход анализа. Практически нет ни одного реактива, которым можно было бы открывать тот или иной катион второй группы в присутствии других катионов. Поэтому необходимо применять систематический ход анализа, т.е. последовательно выделить каждый катион из этой смеси и затем открывать их. В коническую колбу поместите 20-30 капель исследуемого раствора и, помешивая, добавьте 2 н раствора хлороводородной кислоты. Через 1-2 минуты осадок отфильтруйте и промойте холодной водой, содержащей несколько капель 2 н раствора HCl . При этом хлорид свинца переходит в раствор, а хлорид серебра и хлорид ртути (I) остаются в осадке. В фильтрате открывают катион Pb^{2+} , а в осадке - катионы Ag^+ и $[Hg_2]^{2+}$ (см. табл. 1).

Таблица 1. Схема систематического хода анализа смеси катионов второй аналитической группы.

$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2 HNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + 2 NH_4NO_3$ Ещё более чувствительной реакцией является реакция с $(NH_4)_2S$	
1. Анализируемый раствор обрабатывают на холоде 2н раствором HCl, центрифугируют	
2. Центрифугат (I) отбрасывают	3. Осадок (I) $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$ промывают горячей водой.
4. Центрифугат (II) Pb^{2+} . Открывают Pb^{2+} раствором KI или K_2CrO_4 в CH_3COOH .	5. Осадок (II) $AgCl$, Hg_2Cl_2 обрабатывают 2 н NH_3 .
6. Центрифугат (III) HNO_3 .	7. Осадок (III).

1. Открытие катиона Pb^{2+} . К 3-5 каплям центрифугата добавьте такое же количество раствора йодида калия - образуется желтый осадок йодида свинца PbI_2 , который при нагревании растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде золотистых кристаллов.

2. Открытие катиона Hg_2^{2+} . К оставшемуся осадку в пробирке прилейте 5-7 капель раствора аммиака и перемешайте. Если присутствует катион ртути (I), то осадок чернеет. Хлорид серебра под действием раствора аммиака переходит в раствор в виде комплексной соли, а соль $[HgNH_2]Cl$ и ртуть остаются. Осадок отделите.

3. Открытие катиона Ag^+ . Центрифугат разделите на две части и к одной из них прилейте раствор йодида калия KI, а к другой - азотной кислоты. При наличии катиона Ag^+ в первой пробирке выпадает желтый осадок йодида серебра, во второй - белый осадок хлорида серебра $AgCl$. В том и другом случае происходит разрушение комплекса:

Условия проведения реакции:

- 1) Реакцию проводят при pH 3;

2) В избытке иодида калия осадок растворяется, образуя комплексное

3) соединение $K_2[PbI_4]$. Эта реакция катионов Pb^{2+} позволяет открыть их в присутствии всех аналитических групп;

4) Дифенилтиокарбазол (дитизон) $C_6H_5N=N-C(S)-NHNHC_6H_5$ образует с

5) солями свинца внутрикомплексное соединение, окрашенное в кирпично-красный цвет. Реакция чувствительная. Предельное разбавление 1: 1 250 000.

5. ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ



К третьей группе относятся катионы металлов кальция, стронция, бария. Разбавленная серная кислота группой реагент. Поскольку произведение растворимости CaSO_4 равно $9,1 \times 10^{-6}$, то осаждение ионов кальция разбавленной серной кислотой происходит не полностью. Чтобы не терять катион при анализе, необходимо проводить проверочные реакции на катионах кальция после осаждения катионов третьей группы групповым реагентом или вести осаждение катионов этой группы смесью серной кислоты с этанолом.

Ход определения. Возьмите три центрифужные пробирки, прибавьте по 3-5 капель растворов солей: в первую - хлорида бария, во вторую - хлорида стронция, в третью - хлорида кальция, добавьте в каждую из них по 3 капли раствора серной кислоты, нагрейте на водяной бане и наблюдайте за образованием осадков.

С повышением температуры растворимость солей BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 изменений мало, более полное осаждение происходит в течение 2- минут. Обратите внимание на скорость выпадения осадков при комнатной температуре. Проверьте растворимость в соляной и азотной кислотах. После охлаждения в пробирку, содержащую сульфат кальция добавьте 5 капель ацетона или этилового спирта и проверьте, увеличивается ли количество осадка. Карбонат натрия и другие растворимые соли угольной кислоты дают с катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} белые осадки, растворимые в кислотах (HCl , HNO_3 , CH_3COOH). Проверьте действие раствора карбоната натрия и карбоната аммония на катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и исследуйте растворимость образовавшихся осадков в соляной и уксусной кислотах.

Биологическая роль катионов 3 аналитической группы Кальций.

Прежде всего, кальций является важнейшим структурным компонентом костей и зубов. В состав плотного матрикса кости входит термодинамически и кинетически устойчивая при pH 7,40 форма фосфата кальция — гидроксофосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Фракция внекостного кальция, хотя она составляет всего 1 % его общего содержания в организме, очень важна из-за ее воздействия на свертываемость крови, нервно-мышечную возбудимость и сердечную мышцу. Кальций регулирует работу некоторых эндокринных желез, обладает десенсибилизирующим и противовоспалительным эффектом.

Стронций.

Стронций является аналогом кальция, поэтому он наиболее эффективно откладывается в костной ткани. В мягких тканях задерживается менее 1 %. Стронций с большой скоростью накапливается в организме детей до четырёхлетнего возраста, когда идет активное формирование костной ткани. Избыток его вызывает ломкость костей - «стронциевый рахит». Обмен стронция изменяется при некоторых заболеваниях органов пищеварения и сердечно-сосудистой системы. в медицине радиоактивный стронций используют в качестве аппликаторов при лечении кожных и глазных болезней.

Барий.

В число жизненно важных микроэлементов он не входит. Все растворимые в воде и кислотах соли бария весьма ядовиты. Нерастворимый в воде и кислотах сульфат бария хорошо поглощает рентгеновские лучи, поэтому его применяют с целью исследования желудочно-кишечного тракта человека. В случае тяжелого отравления смерть наступает внезапно. Тяжелые отравления наступают при приеме внутрь 0,2 — 0,5 г солей бария, смертельная доза 0,8- 0,9 г.

Применение в медицинской практике:

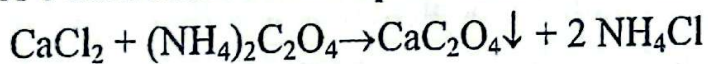
– Гексагидрат хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ применяют как источник ионов кальция и как антиаллергическое средство.

– Полугидрат сульфата кальция (жженный) получают путем прокалывания природного гипса, при смачивании водой он быстро твердеет. На этом свойстве основано его применение для изготовления гипсовых повязок. В стоматологии полугидрат сульфата кальция применяется в качестве слепочного материала при протезировании зубов.

– Сульфат бария BaSO_4 используется как рентгеноконтрастное средство для исследования желудка и кишечника.

Реакции катионов кальция Ca^{2+}

1. Осаждение оксалатами аммония, натрия и калия. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (и др. растворимые соли щавелевой кислоты) образует с катионом белый кристаллический осадок:



Ход определения. В пробирку налейте 3 капли CaCl_2 и каплю раствора уксусной кислоты, затем прилейте 3 капли оксалата аммония и 1-2 капли раствора аммиака. Выпадает белый кристаллический осадок.

Условия проведения реакции:

1) В начале осаждения лучше вести при pH 5-6, затем при pH 7-8.

2) Катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} дают также белые осадки с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, но произведения растворимости различны:

3) $\text{ПР } \text{CaC}_2\text{O}_4 = 2,57 \times 10^{-9}$

4) $\text{ПР } \text{SrC}_2\text{O}_4 = 5,6 \times 10^{-6}$

5) $\text{ПР } \text{BaC}_2\text{O}_4 = 1,6 \times 10^{-7}$.

Осадок оксалата кальция можно считать практически нерастворимым в воде. Растворимость оксалатов в уксусной кислоте различная. Оксалат кальция нерастворим, оксалат бария растворяется в

уксусной кислоте несколько в большей степени, чем оксалат стронция.

2. Оксалаты бария, стронция, кальция растворимы в сильных минеральных кислотах (соляной и азотной).

Ход определения. Возьмите 3 пробирки, в каждую налейте по 3 капли растворов хлорида стронция, хлорида бария, хлорида кальция и прилейте в каждую по 3 капли раствора оксалата аммония. Наблюдайте образование осадков. После этого добавьте в каждую пробирку по 6 капель раствора соляной кислоты. Отметьте, что происходит с осадками.

3. Микрориссталлоскопическая реакция.

Образование осадка сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии катиона Ca^{2+} с серной кислотой можно легко заметить, если проводить реакцию на предметном стекле, наблюдая выпавшие кристаллы под микроскопом.

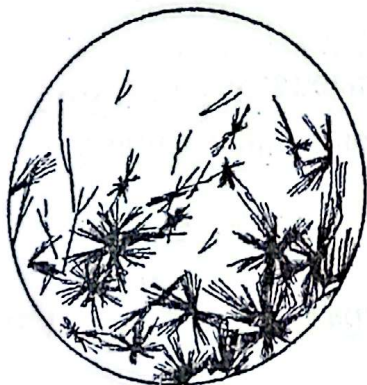


Рис. 3. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ход определения. Одну каплю раствора соли кальция поместите на предметное стекло, добавьте каплю 2 н раствора серной кислоты и осторожно нагрейте на слабом пламени горелки до появления белой каймы. По краям капли образуют игольчатые кристаллы в виде пучков или звездочек. При наличии в катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} поступают следующим образом: добавляют 4 капли 2 н раствора серной кислоты, нагревают 5-5 минут на водяной бане, при этом Ba^{2+} и Sr^{2+} переходят в

осадок, а ионы остаются в растворе. Осадок отцентрифугированием (фильтрованием) центрифугата помещают на предметное стекло, упаривают до появления белой каймы, а рассматривают кристаллы под микроскопом.

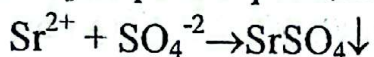
4. Окрашивание пламени.

Летучие соли кальция, особенно хлориды, окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет. Крупинку соли кальция смачивают каплей концентрированной соляной кислотой и вносят на ушке платиновой проволоки в бесцветное пламя горелки.

Реакции катионов стронция Sr^{2+}

Катион Sr^{2+} не имеет специфических реакций.

1. Осаждение гипсовой водой. Гипсовая вода (насыщенный водный раствор гипса - $\text{Ca SO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) образует с катионами Sr^{2+} осадок сульфата стронция.



Ход определения. В пробирку налейте 4 капли раствора нитрата стронция, добавьте 5-6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане и наблюдайте образование осадка.

Условия проведения реакции:

1) Реакция с гипсовой водой может применяться при отсутствии катионов бария, а также катионов, которые дают трудно растворимые осадки с анионом SO_4^{2-} .

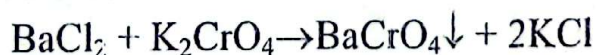
2) Нагревание ускоряет образование осадка.

3) Так как осадок SrSO_4 появляется не сразу, то следует дать постоять смеси 10-15 минут.

4. Окрашивание пламени. Соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

Реакции катионов бария Ba^{2+}

1. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионом Ba^{2+} желтый осадок хромата бария, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах:



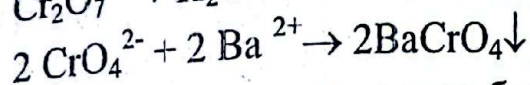
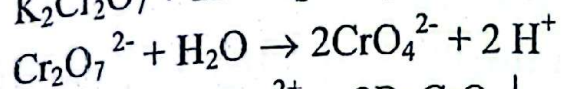
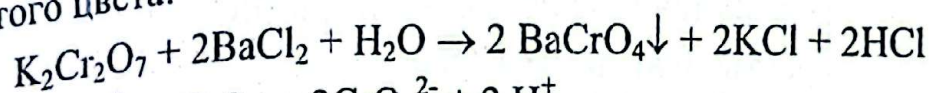
Ход определения. Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлора бария или нитрата бария, добавьте 3 капли раствора хромата калия и 3 капли раствора уксусной кислоты. Нагрейте на водяной бане.

При нагревании выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария.

Условия проведения реакции:

- 1) Реакция проводится в нейтральной или слабокислой среде.
- 2) Выпадение осадка способствует нагреванию.
- 3) Катионы свинца и др. мешают проведению реакции, так как дают с хроматом иона осадки.

2. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ дает с катионом бария также осадок желтого цвета:



В осадок выпадает хромат бария, так как в растворе протекает взаимодействие ионов $Cr_2O_7^{2-}$ с водой. Концентрация образующихся при этом хромат ионов достаточна для осаждения иона бария.

Ход определения. Возьмите в пробирку 3 капли раствора хлорида бария или нитрата бария, добавьте 3 капли раствора дихромата калия, раствор дает желтый кристаллический осадок хромата бария.

Условия проведения реакции:

- 1) Реакцию проводить при избытке ацетата натрия (для полноты осаждения иона бария);
- 2) Ионы Sr^{2+} , Ca^{2+} в присутствии ацетатного буферного раствора не мешают открытию иона бария.

3. Окрашивание пламени. Легучие соли бария, лучше всего хлориды, окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

5.1 Анализ смеси катионов III аналитической группы

Таблица 2. Схема систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы (без осадка).

1. К испытуемому раствору добавляют CH_3COONa и Cr_2O_7 , центрифугируют (I). Проверяют на полноту осаждения Ba^{2+} .		
2. Осадок (I) BaCrO_4 не исследуется.	3. Центрифугат (I) содержит катионы Sr^{2+} , Ca^{2+} (CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	
	4. Осаждают катионы Sr^{2+} , Ca^{2+} действием Na_2CO_3 ($\text{pH} > 10$)	
	5. Осадок (II) SrCO_3 , CaCO_3 промывают водой и растворяют в CH_3COOH	6. Центрифугат (II) не исследуется
	7. Центрифугат (III) $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Открывают катионы Sr^{2+} реактивом CaSO_4 при нагревании и отделяют Sr^{2+} действием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	9. Центрифугат (IV) Ca^{2+} и избыток $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Открывают катионы Ca^{2+} $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Проверочная реакция на Ca^{2+} .
	8. Осадок (III) SrSO_4 . Катион Sr^{2+} проверяют на пламя, переводя в летучие соединения.	

Ход анализа: Ввиду того, что дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает в уксуснокислой среде осадок только с катионами Ba^{2+} , то обычно катионы Sr^{2+} и Ca^{2+} , добавляя к испытуемому раствору ацетат натрия и раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не выпадают (см. табл.) При этом катионы Ba^{2+} переходят в осадок хромат-ионов CrO_4^{2-} остаются в растворе. Осадок отфильтровывают или отделяют центрифугированием и проверяют полноту отделения. К части центрифугата добавляют гипсовую воду и нагревают на водяной бане 7-8 минут; если при стоянии выпадает осадок, то в растворе находятся катионы Sr^{2+} .

Если в растворе есть катионы Sr^{2+} , то к центрифугату (фильтрату), который не содержит гипсовой воды, добавляют раствора карбоната натрия и отделяют осадок карбонатов стронция и каль-

ция, промывают его 2 раза дистиллированной водой, растворяют в уксусной кислоте.

К раствору добавляют сульфат стронция, а катионы Ca^{2+} остаются в растворе в виде комплексной соли $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ (см. табл.2).

Обнаружение и отделение катионов Ba^{2+} . В коническую пробирку берут 3 капли испытуемого раствора, прибавляют 3-4 капли ацетат натрия и 3 капли раствора дихромата калия. Если осадок образуется, то это указывает на присутствие катионов Ba^{2+} . Для удаления катионов Ba^{2+} берут в коническую пробирку 5-6 капель раствора уксусной кислоты и 5-6 капель раствора дихромата калия, перемешивают стеклянной палочкой, дают стоять 2-3 минуты и отделяют осадок фильтрованием.

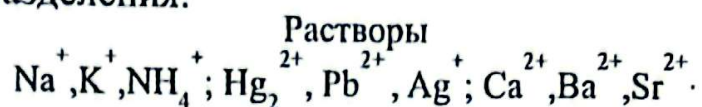
Обнаружение катионов Sr^{2+} . Центрифугат (фильтрат) после проверки на полноту осаждения катионов Ba^{2+} в количестве 2-3 капель помещают в пробирку при помощи пипетки, добавляют 2-3 капли гипсовой воды, нагревают на водяной бане до 70°C и дают постоять 15-20 минут. Образование осадка говорит о присутствии в испытуемом растворе катионов Sr^{2+} . После проверяют на пламя. Карминово-красное окрашивание указывает на присутствие катионов Sr^{2+} .

Обнаружение катионов Ca^{2+} . 4-5 капель центрифугата (после отделения катионов стронция) вносят в коническую пробирку, добавляют равный объем раствора карбоната натрия, перемешивают стеклянной палочкой. Образовавшийся осадок карбонатов стронция и кальция отделяют и промывают дистиллированной водой (с целью удаления избытка хромат-ионов), растворяют в уксусной кислоте и добавляют раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом катион стронция осаждается в виде сульфата, а Ca^{2+} остается в основном растворе. Осадок отделяют, а сульфат делят на две части.

В первой половине добавляют раствор оксалата аммония, а во второй половине прибавляют ацетон или спирт. Появление осадка указывает на наличие катионов Ca^{2+} .

5.2 Анализ смеси катионов I-III аналитических групп

Схема разделения:



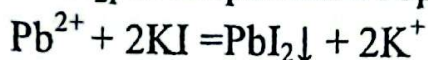
+HCl

↓

В осадке II группа катионов AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂

+ H₂O_(горячая)

PbCl₂ растворяется в горячей воде. Чтобы доказать его наличие



На фильтре остается осадок AgCl, Hg₂Cl₂, который обрабатывают NH₄OH концентрированный. При этом AgCl растворяется и уходит в фильтрат в виде комплексной соли [Ag(NH₃)₂]Cl при добавлении к которому избытка HCl выпадает осадок AgCl белого цвета.

Оставшийся на фильтре осадок Hg₂Cl₂ под действием NH₄OH чернеет, т.к. образуется металлическая ртуть и амидохлорная ртуть HgNH₂Cl.

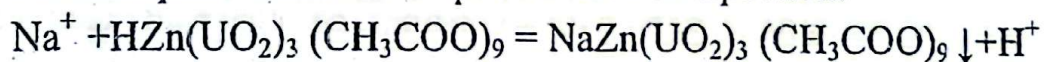
К оставшемуся фильтрату, содержащему Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ добавляют раствор H₂SO₄ в присутствии этилового спирта. В осадке третья группа катионов BaSO₄, CaSO₄, SrSO₄. Осадок обрабатывают Na₂CO₃. Сульфаты превращаются в карбонаты BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃. Добавляют CH₃COOH. Образуются хорошо растворимые Ba(CH₃COO)₂, Ca(CH₃COO)₂, Sr(CH₃COO)₂. При нагревании осадок растворяется. В полученном растворе затем открывают каждый катион третьей аналитической группы, как было описано в разделе 2.6.

В фильтрате после удаления катионов 2 и 3 группы остается первая группа катионов. Катион NH₄⁺ мешает открытию ионов K⁺ и Na⁺, поэтому анализ катионов первой группы начинают с обнаружения иона NH₄⁺.

а) Катион NH_4^+ можно открыть в присутствии катионов K^+ , Na^+ реактивом Несслера или реакцией с гидроксидом натрия. Открытию катионов K^+ , Na^+ мешает катион NH_4^+ . Если в исследуемом растворе обнаружен катион NH_4^+ , перед открытием катионов его следует удалить из раствора. Для этого возьмите 15-20 капель исследуемого раствора и, поместив в тигель или фарфоровую чашку, выпарьте досуха. Остаток в тигле прокалите до полного прекращения выделения белого «дыма». Охладите содержимое тигля и обработайте 8-10 каплями дистиллированной воды, тщательно перемешайте, после этого проверьте на полноту удаления солей аммония. Только после отрицательной реакции на реактив Несслера можно приступить к открытию катионов.

б) Обнаружение катиона K^+ . На 2-3 капли исследуемого раствора подействуйте 3-4 каплями раствора гексанитро (III) кобальтата натрия, дайте постоять. Желтый осадок укажет на присутствие катиона K^+ . Проверьте реакцию на катиона K^+ гексанитро (III) купрата натрия свинца и рассмотрите осадок под микроскопом.

в) Не забудьте соблюсти все условия открытия катиона Na^+ . Две капли исследуемого раствора выпарьте досуха на предметном стекле, дайте им остыть и обработайте каплей раствора уранилацетата. Рассмотрите выпавшие кристаллы в микроскоп.



После проведения работы сделайте вывод о присутствии катионов первой группы в исследуемом растворе.

Пробы окрашивания пламени катионов I-III аналитических групп:

Na^+ - желтый;

K^+ -фиолетовый;

Ca^{2+} - коричнево-красный;

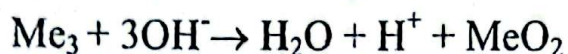
Ba^{2+} -желто-зеленый;

Sr^{2+} - коричнево-красный.

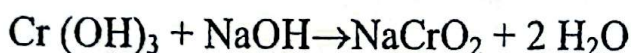
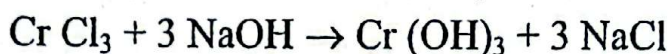
6. ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА

КАТИОНОВ Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} ионы As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}

К четвертой группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и ионы As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Групповым реагентом на катионы четвертой группы являются гидроксид натрия или гидроксид калия (в избытке). Образующиеся гидроксиды амфотерны, способны диссоциировать в растворе и по типу основания и по типу кислоты:



Хромиды и алюминаты устойчивы только в присутствии избытка гидроксидов. Большинство солей катионов четвертой группы подвергаются гидролизу. Гидроксиды NaOH , KOH со всеми катионами четвертой группы (исключение - мышьяк) образуют гидроксиды, растворяющиеся в избытке реагента:



Ход определения. Возьмите 5 пробирок и внесите в каждую по капли раствора соответствующей соли (AlCl_3 , CrCl_3 , ZnCl_2 , Na_2HAsO_4), добавьте по 4 капли раствора гидроксида натрия или калия, перемешайте стеклянной палочкой отметьте образование и цвет осадка, напишите уравнение химической реакции. Налейте в каждую из них по 6-7 капель раствора гидроксида натрия, перемешайте стеклянной палочкой и проверьте растворение осадков в избытке реактива. Гидроксид хрома в присутствии катионов цинка не растворяется в избытке гидроксида натрия вследствие образования цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$, явление носит название осаждение и может быть использовано при анализе. Растворимые карбонаты Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждают катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} в виде соответствующих гидроксидов, катионы Zn^{2+} в виде основных солей As^{3+} , As^{5+} осадка не образуют. Проведите реакции карбоната натрия с катионами Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} и As^{3+} .

Биологическая роль катионов 4 аналитической группы Алюминий.

Алюминий достаточно сильно влияет на человеческий организм, поскольку его можно обнаружить почти во всех органах. В организме человека алюминия больше всего в легких (до 43 мг/кг), а его суммарное содержание составляет не более 50 мг. Алюминий в организме человека обеспечивает установление связи с азотом и кислородом, а также необходим организму для поддержания работы окологцитовидных желез и для образования фосфатных и белковых соединений.

Хром.

Металлический хром нетоксичен, а растворимые соединения хрома ядовиты. Пары хромовой кислоты повреждают слизистые оболочки носа и дыхательных путей; хроматы и дихроматы разъедают кожу и вызывают экзему, а также повышают чувствительность ко многим аллергенам. Организм взрослого человека содержит 5-6 мг хрома. Наибольшие концентрации хрома наблюдаются в печени и почках (0,6 мкг/кг), а также в хрящевой и костной ткани, кишечнике, щитовидной железе. Хром относится к биогенным элементам, который содержится в тканях растений и животных, и необходим для нормального развития и функционирования организма.

Важнейшая его биологическая роль состоит в регуляции синтеза жиров, углеводного обмена и уровня глюкозы в крови. Хром входит в состав низкомолекулярного органического комплекса - фактора толерантности к глюкозе, обеспечивающего поддержание нормального уровня глюкозы в крови. Хром вместе с инсулином действует как регулятор уровня сахара в крови, обеспечивая нормальную активность инсулина. Хром принимает участие в регуляции обмена холестерина (входит в состав фермента трипсина) и является активатором некоторых ферментов, участвуя в регуляции работы сердечной мышцы и функционировании кровеносных сосу-

дов. Также хром способствует выведению из организма токсинов, солей тяжелых металлов, радионуклидов.

Цинк.

Следствием участия цинка в окислительно-восстановительных реакциях является снижение обменных процессов при цинк-дефицитных состояниях. Цинк необходим для превращения витамина А в организме в активную форму. К снижению усвоения цинка ведут некоторые заболевания желудочно-кишечного тракта, и тогда проявляются такие симптомы его недостаточности, как язвенный дерматит, задержка роста или гипогонадизм. Добавление цинка в пищу препятствует развитию болезни Альцгеймера.

Мышьяк.

Мышьяка в организме взрослого человека немного - всего около 15 мг. Основная часть его содержится в легких, печени, эпителии и тонком кишечнике. Всасывание мышьяка происходит в желудочно-кишечном тракте. В экспериментах, проведенных на мышах, удалось уменьшить заболеваемость раком именно с помощью специально подобранных доз мышьяка.

Но если концентрация мышьяка в продуктах питания или в почве переступит границу и приблизится к ядовитым дозам, то число смертельных случаев, вызванных раком гортани, глаз или лейкозием, увеличится. Известно, что некоторые формы аллергии могут быть вызваны дефицитом мышьяка в организме.

Олово.

Олово входит в состав желудочного фермента гастрина, оказывает влияние на активность флавиновых ферментов, способно усиливать процессы роста. Полагают, что оптимальная интенсивность поступления олова в организм составляет 2-10 мг/день. Дефицит олова может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (1 мг/день и менее), а порог токсичности равен 20 мг/день.

Оказалось, что если дефицит олова не устраняется, он ведет к развитию глухоты.

Ртуть.

При отравлении ртутью симптомы – раздражительность, повышенная возбудимость, потеря памяти, бессонница, они возникают после хронического воздействия на организм человека концентрации ртути в воздухе, превышающей $0,1 \text{ мг/м}^3$. Наиболее типичные симптомы отравления ртутью – сужение полей зрения, ухудшение слуха, атаксия, которые обычно необратимы.

Применение в медицинской практике:

– Алюминия гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ используют внутрь как антацидное средство при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, острых и хронических гиперацидных гастритах и пищевых отравлениях.

– Силикат алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (белая глина, каолин) используется, как адсорбирующее средство и применяют наружно, как правило, в виде присыпок, мазей и паст при лечении кожных заболеваний.

– Натрия хромат (меченый хром -51) применяют для диагностики различных заболеваний крови и желудочно-кишечных кровотечений. При введении изотонического раствора хром прочно соединяется с белками крови.

– Цинка оксид ZnO при местном применении в составе мазей способствует быстрому заживлению кожных повреждений, оказывает противовоспалительное воздействие на кожу.

– Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 применяют наружно как некротизирующее средство при кожных заболеваниях в виде пасты.

– Хлористое олово (*Stannum chloratum*) давалось в виде пилюль или раствора при эпилепсии и некоторых неврозах, при ленточных глистах. Кроме того, применялось наружно - при экземе в виде раствора.

Реакции катионов алюминия Al^{3+}

1. Реакция с гидроокисью аммония. Растворимые гидроокиси выделяют белый студенистый осадок гидроокиси алюминия.



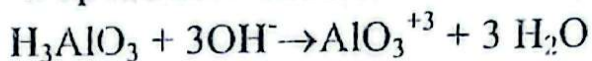
С полученным осадком гидроокиси алюминия проделайте следующие реакции.

а) $Al(OH)_3$ – амфотерный электролит и проявляет свойства, как основания, так и кислоты:

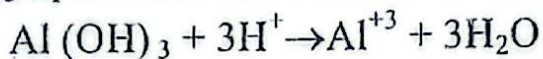
Прибавьте к части осадка несколько капель раствора едкого натрия или калия и перемешайте, осадок растворяется. При этом образуются комплексные ионы:



$Al(OH)_3$ превращаясь при действии едких щелочей в анионы мета- и ортоалюминевой кислоты, приобретает свойства кислоты:



б) Прибавьте к раствору алюминатанесколько капель хлороводородной кислоты, осадок растворяется. В этом случае $Al(OH)_3$ проявляет себя как основание:



Условия проведения реакции.

1) Реакцию следует проводить при $pH > 4,1$. Избыток свободных едких щелочей и кислот, растворяющих гидроокись алюминия, препятствует образованию осадка.

2) Осаждение ведут при нагревании до кипения.

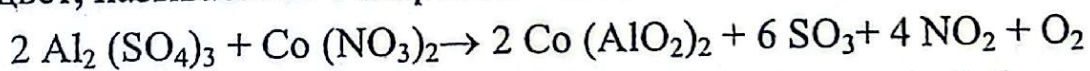
3) Полное выделение осадка происходит в присутствии большого избытка NH_4Cl .

2. Алазарин (1,2-диоксиантрахинон $C_{14}H_6O_2OH$) в аммиачной среде образуют с $Al(OH)_3$ труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком.

Ход определения. На полоску фильтрованной бумаги нанесите 1-2 капли раствора хлорида алюминия, подержите 1-2 минуты над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Катион Al^{3+} осаждается в виде гидроксида. На полученное влажное пятно поме-

стите, каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака, при этом образуется ализаринат аммония красно-фиолетового цвета. Осторожно подержите бумажку над пламенем горелки; окраска становится бледно-желтой, а пятно ализаринового лака розово-красного цвета. Присутствие катионов Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} мешает открытию катиона Al^{3+} таким способом. Тогда на фильтрованной бумаге помещают капли раствора гексацианоферрата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а затем в центр пятна вносят каплю исследуемого на катион алюминия раствора. Образуется пятно, состоящее из окрашенной центральной части и водяного бесцветного кольца. Осадок содержит катионы Zn^{2+} , Sn^{2+} и частично катион Cr^{3+} , а катион алюминия содержится в периферической части. Это пятно выдерживают над парами аммиака, который осаждает катион алюминия в виде гидроксида. Затем пятно перечеркивают капилляром, содержащим ализарин, снова обрабатывают парами аммиака и высушивают, держа бумажку высоко над пламенем горелки. При наличии катионов алюминия внешняя часть кольца в тех местах, которые перечеркнуты ализарином, окрашиваются в оранжевый цвет.

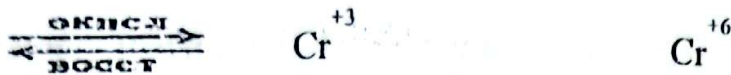
3. Реакция на катион Al^{3+} сухим путем. Реакция идет с очень разбавленным раствором нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, имеющий синий цвет, называемый Тенаровой синью:



Ход определения. Возьмите полоску фильтровальной бумажки, смочите её исследуемым раствором и разбавленной азотной кислотой, подержите в токе теплого воздуха над горелкой, смочите разбавленным раствором 0,05н нитрата кобальта, а затем сожгите. При наличии катиона алюминия пепел, который получится, при сжигании имеет темно-синюю окраску. Проведение этой реакции мешают катионы Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} .

Реакции катионов хрома Cr^{3+} .

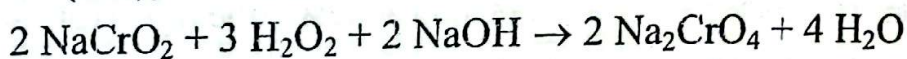
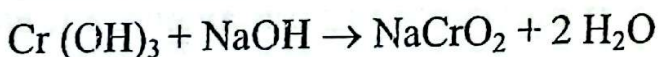
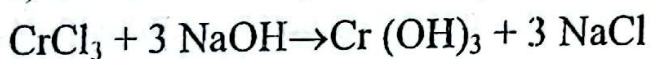
Для ионов хрома характерны реакции окисления-восстановления из Cr^{+3} до Cr^{+6} .



Превращение ионов Cr^{+3} в соединения происходит как в щелочной, так и в кислой среде. В щелочной среде образуется хромат-ионы CrO_4^{2-} , а в кислой - бихромат-ионы CrO_7^{2-} . CrO_4^{2-} ионы легко превращаются в CrO_7^{2-} ионы при изменении pH среды. Хром образует два ряда устойчивых солей: соли оксида хрома и соли хромовой и двуххромовой кислоты. Растворы солей, содержащие катиона хрома, имеют зеленую или фиолетовую окраску. Растворы, имеющие хромат-ион CrO_4^{2-} - желтую окраску, дихромат-ион CrO_7^{2-} - оранжевую окраску.

1. Реакции окисления катиона Cr^{3+} и CrO_4^{2-} могут протекать, в щелочной и в кислой среде:

а) *Окисление в щелочной среде пероксидом водорода H_2O_2 :*



Ход определения. Налейте в пробирку 3-4 капли раствора соли хрома (III), добавьте 2-3 капли раствора пероксида водорода и 4 капли раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирки нагревайте в течение 3-4 минут. В присутствии ионов CrO_4^{2-} раствор над осадком окрасится в желтый цвет. Охладить осадок, отфильтровать и к фильтрату добавьте раствор азотной кислоты до появления оранжевой окраски. Прилейте 6-8 капель смеси эфира с изомилловым спиртом и 2-3 капли раствора пероксида водорода. Смесь перемешайте. Интенсивно синяя окраска верхнего слоя указывает на образование надхромовой кислоты $\text{H}_2 \text{CrO}_6(\text{CrO}_5)$.

Условия проведения реакции.

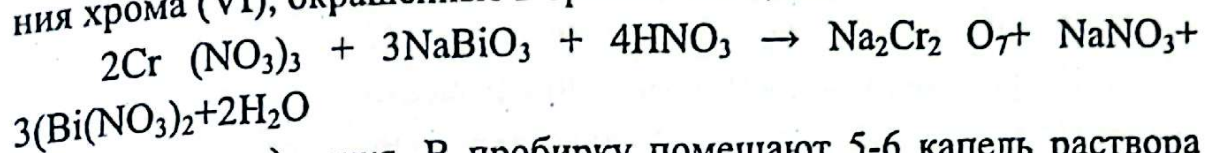
1) Щелочная среда для окисления Cr^{3+} до CrO_4^{2-} .

2) Превращение CrO_4^{2-} в H_2CrO_6 протекает в кислой среде

б) *Окисление в кислой среде висмутатом натрия NaBiO_3 .*

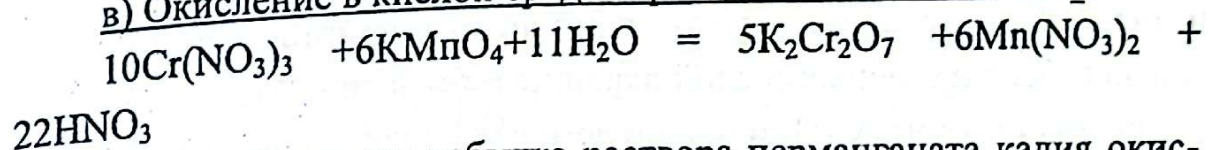
Одной из важнейших реакций окисления хрома (III) в кислой среде является реакция с NaBiO_3 в азотнокислой или сернокислой

среде. При действии висмутатом натрия в азотнокислой среде зеленые или фиолетовые соединения хрома (III) окисляются в соединения хрома (VI), окрашенные в оранжевый цвет:

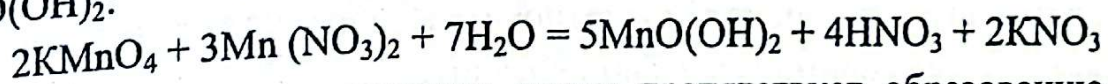


Ход определения. В пробирку помещают 5-6 капель раствора висмутата натрия, каплю HNO_3 и в полученную окислительную смесь вводят 2-3 капли нитрата хрома (III).

в) Окисление в кислой среде перманганатом калия KMnO_4 .



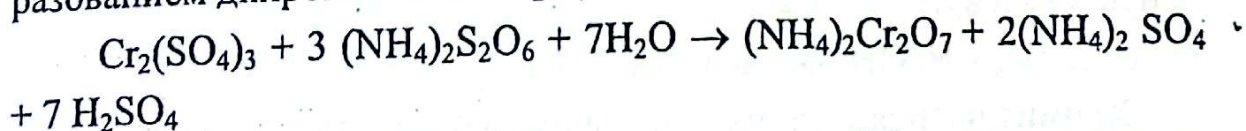
При прибавлении избытка раствора перманганата калия окисляется катион марганца(II) Mn^{2+} и выделяется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



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

Ход определения. Налейте в пробирку 3-4 капли раствора сульфата или нитрата (но не хлорида!) хром(III), 3-4 капли раствора серной кислоты, смесь нагревают и прибавляют к ней по каплям раствор KMnO_4 до приобретения раствором желто-оранжевой окраски. При дальнейшем прибавлении раствора KMnO_4 выпадает бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

г) Окисление катиона Cr^{3+} в кислой среде персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Реакция окисления в кислой среде протекает с образованием дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Ход определения. В пробирку помещают 5-6 капель раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6$, каплю 2н. раствора серной кислоты H_2SO_4 и каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 (катализатор). В полученную смесь вводят 2-3 капли раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ или нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Пробирку нагрейте на водя-

ной бане. После нагревания раствор приобретает оранжевый цвет, образуется анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

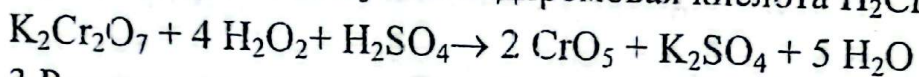
Условия проведения реакции.

- 1) Реакцию проводят в кислой среде при pH 1-2.
- 2) Нагревание ускоряет протекание реакции.
- 3) Ионы-восстановители мешают проведению реакции.

Продолжение реакции:

2. Получение надхромовой кислоты H_2CrO_6 .

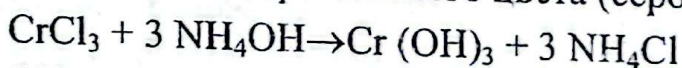
Ход определения. Раствор охладить и добавить к нему 2-3 капли пероксида водорода, смесь изомилового спирта с эфиром и быстро взболтать, верхний слой окрашивается в синий цвет, образуется пероксид хрома CrO_5 или надхромовая кислота H_2CrO_6 :



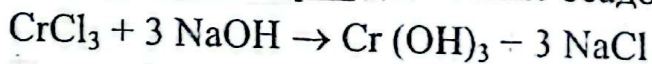
3. Реакция осаждения. Гидроксид NaOH и KOH при действии на катион Cr^{3+} в присутствии катиона Zn^{2+} образуют осадок цинката хрома, нерастворимого в избытке осадителя.

Ход определения. Возьмите 3 капли раствора CrCl_3 и 3 капли ZnCl_2 . Перемешайте стеклянной палочкой и добавьте 10-12 капель гидроксида натрия. Напишите уравнение реакции.

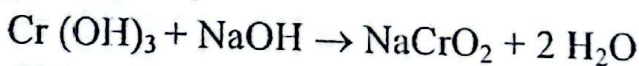
4. Водный раствор аммиака образует с катионом хрома осадок гидроксида хрома серо-зеленого цвета (серо-фиолетового):



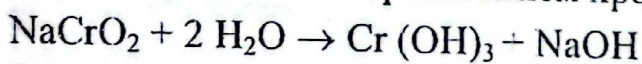
5. Гидроксид натрия дает также осадок гидроксида хрома:



При избытке гидроксидов NaOH , KOH гидроксид хрома растворяется с образованием хромита, имеющего красивую ярко-зеленую окраску:

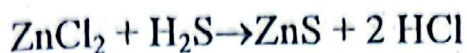


Хромит натрия в отличие от алюмината натрия гидролизуется водой при нагревании с образованием хромита гидроксида хрома:



Реакции катионов цинка Zn^{2+}

1. Реакция с сероводородом. Сероводород, взаимодействуя с солями цинка, образует белый осадок сульфида цинка ZnS :

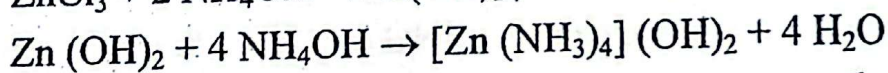
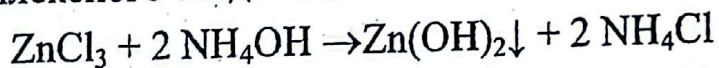


Ход определения. В пробирку налейте 3-4 капли раствора хлорида цинка, добавьте 2-3 капли раствора ацетата натрия и 5-7 капель сероводородной воды. Наблюдайте за образованием осадка. Проверьте рН раствора универсальной индикаторной бумажкой (при какой величине рН осадок сульфида цинка будет растворяться?). В отличие от других катионов III аналитической группы ионы цинка можно осадить сероводородом, что отличает цинк от других катионов этой группы.

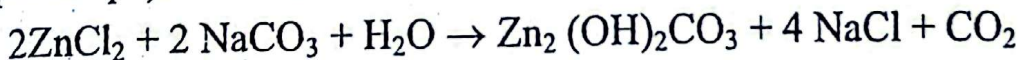
Условия проведения реакции.

- 1) Уксуснокислая среда.
- 2) Кислотность раствора должна быть не очень большой (рН=1,5)
- 3) Окислители мешают проведению реакции.

2.Осаждение аммиаком. При осторожном прибавлении по каплям раствор аммиака дает с катионом Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения аммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:



3.Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют, белый осадок основной соли (состав зависит от температуры и концентрации раствора):



4.Реакция с гексациано (II) - ферратом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Гексациано (II) - феррат калия образует с катионом Zn^{2+} белый осадок двойной соли:



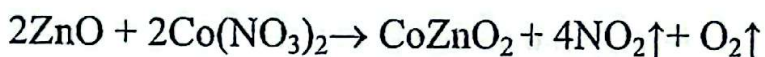
Эта реакция позволяет отличить катион Zn^{2+} от катиона Al^{3+} .

5.Раствор дифенилтиокарбозона (дитизона) в хлороформе или в четыреххлористом углероде дает с катионом Zn^{2+} внутриклеточ-

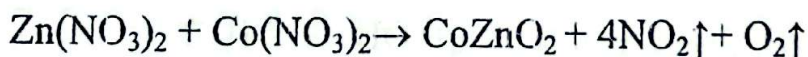
ную соль красного цвета. Эта соль окрашивает в щелочной среде не только хлороформный слой, но и водный.

Ход определения. Налейте в пробирку 2-3 капли анализируемого раствора, добавьте 5 капель 2 н раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок отцентрифугируйте. Каплю центрифугата поместите на предметное стекло и обработайте 2-3 каплями раствора дитизона в хлороформе, перемешайте стеклянной палочкой, пока весь растворитель не испарится. При наличии катиона Zn^{2+} водный раствор приобретает розовую или красную окраску. При отсутствии его можно наблюдать желтую окраску.

6.Получение зелени Ринмана. При нагревании цинка с небольшими количествами нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$ образуется цинкат кобальта, так называемая зелень Ринмана.



Только что полученный осадок $Zn(OH)_2$ или $Zn(NO_3)_2$ помещают на крышке микротигля на полоску фильтровальной бумаги, смоченной предварительно каплей раствора $Co(NO_3)_2$, и осторожно нагревают до озоления бумаги. Получается зеленая зола вследствие образования зелени Ринмана:



7.Микрорископическая реакция. На предметное стекло поместите каплю исследуемого раствора, подкисленного уксусной кислотой, прибавьте каплю раствора тетрародана (II) -меркурата аммония $(NH_4)_2 [Hg(SCN)_4]$. Рассмотрите кристаллы тетрародана (II) - меркуата цинка $Zn[Hg(SCN)_4]$ под микроскопом. Кристаллы из нейтральных или щелочных растворов имеют вид крестов и дендритов, а из подкисленных вид треугольников или клиньев.

Если анализируемые растворы очень разбавлены, то капли выпарить на предметном стекле, а сухой остаток обрабатывают каплей реактива.

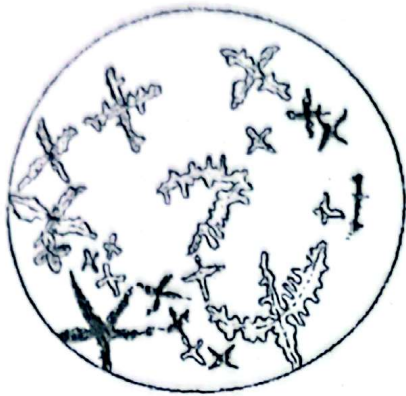


Рис. 4. Кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$

Условия проведения реакции.

- 1) Испытуемый раствор подкислить уксусной кислотой;
- 2) Концентрация растворов умеренная.

Мешает открытию катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др;

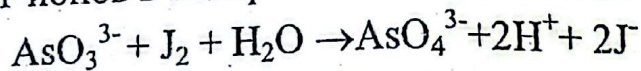
- 3) В присутствии катиона Co^{3+} осадок окрашивается в синий цвет.

Реакции ионов мышьяка As^{3+} и As^{5+}

Соединения мышьяка ядовиты! Осторожно!

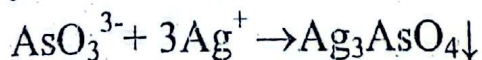
Как известно, в водных средах мышьяк(III) и мышьяк(V) считают катионами As^{3+} и As^{5+} условно, соответствующие соединения присутствуют обычно не в форме указанных катионов, а в форме анионов - арсенит-ионов AsO_3^{3-} или арсенат-ионов AsO_4^{3-} .

1. Реакция с йодной водой. Йод окисляет арсенит-ионы до арсенат-ионов в нейтральной или слабощелочной среде:

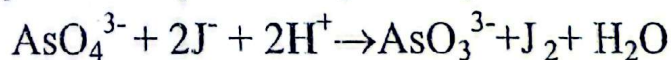


Ход определения. Налейте в пробирку 3-5 капель раствора арсенита натрия, добавьте твердый гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ до слабощелочной среды ($pH=8$) и 2-3 капли водный раствор йода. Желтая окраска йода обесцвечивается.

2. Реакция с нитратом серебра $AgNO_3$. Нитрат серебра с ионом AsO_3^{3-} образует желтый осадок арсенита серебра, растворимый в HNO_3 и NH_4OH :

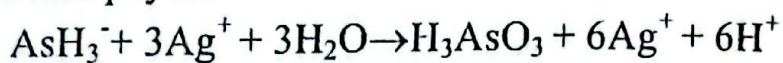


3. Реакция с иодидом калия KJ . Калия иодид окисляется в кислой среде арсенат-анионами до свободного йода, окрашивающего в присутствии крахмала раствор в темно-синий цвет:



Ход определения. К нескольким каплям концентрированной HCl добавляют 2 капли раствора Na_3AsO_4 и 2 капли KJ. При добавлении крахмала наблюдается темно-синий цвет.

В данной реакции водород выделяясь, восстанавливает As^{3+} и As^{5+} в мышьяковый водород AsH_3 . Он взаимодействуя с нитратом серебра или хлоридом ртути дает темное пятно металлического серебра или ртути.

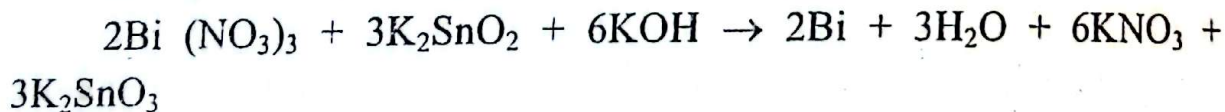
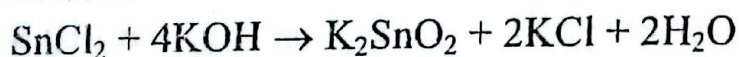


Ход определения. В пробирку поместите 2г химически чистого цинка и прилейте 6-7мл 5н. раствора соляной кислоты и 10 капель исследуемого раствора. В верхнюю часть пробирки поместите тампон из ваты, увлажненный раствором ацетата свинца. Пробирку закройте фильтровальной бумагой, пропитанной 0,01н. раствором нитрата серебра. При наличии ионов As^{3+} и As^{5+} появляется черное пятно.

Реакции ионов олова Sn^{2+} , Sn^{4+}

Олово проявляет валентность 2 и 4. Олово дает два ряда соединений, в которых входят Sn^{2+} , Sn^{4+} .

1. Соли висмута в щелочном растворе восстанавливаются станидом до металлического висмута, который выделяется в виде черного осадка.



Ход определения. В пробирку налейте 4 капли раствора, содержащего катион Sn^{2+} , прибавьте 6-7 капель 2 н раствора гидроксида калия и отцентрифугируйте осадок, если он получается. 2-3 капли центрифугата поместите в пробирку и добавьте 1-2 капли раствора нитрата висмута. При наличии катиона Sn^{2+} выпадает черный бархатистый осадок висмута.

Условия проведения реакции.

1) К раствору добавляют гидроксид калия до образования K_2SnO_2 ;

2) В присутствии иона Sb^{3+} открытие катиона олова ведут, добавив анилин.

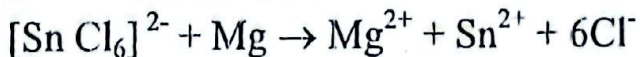
Ход определения. На полоску фильтрованной бумаги нанесите каплю раствора нитрата висмута, высушите, нанесите капли исследуемого раствора и затем капли анилина $C_6H_5NH_2$. Через некоторое время на бумаге появляется темное пятно. Напишите уравнения проделанных реакций.

2. Сероводородная вода в кислых растворах дает с катионом Sn^{2+} осадок темно-коричневого цвета сульфида олова:

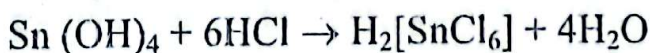


Ход определения. В пробирку налейте 2-3 капли раствора, содержащего катион Sn^{2+} , при подкислении соляной кислотой образуется шоколадного цвета осадок сульфида олова.

3. Металлический магний и металлическое железо восстанавливают Sn^{4+} до Sn^{2+} , но не до металла:



Ион $[SnCl_6]^{2-}$ образуется в ходе реакции:



Ход определения. К 4-5 каплям хлорида олова (IV) добавьте 2 капли концентрированной соляной кислоты и бросьте две стружки металлического магния, нагрейте 3-4 минуты на водяной бане, к раствору добавьте 7-8 капель раствора щелочи и отцентрифугируйте осадок. 2-3 капли раствора станнита натрия (центрифугата) перенесите в пробирки и добавьте 1-2 капли раствора нитрата висмута; при наличии Sn^{2+} выпадает черный осадок висмута.

Условия проведения реакции.

1) Магний берется химический чистый;

2) Перед добавлением раствора нитрата висмута обработать раствором гидроксида натрия.

6.1 Анализ смеси катионов IV аналитической группы

Ход анализа делится на 3 стадии: выделение и определение катионов As^{3+} и Sn^{4+} ; выделение и открытие катионов цинка; открытие катионов хрома и мышьяка.

Берут 8-9 капель исследуемого раствора и добавляют в пробирку 3 капли раствора аммиака и 6-7 капель пероксида водорода и нагревают 6-7 минут на водяной бане. Осадок гидроксида алюминия и гидроксида олова отделяют центрифугированием. Центрифугат отделяют пипеткой и переносят в другую пробирку. Осадок растворяют в 5-6 каплях HCl и из полученного раствора открывают алюминий и олово, разделив раствор на две части.

Схема систематического хода анализа смеси катионов четвертой группы

- | |
|--|
| 1. К испытуемому раствору добавляют раствор NH_3 и H_2O_2 , нагревают и центрифугируют. |
| 2. Осадок (1) $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$ обрабатывают HCl и определяют Al^{3+} и Sn^{4+} частными реакциями: Al^{3+} при помощи ализарина или алюминона, а Sn^{4+} сероводородной водой или восстанавливают Sn^{2+} и действуют Bi^{3+} в щелочной среде. |
| 3. Центрифугат (1) CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ нейтрализуют CH_3COOH , добавляют раствор Na_2CO_3 и центрифугируют (фильтруют). |
| 4. Осадок (2) $(ZnOH)_2CO_3$ растворяют в CH_3COOH и определяют Zn^{2+} с дитизоном или микрокристаллоскопической реакцией. |
| 5. Центрифугат (2) CrO_4^{2-} , AsO_4^{2-} :
а) CrO_4^{2-} - открывают в виде CrO_5 и H_2CrO_6 .
б) AsO_4^{2-} - определяют реакцией восстановления AsH_3 . |

Определение катиона Al^{3+} проводят ализарина и нитратов кобальта. Sn^{4+} открывают нитратом висмута, восстановив его до катиона Sn^{2+} .

Центрифугат, содержащий анионы CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} и аммиакат цинка, нейтрализуют уксусной кислотой (добавляя её по каплям и помешивая стеклянной палочкой) и нагревают на водяной бане 2-5 минуты, затем добавляют 5-6 капель раствора карбоната натрия и осаждают цинк в виде основной соли. Осадок отделяют и растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты. Обнаруживают цитизином или микрокристаллоскопической реакцией.

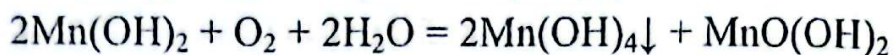
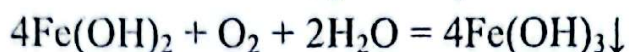
Фильтрат после отделения основной соли $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ может содержать хромат и арсенат - ионы. Ион CrO_4^{2-} открывают в виде CrO_5 , а CrO_4^{3-} восстанавливая до AsH_3 .

Анализ смеси катионов четвертой группы можно проводить дробным методом. Исследование ведут с обнаружением катиона Sn^{2+} , чтобы избежать процесса «стирания».

Определение Sn^{2+} , Sn^{4+} . Открываются из отдельной пробы общегораствора реакцией с нитратом висмута (предварительно восстановив 4^+ до 2^+). Катион хрома открывают из отдельной пробы исследуемого раствора окислением пероксидом водорода до CrO_5 или сероводородом: ализарином с «подкладкой» из или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с алюминоном.

7. ПЯТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}

К пятой аналитической группе катионов относятся Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . Групповым реагентом на катионы V аналитической группы является *водный раствор щелочи*, при действии которого на все катионы этой группы образуются нерастворимые в воде гидроксиды. Гидроксиды железа (II) и марганца (II) окисляются на воздухе по реакциям:



Свежеосажденные гидроксиды и сульфиды катионов 5 группы часто получают в коллоидном состоянии. Гидроксиды катионов 5 группы, кроме сурьмы (III), не обладают амфотерностью и не образуют растворимых аминок комплексов. Они количественно осаждаются избытком гидроксидов NaOH или KOH, которые являются групповым реагентом.

В воде растворимы нитраты, хлориды, сульфаты и ацетаты катионов данной группы. Карбонаты этих ионов не растворимы в воде из-за гидролиза, фосфаты растворимы менее чем их гидрофосфаты. Это приводит к тому, что при добавлении к растворам солей катионов 5 группы гидрофосфата натрия выпадают фосфаты этих элементов.

Биологическая роль катионов 5 аналитической группы Магний.

Всего в организме человека содержится около 40 г магния, из них более половины находится в костной ткани. Основная масса магния, находящегося вне костей, сосредоточена внутри клеток. Катионы магния являются вторыми по содержанию внутриклеточными катионами после катионов калия. Вследствие этого катионы магния играют важную роль в поддержании осмотического давления внутри клеток. В организме человека и животных катионы маг-

ния являются одними из основных активаторов ферментативных процессов. Ионы магния, введенные подкожно или внутривенно, вызывают угнетение ЦНС и приводят к наркотическому состоянию, понижению кровяного давления и т.д.

Железо.

Среди биоэлементов, важных для жизнедеятельности всех живых организмов, железо, по-видимому, играет доминирующую роль, т.к. оно является активатором многих каталитических процессов в организме и участвует в транспортировке газов кровью.

В организме взрослого человека содержится около 3,5 г железа. Основная его масса сконцентрирована в дыхательном пигменте эритроцитов – гемоглобине. Гемоглобин – сложный белок, молекула которого состоит из двух частей: белковой (глобин) и железосодержащей (гемм). Гемм – комплекс железа с порфирином (замкнутым циклом из четырех пиррольных колец). В составе молекулы гемоглобина содержится 4 гема, и в каждом – по атому железа. И хотя на долю этих атомов приходится всего 0,35 % массы молекулы гемоглобина, именно железо придает ей уникальное свойство – способность захватывать молекулярный кислород и отдавать его там, где он нужен.

Значительная часть железа содержится в мышечном белке – миоглобине, структурном «родственнике» гемоглобина, который также способен обратимо связывать кислород.

Марганец.

Незначительное содержание марганца в организме позволяет отнести его к микроэлементам. Биогенная функция катионов марганца (II) состоит в регуляции активности ферментов. Кроме этой функции, катионы марганца (II) обладают широким спектром биологических эффектов: оказывают влияние на кроветворение, минеральный обмен, рост, размножение и т.д.

Кроме того, катионы марганца (II) стабилизируют структуру нуклеиновых кислот. В медицинской практике используется калия перманганат. Этот антисептик применяется в водных растворах для промывания ран, полоскания горла и т.д.

Висмут.

Дигидроксонитрат висмута обладает вяжущим, антисептическим действием и назначается внутрь в порошках при заболеваниях ЖКТ, наружно – при воспалительных заболеваниях кожи.

Сурьма.

Органические соединения сурьмы («Солюсурьмин») применяются при кожных заболеваниях.

Применение в медицинской практике:

– При недостатке железа (или большой его потере) в организме человека развивается железодефицитная анемия, для лечения которой применяются следующие препараты железа: железа (II) аскорбинат, драже «Ферроплекс» (железа (II) сульфат с кислотой аскорбиновой), «Гемостимулин», «Гематоген», сироп алоэ с железом, «Феркофен», «Имферон».

– Калия перманганат (KMnO_4). Этот антисептик применяется в водных растворах для промывания ран, полоскания горла и т.д.

– Магния пероксид (MgO_2) и магния трисиликат ($\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) используются как желудочное средство.

– Магния гидрокарбонат. Входит в состав присыпок.

– Магния сульфат (MgSO_4). Применяют как слабительное и спазмолитическое средство.

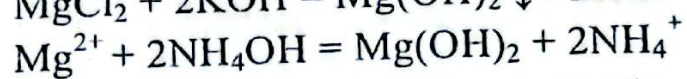
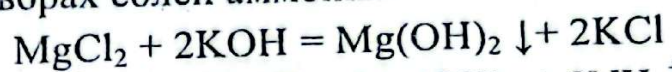
– Магния оксид или жженая магнезия (MgO). Является одним из основных представителей антацидных средств, используемых для уменьшения повышенной кислотности желудочного сока. При введении препарата в желудок, он нейтрализует кислоту соляную желудочного содержимого.

– Гептагидрат магния сульфата или магnezия ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Оказывает успокаивающее действие на ЦНС при парентеральном применении. В зависимости от дозы может наблюдаться снотворный или наркотический эффект.

– Ряд органических соединений висмута применяется наружно в качестве антисептиков («Ксероформ», «Дерметол») и для инъекций при сифилисе («Бисмоферол», «Пентабисмол»).

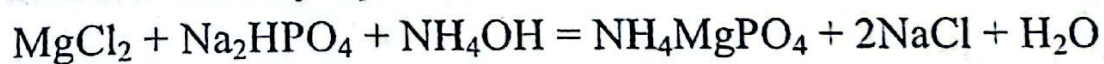
Реакции катионов магния Mg^{2+}

1. Реакция осаждения растворимыми гидроокисями. Сильные щелочи осаждают из растворов солей магния белый аморфный магния гидроксид, который растворим в минеральных кислотах и в растворах солей аммония.



Ход определения. В первую пробирку возьмите 2-3 капли раствора соли магния, прибавьте 3 капли NaOH или KOH и наблюдайте образование осадка $Mg(OH)_2$. Во вторую пробирку возьмите 2-3 раствора соли магния, прибавьте 3 капли раствора насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl и сверху 2 капли NH_4OH – осадок не выпадает.

2. Реакция с натрия гидрофосфатом (микрoкристаллоскопическая реакция). Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl осаждают из раствора солей магния белый кристаллический осадок аммония-магния фосфата. Добавление в раствор NH_4Cl необходимо, чтобы при действии NH_4OH не образовывался осадок $Mg(OH)_2$. Осадок NH_4MgPO_4 растворяется в сильных кислотах и кислоте уксусной.



Ход определения. К 2-3 каплям раствора соли магния прилить 3-4 капли раствора HCl и 2-3 капли раствора Na_2HPO_4 . К смеси прибавить по каплям разбавленный раствор аммиака, все вре-

мя, перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой. Наблюдать выпадение осадка.

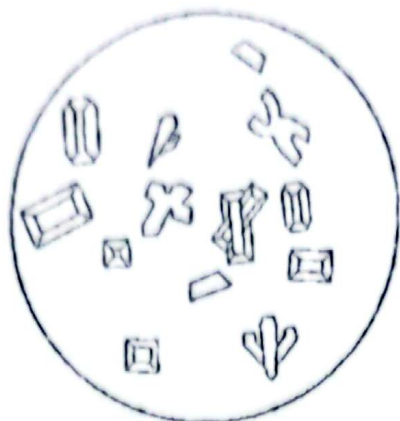


Рис. 8. Кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, образующиеся при медленной кристаллизации

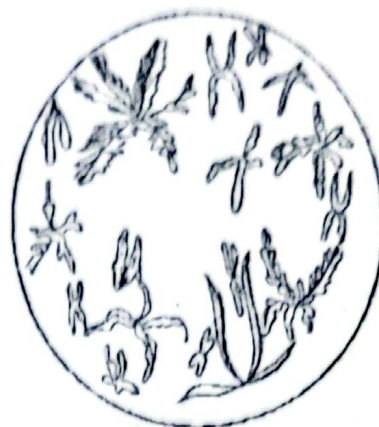


Рис. 9. Кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, образующиеся при быстрой кристаллизации

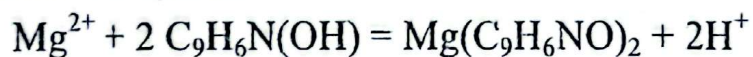
Условия проведения реакции.

1) Реакцию проводят в аммиачной среде при $\text{pH}=8$; Не следует брать избыток хлороводородной кислоты;

2) Избыток катионов аммония мешают выпадению осадка NH_4MgPO_4 ;

3) Катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} мешают определению магния, т.к. образуют аналогичные осадки.

3. Реакция с 8-оксихинолином. 8-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})$ образует с ионами магния при pH 9-12 флуоресцирующий желто-зеленым светом осадок внутрикомплексного соединения магния оксихинолината. Интенсивность свечения повышается при обработке влажного пятна магния оксихинолината 10% раствором аммиака. Предел обнаружения составляет 0,025 мкг. Мешают ионы алюминия и цинка.



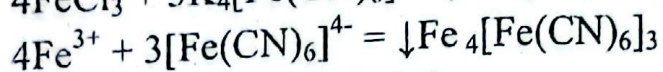
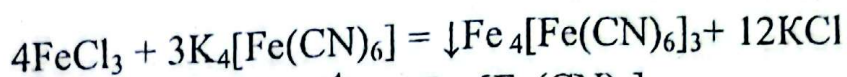
Ход определения. В пробирку к 2 каплям раствора соли магния прибавляют 1 каплю насыщенного раствора NH_4Cl и 2 капли концентрированного раствора NH_4OH , затем 3 капли 8-оксихинолина.

После перемешивания стеклянной палочкой образуется кристаллический осадок. Необходимо по такой последовательности вести работу, потому что осадок выделяется только из аммиачных растворов солей магния при $pH = 9-12$.

Реакции катионов железа(III)

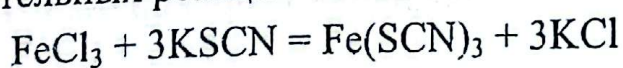
В соединениях железо бывает двухвалентным Fe^{2+} и трехвалентным Fe^{3+} . Реакции катионов железа (III)

1. Феррацианид калия $K_4[Fe(CN)_6]$ или желтая кровяная соль калия осаждает Fe^{3+} -ионы в виде ферроцианида железа $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ называемого «берлинской лазурью», темно-синего цвета.



Ход определения. К 2-3 каплям исследуемого раствора соли железа(III) прибавляют 1-2 капли 2н. раствора HCl и 1-2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии Fe^{3+} выпадает осадок темно-синего цвета.

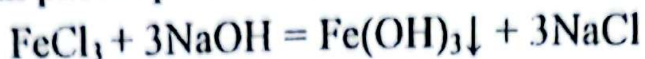
2. Цветная реакция с растворимыми роданидами. Роданид калия $KSCN$ или роданид аммония NH_4SCN , взаимодействуя с Fe^{3+} -ионами, образует роданид железа кроваво-красного цвета. Прибавление избытка реактива усиливает окраску. Это одна из наиболее чувствительных реакций ионов Fe^{3+} .



Ход определения. К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 1-2 капли 2н. раствора HCl и 3-4 капли раствора роданида калия $KSCN$ или аммония NH_4SCN . В присутствии Fe^{3+} выпадает осадок темно-синего цвета. Появляется кроваво-красное окрашивание раствора.

Ряд веществ может мешать определению из-за образования комплексов железа, например, фториды, оксалаты, фосфаты, нитриты.

3. Гидрооксиды NaOH, KOH и гидроксид аммония NH₄OH дают с ионами Fe³⁺ осадок красно-бурого цвета состава Fe(OH)₃, который растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах.

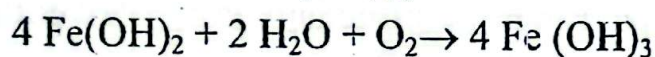
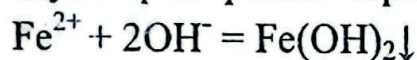


Ход определения. К 3-4 каплям раствора хлорида железа (III), добавьте 3-4 капли дистиллированной воды и 2-3 капли раствора натрия гидроксида или калия гидроксида. Половину осадка перенесите в другую пробирку. В первую пробирку добавьте 5-7 капель раствора хлорида аммония, а во вторую 4-5 капель хлороводородной кислоты. Проверьте, образуется ли осадок.

Реакции катионов железа (II)

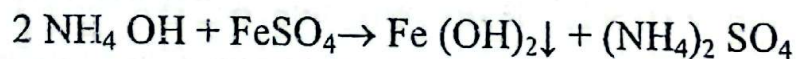
Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные бесцветны.

1. Гидрооксиды NaOH, KOH осаждают катион в виде гидроксида железа (II) Fe(OH)₂ осадка белого цвета, который при стоянии на воздухе приобретает серо-зеленый цвет:



Ход определения. В пробирку налейте 2 - 3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 5 капель дистиллированной воды и 2 капли гидроксида натрия. Свежеосажденный осадок имеет белый цвет. При частичном окислении кислородом приобретает серо-зеленый цвет.

2. Раствор аммиака дает с катионом железа (II) осадок гидроксида железа (II):



Ход определения. В пробирку налейте 2 - 3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте 4-5 капель 10% раствора хлорида или сульфата аммония и 2-3 капли раствора гидроксида аммония. Проверьте, образуется ли осадок.

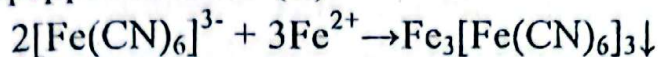
Условия проведения реакции.

1) Реакция проводится при pH=12-13;

2) Присутствие соли аммония препятствуют выпадению осадка;

3) Кислород воздуха вызывает изменение окраски вследствие частичного окисления катионов Fe^{2+} .

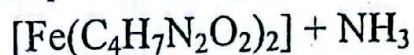
1. Феррацианид калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или красная кровяная соль дает с катионом Fe^{2+} синий осадок турбулентной сини гексациано(III) феррата железа(II):



Ход определения. К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н. раствора HCl и 2-3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Fe^{2+} выпадает сразу осадок темно-синего цвета.

2. Цветная реакция Fe^{2+} с реактивом Чугаева. α -диметилглиоксим

$[\text{CH}_3\text{C}=\text{N}(\text{OH})_2]_2$ образует с катионом Fe^{2+} внутрикомплексную соль карминово-красного цвета состава:



Ход определения. К 2-3 каплям раствора соли железа (II) прибавить каплю

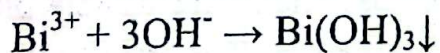
20%-го раствора кислоты винной, по каплям раствор аммиака до щелочной реакции и 1-2 капли диметилглиоксима.

Реакцию проводят в аммиачной среде с добавлением винной, щавелевой или лимонной кислот для связывания в комплекс ионов Fe^{3+} . Проведению реакции мешают ионы никеля и меди.

Реакции катионов висмута Bi^{3+}

1. Реакция с едкими щелочами и аммиаком. NaOH , KOH и NH_4OH

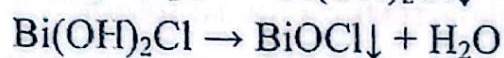
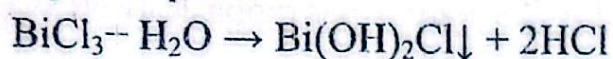
образуют белый осадок гидрокси висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах.



Ход определения. К 3-4 каплям раствора соли висмута добавить 1-2 капли раствора едкой щелочи или гидроксида аммиака.

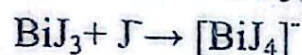
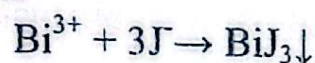
Выпадает белый осадок. Полученные осадки проверить на растворимость в избытке реактивов и кислоте хлороводородной.

2. Гидролиз солей висмута. Если раствор соли висмута, например, BiCl_3 , сильно разбавить водой, выпадет белый осадок основной соли BiOCl . Сначала вследствие гидролиза получается неустойчивая основная соль $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$, которая сразу же выделяет воду, образуя хлоридвисмутила BiOCl . Реакции образования основных солей обратимы и при добавлении минеральной кислоты и нагревании осадок растворяется.



Ход определения. К 3-4 каплям раствора висмута хлорида прибавить 5-7 мл воды очищенной. Полученный осадок проверить на растворимость в HCl , NaOH .

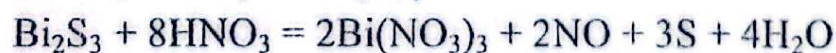
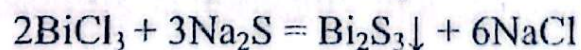
3. Реакция с иодидом калия. Реактив выделяет из подкисленных растворов висмута черный осадок BiI_3 , растворимый в избытке калия иодида с образованием комплексных соединений оранжевого цвета.



Проведению реакции мешают ионы Hg^{2+} , Cu^{2+} и другие ионы, образующие осадки иодидов.

Ход определения. В пробирку поместить 3-4 капли раствора соли висмута, добавить по каплям раствор KI . К полученному осадку прибавить избыток реактива.

4. Реакция с сероводородом и тиосульфатом натрия. Ионы висмута в кислой среде взаимодействуют с сульфид-ионами с образованием черно-коричневого осадка висмута сульфида (Bi_2S_3). Осадок не растворяется в разбавленных минеральных кислотах сульфидах щелочных металлов, и легко растворим в 2н. азотной кислоте, в которой он растворяется с образованием свободной серы:

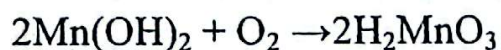
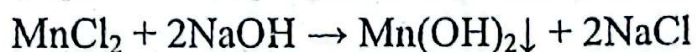


Ход определения. В пробирку вносят 3-4 капли раствора висмута хлорида, прибавляют по каплям раствор натрия сульфида. Наблюдают выпадение осадка.

Реакции катионов марганца Mn^{2+}

Соли марганца (II) легко окисляются сильными окислителями в кислой среде до MnO_4^- - иона. Окисляясь до MnO_4^- - приобретают окраску из бесцветного раствора до фиолетово-розового цвета. Таким образом, окислители, способные перевести Mn^{2+} в MnO_4^- , являются характерными реактивами на Mn^{2+} .

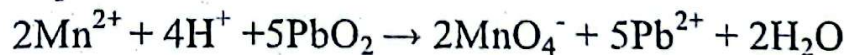
1. С едкими щелочами и аммиаком. NaOH, KOH и раствор гидроксида аммиака при взаимодействии с ионами марганца образуют белый осадок $Mn(OH)_2$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах. Осадок быстро бурет на воздухе из-за окисления марганца, при этом образуется марганцоватистая кислота.



Ход определения. К 3-4 каплям раствора соли марганца (II) добавить 1-2 капли раствора едкой щелочи или раствор аммиака.

2. Окисление ионов марганца. Свинца диоксид (PbO_2), натрия висмутат ($NaBiO_3$) и аммония персульфат ($(NH_4)_2S_2O_8$) окисляют ионы Mn^{2+} до перманганат-ионов с характерной малиново-фиолетовой окраской.

а) *Окисление оксидом свинца* протекает в азотнокислой среде при нагревании.

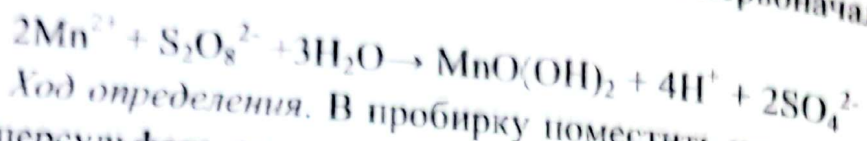


Присутствие восстановителей мешают проведению реакции.

Ход определения. Возьмите в пробирку немного PbO_2 , прибавить 1-2 мл кислоты азотной, осторожно нагреть до кипения и стеклянной палочкой внести одну каплю раствора марганца нитрата, перемешать и снова нагреть до кипения.

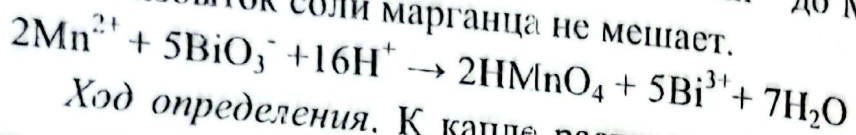
б) *Окисление персульфатом аммония* проводят в присутствии катализатора – ионов Ag^+ . Последние окисляются аммония пер-

сульфатом до ионов Ag^{2+} . Затем катионы Ag^{2+} окисляют марганец (II) до MnO_4^- , при этом восстанавливаясь до первоначального состояния.



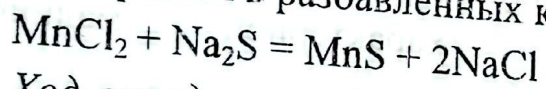
Ход определения. В пробирку поместить несколько кристалликов пересульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, добавить 1 каплю раствора кислоты азотной, 1-2 капли кислоты фосфорной, 1-2 капли раствора AgNO_3 и нагреть. В нагретую окислительную смесь внести минимальное количество раствора марганца (II) нитрата, перемешать и наблюдать изменение окраски

в) *Окисление висмутатом натрия* NaBiO_3 . Реакция протекает в азотнокислом растворе на холоду, окисляя Mn^{2+} до MnO_4^- , поэтому небольшой избыток соли марганца не мешает.



Ход определения. К капле раствора марганца нитрата прибавить каплю концентрированной кислоты азотной, добавить 3-4 капли воды очищенной и несколько кристаллов натрия висмутата. Перемешать. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

3. Реакция с сульфид-ионами. Катионы марганца с сульфид-ионами образуют осадок состава MnS розово-телесного цвета. Осадок растворяется в разбавленных кислотах.

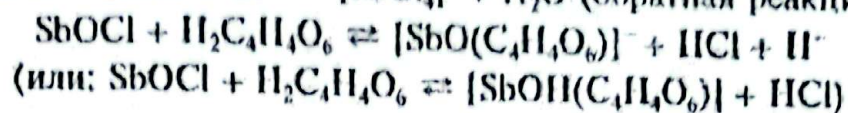
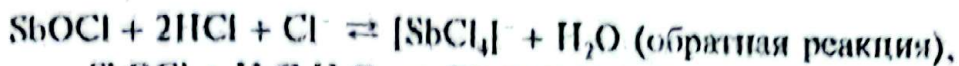
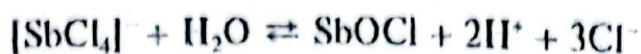


Ход определения. В пробирку вносят 3-4 капли соли марганца (II) и прибавляют 1-2 капли раствора натрия сульфида. Наблюдают выпадение осадка.

Реакции ионов сурьмы Sb^{3+} , Sb^{5+}

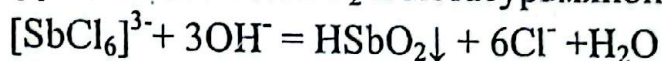
1. Гидролиз. Растворы солей сурьмы при разбавлении водой гидролизуются. При гидролизе солей сурьмы (III) выпадает белый основной осадок основной соли хлористого антимонила SbOCl . Осадок растворяется в винной кислоте $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, а также при нагревании с избытком соляной кислоты.

Гидролиз солей сурьмы (V) сопровождается выпадением белого осадка основной соли SbO_2Cl , который растворяется при нагревании в избытке HCl



Ход определения. В пробирки поместить по 3-4 капли растворов солей сурьмы и по 5-7 мл воды. Изучить отношение осадков к действию кислоты соляной, щелочи и кислоты винной.

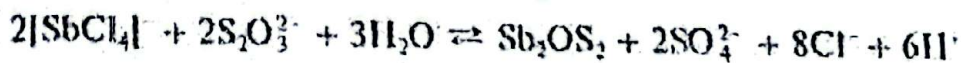
2. Реакция с едкими щелочами и аммиаком. Едкие щелочи и аммиак с ионами Sb (III) и Sb (V) дают белые металлические осадки метасурьмянистой HSbO_2 и метасурьмяной HSbO_3 кислот.



Осадок HSbO_2 растворяется и в кислотах, и в щелочах. Осадок HSbO_3 нерастворим в избытке щелочи и аммиака, но растворим в кислоте соляной.

Ход определения. в пробирку поместить 3-4 капли раствора солей сурьмы и по 1-2 капли растворов щелочи и аммиака. Испытать растворимость осадков в избытке реактивов и в кислоте соляной.

3. Реакция с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тиосульфат натрия в слабокислой среде образует при нагревании с Sb^{3+} красный осадок «сурьмяной киновари» Sb_2OS_2 .



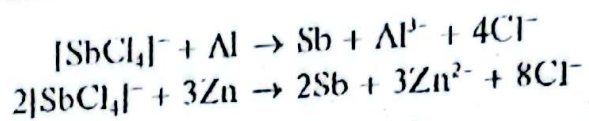
Условия проведения реакции.

1) Присутствие большого избытка кислоты мешает проведению реакции.

2) Реакции мешают труднорастворимые сульфиды катионов меди, ртути и др.

Ход определения. В пробирку поместить 3-4 капли раствора соли сурьмы (III), прибавить 2-3 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наблюдают образование красного осадка.

4. Реакции восстановления сурьмы Sb^{3+} до сурьмы Sb^0 . Металлы, стоящие в ряду напряжения левее сурьмы, в солянокислом растворе восстанавливают ионы сурьмы до черного губчатого осадка металлической сурьмы. Наиболее избирательно реакция проходит с металлическим оловом. Реакции мешают ионы серебра, ртути (II) и мышьяка.



Ход определения. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора хлорида Sb^{3+} и кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Поверхность металла чернеет вследствие выделения хлопьевидного осадка свободной сурьмы.

7.1 Анализ смеси катионов V группы

При систематическом ходе анализа катионов пятой группы проводят по следующей схеме:

Таблица 3. Схема систематического хода анализа смеси катионов пятой аналитической группы.

1. При наличии осадка гидроксидов катионов пятой группы, его растворяют в хлороводородной кислоте.	
2. Отдельно открывают катион железа (II) с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и катион железа (III) с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.	
3. Хлороводородный раствор нейтрализуют 0,5н. раствором NaOH до появления слабой мути, которую потом растворяют добавлением нескольких капель HCl . Разбавляют десятикратным количеством дистиллированной воды, центрифугируют	
4. Осадок (I) SbOCl , BaOCl обрабатывают в пробирке	5. Центрифугат (I) Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} - все катионы осаждают NaOH , добавляют H_2O_2 , нагревают, центрифугируют.

винной кислотой, центрифугируют		
6. Осадок (II) BaOCl промывают водой, растворяют в HNO ₃ и открывают Bi ³⁺ характерной реакцией	8. Осадок (III) Fe(OH) ₃ , MnO(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ обрабатывают раствором хлорида аммония NH ₄ Cl	
	9. Центрифугат (III)MgCl ₂ открывают с а) Na ₂ HPO ₄ , б) магнием I	10. Осадок (IV) Fe(OH) ₃ , MnO(OH) ₂ растворяют в разбавленной HNO ₃
7. Центрифугат(II) C ₄ H ₄ O ₆ H(SbO). Из данного раствора открывают сурьму (III) или сурьму (V) характерными реакциями	11. Центрифугат (IV)Fe ³⁺ открывают с KSCN	12. Осадок (V) MnO ₂ растворяют в HCl и обнаруживают с персульфатом аммония (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈

Открытие катионов Fe²⁺, Fe³⁺. Катионы железа (II) обнаруживают раствором гексациано - (III)феррата калия K₃[Fe(CN)₆], а катионы железа (III) гексациано - (II)ферратом калия K₄[Fe(CN)₆] в соляно-кислой среде в присутствии катионов пятой группы.

Открытие катионов Bi³⁺, Sb³⁺. При наличии осадка его растворяют в хлороводородной кислоте, доводят рН раствора до 4-6. Затем добавляют пятикратный объем дистиллированной воды. Образовавшийся осадок основных солей сурьмы и висмута фильтруют, обрабатывают его раствором винной кислоты. Основные соли и гидроксиды сурьмы при этом растворяются в винной кислоте, производные висмута остаются в осадке: В полученном виннокислом растворе открывают сурьму (III) любой характерной реакцией, лучше сероводородной водой. Осадок, содержащий основные соли висмута, промывают дистиллированной водой и растворяют в концентрированной хлороводородной кислоте. Катионы Bi³⁺ открывают хло-

ридом олово (II) в щелочном растворе или другими частными реакциями.

Открытие катионов Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Центрифугат, содержащий катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} обрабатывают раствором гидроксида натрия или калия, добавляют пероксид водорода. Нагревают и центрифугируют. Полученный осадок гидроксида железа (III), оксида марганца и гидроксида магния обрабатывают раствором хлорида аммония для растворения гидроксида магния. Оставшийся осадок гидроксида железа (III), оксида марганца MnO_2 обрабатывают разбавленной азотной кислотой для растворения гидроксида железа (III). В полученном растворе открывают катионы Fe^{3+} характерными реакциями. Осадок MnO_2 растворяют в хлороводородной или серной кислоте и в полученном растворе открывают катионы Mn^{2+} персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, ведут при нагревании, добавив каплю раствора $AgNO_3$. Катионы Mn^{2+} можно открывать дробным путем этой же реакцией.

8. ШЕСТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

К шестой аналитической группе катионов относятся Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Все они являются катионами d-элементов. В воде растворимы нитраты, нитриты, хлориды, сульфаты и ацетаты этих металлов. Растворы солей меди окрашены в голубой цвет, растворы солей ртути и кадмия – бесцветны. Растворы щелочей осаждают катионы в виде нерастворимых гидроксидов, при этом гидроксиды меди и ртути переходят в оксиды. В водных растворах соли катионов VI группы подвергаются гидролизу.

Все катионы имеют склонность к реакциям комплексообразования. Групповым реагентом является избыток концентрированного раствора аммиака, который образует с катионами VI аналитической группы растворимые аммиакаты.

Биологическая роль катионов 6 аналитической группы

Медь.

В организме взрослого человека содержится около 100 мг меди. Ионы меди по сравнению с ионами других металлов активнее реагируют с аминокислотами и белками, поэтому медь образует с биологически активными веществами наиболее устойчивые комплексы. Главная функция меди у высших организмов – каталитическая. В настоящее время известен целый ряд медьсодержащих ферментов (церулоплазмин, тирозиназа, цитохромоксидаза).

Кадмий.

Биологическая роль кадмия изучена крайне мало. Физиологическая роль кадмия в животном организме связана с его влиянием на активность некоторых ферментов и гормонов и зависит главным образом от связывания кадмием сульфгидрильным (-SH) групп, входящих в состав белков, ферментов других биологически активных веществ.

Соединения кадмия обладают высокой токсичностью. Ввиду высокой токсичности препараты кадмия в медицине не применяются.

Ртуть.

Биологическая роль ртути и применение ее соединений в медицине описаны ранее в разделе «Биологическая роль катионов 2 аналитической группы».

Кобальт.

Кобальт входит в группу эссенциальных (жизненно необходимых) микроэлементов, его содержание в организме взрослого человека составляет 0,2 мг/кг., который в человеческом организме отвечает за обмен аминокислот, формирование кровяных телец и за правильное функционирование поджелудочной железы. Кроме этого, этот микроэлемент участвует в контроле уровня адреналина, а также помогает восстановиться человеку быстрее после перенесенных заболеваний, заменяя поврежденные клетки. Кобальт способен регулировать деятельность нервной системы: предотвращать чрезмерную раздражительность, утомление, предупреждать нервные заболевания. Этот микроэлемент осуществляет влияние на формирование гормонов, за выработку которых ответственна щитовидная железа, на повышение иммунитета, на поддержание организма при борьбе с опухолями. Для организма биологическую активность кобальт проявляет только в активной форме – в виде витамина В₁₂(цианокоболамина). Свободный кобальт не имеет доказанной биологической роли, а образование витамина В₁₂ из кобальта в организме человека невозможно. Поэтому будет рассматриваться дефицит цианокоболамина.

Никель.

Содержание никеля в организме взрослого человека составляет менее 1 мг (600-800 мкг). В основном никель в организме содер-

жится в костях, легких, печени, поджелудочной железе, почках и гипофизе. Микроэлемент никель участвует в основном в процессе кроветворения (эритропоэза) и входит в состав красных клеток крови (эритроцитов). Поэтому после большой кровопотери для стимуляции кроветворения применяют никель в виде подкожных инъекций для стимуляции синтеза эритроцитов. Всасывается в кровь в виде координационных соединений под действием соляной кислоты, содержащейся в желудочном соке. Кроме этого, важна его роль в окислительно-восстановительных процессах организма

Применение в медицинской практике:

– Пентагидрат меди сульфата ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Применяется как антисептическое и вяжущее средство для наружного применения (раствор для смазывания ожоговой поверхности кожи, глазные капли и т.д.).

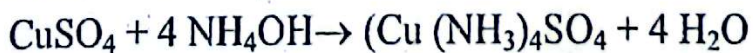
– Желтая ртутная мазь — оксид ртути (II). Наружное антисептическое средство. Используется для лечения кожных заболеваний.

– Никель применяется при изготовлении брекет-систем и протезировании.

Реакции катионов меди Cu^{2+}

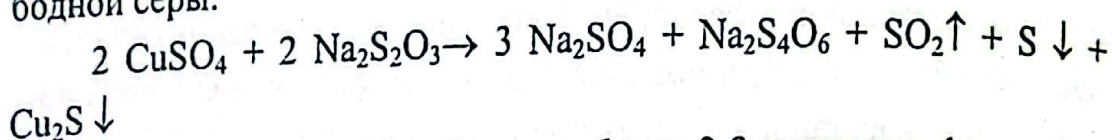
Растворы солей меди (II) окрашены в голубой или зеленый цвет.

1. Реакция с аммиаком. Водный раствор аммиака при взаимодействии с ионами меди(II) сначала осаждает основные соли переменного состава зеленого цвета, легко растворимые в избытке реагента. При этом образуется аммиачный комплекс меди синевioletового цвета:



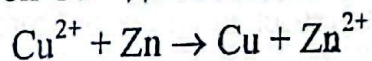
Ход определения. В фарфоровой чашке выпарьте досуха 4-5 капель раствора соли меди, охладите и на периферическую часть пятна нанесите каплю концентрированного раствора аммиака.

2. Реакция с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При кипячении смеси подкисленного раствора соли Cu^{2+} с избытком тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ происходит восстановление Cu^{2+} до Cu^+ с образованием сульфида меди(I) Cu_2S . В результате выпадает темно-бурый осадок, представляющий собой смесь сульфида меди(I) Cu_2S и свободной серы.



Ход определения. Налейте в пробирку 2-3 капли сульфата меди, добавьте 4-5 капель воды, 2-3 капли раствора серной кислоты и 2-3 капли кристаллика тиосульфата натрия. Перемешайте и нагрейте. Образуется темно-бурый осадок сульфида меди (I) и серы. Осадок растворим в разбавленной азотной кислоте.

3. Металлический алюминий, железо и цинк восстанавливает катион Cu^{2+} до свободного металла, имеющего вид губчатой массы:



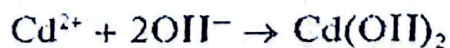
Ход определения. На обезжиренную и защищенную металлическую пластинку нанесите каплю раствора соли меди, подкисленного серной кислотой. Появляется красноватое пятно меди.

Условия проведения реакции.

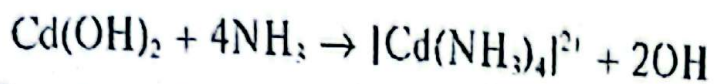
- 1) pH при 1-2;
- 2) Отсутствие азотной кислоты.

Реакции катионов кадмия Cd^{2+}

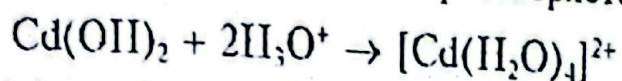
1. Реакция с щелочами и аммиаком. При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору соли кадмия выпадает белый осадок гидроксида кадмия:



Осадок нерастворим в избытке щелочи, но растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

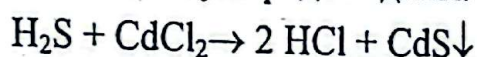


Осадок гидроксида кадмия растворяется в кислотах:



Ход определения. В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора соли кадмия. В одну пробирку прибавляют 1-2 капли раствора NaOH или KOH. Выпадает белый осадок гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$. В другую пробирку прибавляют по каплям раствор аммиака. Образующийся вначале белый осадок гидроксида кадмия растворяется в избытке аммиака.

2. Сероводород в уксуснокислой среде с катионами Cd^{2+} дает желтый осадок сульфида кадмия:



Ход определения. В пробирку к 3-4 каплям раствора, содержащего катион Cd^{2+} , добавьте 6 капель серной кислоты и 2-3 кристаллика тиосульфата натрия и нагрейте на водяной бане 2-3 минуты. В другую пробирку налейте 5-6 капель сероводородной воды и добавьте 2-3 капли фильтрата. При наличии катиона Cd^{2+} быстро выпадет желтый осадок сульфида кадмия. Проверьте растворимость осадка в HCl и CH_3COOH .

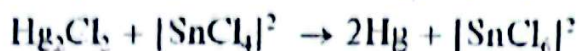
Условия проведения реакции.

- 1) Уксуснокислая среда.
- 2) Реакции мешают окислители.

Реакции катионов ртути Hg^{2+}

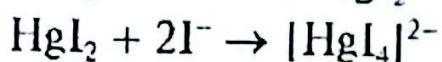
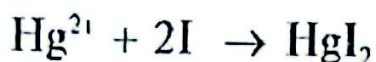
СОЛИ РТУТИ ЯДОВИТЫ!!!

1. Реакция с хлоридом олова(II). Хлорид олова SnCl_2 восстанавливает Hg^{2+} вначале до катионов $(\text{Hg}_2)^{2+}$, а затем - до металлической ртути, образуется черное пятно. Так, при взаимодействии хлорида ртути(II) HgCl_2 с хлоридом олова(II) образуется белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который темнеет за счет выделения мелкодисперсной металлической ртути:



Ход определения. В пробирку вносят 2- 3 капли раствора хлорида ртути HgCl_2 и прибавляют по каплям солянокислый раствор хлорида олова(II). Выпадает белый осадок Hg_2Cl_2 , который постепенно темнеет.

2. Реакция с йодидом калия. Йодид калия образует с катионом Hg^{2+} красный осадок йодида ртути, растворимый в избытке реагента:



Мешают катионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , висмут(III) и некоторые другие, а также окислители.

Ход определения. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли ртути(II) и прибавляют каплю разбавленного (5 %) раствора йодида калия. Выпадает красный осадок йодида ртути(II) HgI_2 .

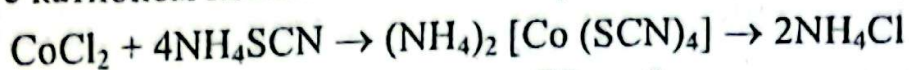
При дальнейшем прибавлении по каплям раствора йодида калия осадок растворяется с образованием бесцветного раствора. Реакцию можно также проводить капельным методом на фильтровальной бумаге - наблюдается появление красно-оранжевого пятна, исчезающего при добавлении избытка раствора йодида калия.

Ход определения. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю разбавленного водного раствора йодида калия, затем - каплю раствора соли ртути(II). Появляется красно-оранжевое пятно. При дальнейшем добавлении по каплям раствора йодида калия пятно обесцвечивается. Данная методика рекомендуется для открытия катионов Hg^{2+} даже в присутствии мешающих катионов.

Реакции катионов кобальта Co^{2+}

Катион кобальта имеет в водных растворах розово - фиолетовую окраску.

1. Реакция с тиоцианат-ионами. Роданид аммония (калия) образует с катионом кобальта комплексную соль:



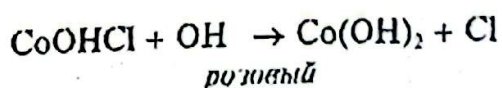
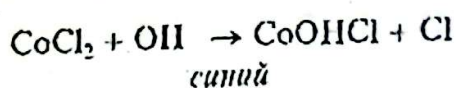
Образовавшейся тетрародано (II) кобальт аммония $(\text{NH}_4)_2 [\text{Co} (\text{SCN})_4]$ имеет красивую сине-голубую окраску, при добавлении амилового спирта окрашивает спиртовой слой в синий цвет.

Ход определения. К 2-3 каплям раствора соли кобальта, добавьте 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония и 5-6 капель смеси эфира с амиловым спиртом и взболтайте.

Для открытия катиона в присутствии других катионов существует следующий метод.

Ход определения. На полоску фильтрованной бумаги нанесите каплю концентрированного раствора роданида аммония, а на пятно одну каплю испытуемого раствора, подержать в парах аммиака и подсушить над пламенем горелки. Периферическая часть пятна окрашивается в интенсивно синий цвет.

2. Реакция с щелочами. Катионы Co^{2+} при реакции щелочами вначале образуют синий осадок гидросоли кобальта(II), которая затем переходит в розовый осадок гидроксида кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$. Так, при взаимодействии хлорида Co^{2+} со щелочью реакция протекает по схеме:

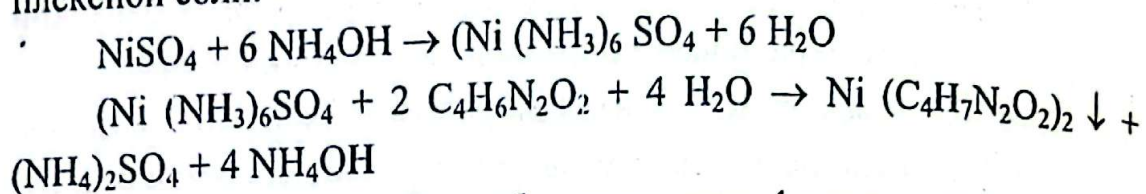


Ход определения. В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта(II), по каплям, при непрерывном перемешивании смеси прибавляют водный раствор NaOH или KOH . Образуется синий осадок CoOHCl , переходящий при дальнейшем прибавлении щелочи в розовый осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$, который через некоторое время постепенно темнеет за счет окисления до $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Реакции катионов никеля Ni^{2+}

В водных растворах соли никеля имеют зеленую окраску.

1. Реакция с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева). Диметилглиоксим в аммиачной среде дает с катионом Ni внутрикмплексной соли:



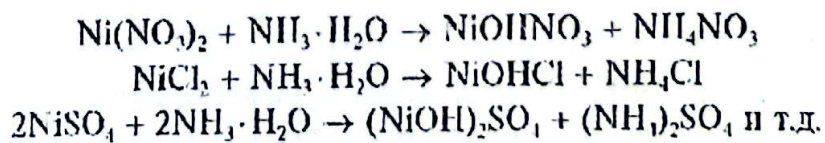
Ход определения. В пробирку внесите 4 капли раствора соли никеля, добавьте 1-2 капли пероксида водорода и 5-6 капель концентрированного раствора аммиака, если осадок не растворился, отфильтровать. Каплю фильтрата поместите в фарфоровую чашку, и добавьте каплю диметилглиоксима. Раствор окрашивается в интенсивный розовый цвет, а затем образуется красный осадок.

Условия проведения реакции.

- 1) pH при 6-9, аммиачная среда.
- 2) При наличии Fe^{2+} его окисляют пероксидом водорода.
- 3) Мешают проведению ионы Cu^{2+} , Co^{2+} .

Ход определения. На полоску фильтрованной бумаги нанесите каплю раствора гидрофосфата натрия, затем в центр пятна - каплю испытуемого раствора, при наличии в растворе катиона Fe^{2+} прибавьте каплю пероксида водорода. Добавьте еще каплю гидрофосфата натрия и каплю диметилглиоксима.

2. Реакция с аммиаком. Аммиак осаждает из растворов солей никеля(II) светло-зеленые осадки оксисолей никеля(II):



В избытке аммиака осадки оксисолей никеля(II) растворяются с образованием комплексных гексамминникель(II)-катионов синего цвета, например:



Ход определения. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида никеля(II) NiCl_2 (или нитрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, или сульфата NiSO_4) и прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака до выпадения зеленого осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Добавляют по каплям при перемешивании концентрированный (25 %) раствор аммиака до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета.

Осторожно нагревают смесь и прибавляют к ней по каплям концентрированный раствор бромиды калия KBr до выпадения фиолетового осадка $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$.

8.1 Анализ смеси катионов VI аналитической группы.

Ход анализа дробным методом.

Открытие катиона Cu^{2+} проводят действием концентрированного раствора аммиака. Если окраска недостаточно характерная, можно провести проверку. Взять 3-4 капли исследуемого раствора прибавить 2 капли раствора гидроксида натрия и образовавшийся нагреть на водяной бане 5 минут (в присутствии катиона Cu^{2+} осадок приобретает черный цвет CuO). Затем добавьте избыток (6 капель) раствора испытуемого раствора, добавьте 20 капель 3 н. раствора хлорида аммония, перемешайте стеклянной палочкой, нагрейте, отцентрифугируйте. Центрифугат отделите и 2-3 минуты центрифугируйте. В осадок (I) выпадают осадок обработайте 3-4 каплями азотной кислоты. К основной соли кобальта и хлориду полученного раствора прилейте 8-10 капель концентрированного раствора меркураммония. Центрифугат (I) может содержать гидроксид аммония. В присутствии катиона Cu^{2+} раствор окрашивается в лазурно-синий цвет.

Открытие катионов Hg^{2+} производится общего раствора иодидом калия или восстановлением хлорида олова SnCl_2 на медной пластинке до металлической ртути или на медной пластинке.

Открытие катиона Cd^{2+} проводят сероводородной водой или тиосульфатом натрия.

Открытие катионов Co^{2+} проводят роданидом аммония.

Открытие катионов Ni^{2+} проводят реакцией Чугаева с диметилглиноксимом. В пробирку налейте 10-12 капель испытуемого раствора, добавьте 20 капель 3 н. раствора аммиака, перемешайте стеклянной палочкой, нагрейте 2-3 минуты и центрифугируйте. В осадок (I) выпадает основная соль кобальта и хлорид меркураммония. Центрифугат (I) может содержать аммиакаты.

К осадку (I) основной соли кобальта и хлорида меркураммония прибавьте 5-6 капель разбавленной серной кислоты и тщательно перемешайте палочкой, при этом CoOHCl растворяется, а хлорид меркураммония. Центрифугат (I) может содержать аммиакаты.

К осадку (I) основной соли кобальта и хлорида меркураммония прибавьте 5-6 капель разбавленной серной кислоты и тщательно перемешайте палочкой, при этом CoOHCl растворяется, а хлорид меркураммония остается в осадке. Осадок (II) отделите центрифугированием. В центрифугате (II) определите катион Co^{2+} с роданидом аммония, а осадок растворите, добавив 5 капель азотной кислоты.

К полученному раствору добавьте 6-8 капель дистиллированной воды, перемешайте и в полученном растворе, откройте катион Hg^{2+} частными реакциями.

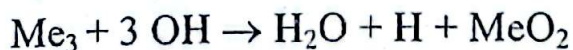
Отделение и определение катиона Cu^{2+} . Из центрифугата (I) возьмите 10 капель и перенесите в пробирку, добавьте по каплям серную кислоту (помешивая) до кислой реакции на лакмус, после этого добавьте ещё 1-2 капли серной кислоты, 2-3 кристаллика тиосульфата натрия, нагрейте на водяной бане 3-4 мин. Катион Cu^{2+} выпадает в осадок в виде сульфида меди катионы Ni^{2+} , Cd^{2+} остаются в растворе. Осадок отделите центрифугированием, а сульфид меди растворите в горячей разбавленной азотной кислоте (4-5 капель). Из полученного раствора катион Cu^{2+} определяют частными реакциями. Центрифугат, который может содержать катионы Cd^{2+} и Ni^{2+} , делят на две части. В первой катион Cd^{2+} , а во второй части - катион Ni^{2+} - см. таблицу 4.

Таблица 4. Схема систематического хода анализа смеси катионов шестой аналитической группы:

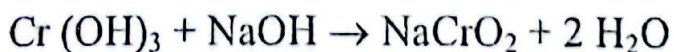
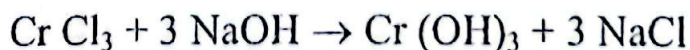
1. К исследуемого смеси катионов 6 группы приливают 3 и раствор NH_4OH , нагревают 2-3 минуты, охлаждают и центрифугируют.	
2.Осадок (I) CoOHCl , $(\text{HgNH}_2)\text{Cl}$ обрабатывают 2 н. раствором H_2SO_4 и центрифугируют.	3.Центрифугат (I): аммиакат $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$, $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)^{2+}$ $(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ нейтрализуют 2 н раствором H_2SO_4 до кислой реакции, добавляют 2 кристаллика $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, нагревают и центрифугируют.
4. Осадок (II) $(\text{HgNH}_2)\text{Cl}$ растворяют в концентрированной HNO_3 и определяют частными реакциями Hg^{2+} с KI или с Cu .	5. Центрифугат (I I) CoSO_4 Co^{2+} открывают с NH_4SCN в виде $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}(\text{SCN})_4)$.
6. Осадок (III) CuS растворяют в 2 н растворе HNO_3 и определяют Cu^{2+} с NH_4OH .	7. Центрифугат (III) Ni^{2+} и Cd^{2+} открывают Ni^{2+} , прибавляя NH_4OH реактив Чугаева. Cd^{2+} открывают с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или H_2S .

8.2 Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп

К четвертой группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и ионы As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Групповым реагентом на катионы четвертой группы являются гидроксид натрия или гидроксид калия (в избытке). Образующиеся гидроксиды амфотерны, способны диссоциировать в растворе и по типу основания и по типу кислоты:



Хромиды и алюминаты устойчивы только в присутствии избытка гидроксидов. Большинство солей катионов четвертой группы подвергаются гидролизу. Гидроксиды NaOH , KOH со всеми катионами четвертой группы (исключение -мышьяк) образуют гидроксиды, растворяющиеся в избытке реагента:



К 5-ой группе относятся катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} и V^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . Имеют переменную степень окисления (исключение висмут и магний) и склонны к комплексообразованию. Гидроксиды катионов 5 группы, кроме сурьмы (III), не обладают амфотерностью и не образуют растворимых аминокомплексов. Они количественно осаждаются избытком гидроксидов NaOH или KOH , которые являются групповым реагентом.

К шестой аналитической группе относятся катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Способны к комплексообразованию: их гидроксиды растворяются в избытке аммиака с образованием аминокомплексов.

Групповым реагентом на катионы 6 группы является гидроксид аммония в избытке. Раствор солей меди, кобальта и никеля имеют окраску, а соли кадмия и ртути (II) бесцветны.

Гидроксиды калия и натрия с растворами, содержащими катионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , дают аморфные осадки гидроксидов с катионами Hg^{2+} оксиды, с катионами Co^{2+} , - основные соли. Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) и в избытке аммиака, кроме соединений ртути (II), которые растворяются в 25 % растворе аммиака при добавлении солей аммония.

9. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ ПО ГРУППАМ.

В основном анионы способны образовывать р-элементы и некоторые d-элементы. р-элементы, расположенные в верхнем правом углу таблицы Д.И. Менделеева обладают высокой способностью к образованию анионов.

Кроме того р-элементы, имея переменную степень окисления, способны образовывать различные кислоты, сила кислот возрастает с увеличением степени окисления. р-элементы образуют в основном кислородные кислоты (H_2SO_4 , H_3BO_3 и др.). По окислительно-восстановительным свойствам анионы делятся на анионы-окислители, в которых элемент имеет высшую степень окисления (NO_3^-), анионы-восстановители с низшей степенью окисления (Cl^- , Br^- , S^{2-}) и нейтральные анионы, которые не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}).

В рассматриваемую классификацию анионов легло образование нерастворимых в воде осадков солей бария и серебра. По данной классификации аниоды делятся на группы:

– I-группа анионов - соли бария, в воде не растворимые: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, IO_4^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , $C_4H_4O_6^{2-}$ - тартрат, цитрат-ионы, а также анионы - элементов CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$;

– II - группа анионов - соли серебра, нерастворимые в воде и азотной кислоте: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , бензоат - анион $C_6H_5COO^-$;

– III - группа анионов - соли бария и серебра, растворимые в воде; группового реагента нет: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_4^- , BrO_3^- , салицилат анион.

В первую группу анионов входят анионы кислот, дающие в воде осадки бариевых солей, которые растворимы в кислотах, за исключением бария сульфата. Осаждение анионов I группы проводят в нейтральной или слабощелочной среде. В отличие от анионов II группы все анионы (кроме F^-) образуют осадки серебра, раствори-

мые в азотной кислоте. Соли свинца анионов I группы не растворимы в воде. Анионы SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - обладают восстановительными свойствами. Анионы I группы в растворах бесцветны (кроме анионов d - элементов).

Ко II группе относятся анионы бескислородных кислот элементов VII A - подгруппы и среды, образующие нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте осадки солей серебра.

Анионы II группы бесцветны, но легко поляризуются, образуя окрашенные соединения с катионами p- и d - элементов. В отличие от анионов I группы их бариевые соли растворимы в воде.

К III группе относятся анионы кислородных кислот азота и галогенов, соли бария и серебра которые растворимы в воде. Общего группового реагента эти анионы не имеют. Анионы III группы бесцветны.

Группа	Состав группы	Групповой реагент	Характеристика
I.	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_3^{3-} .	Соли бария в нейтральном или слабощелочном растворе.	Соли бария не растворимые в воде, но растворимые в кислотах, кроме бария сульфата
II.	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CNS^- .	Серебра нитрат в присутствии азотной кислоты.	Соли серебра, не растворимые в воде и разбавленной азотной кислоте.
III.	NO_3^- , NO_2^- , BrO_3^- , CH_3COO^- .	Группового реагента НЕТ.	Соли бария и серебра, растворимые в воде.

9.1 Применение в медицине

Неорганические и органические кислоты и их соли широко применяются в медицине и фармации. Из солей серной кислоты в качестве лекарственных препаратов используют $MgSO_4$ (слабительное и гипотензивное средство), $BaSO_4$ (рентгеноконтрастное), Na_2SO_3 (слабительное и желчегонное средство). Многие органические основания (атропин и др.) применяются в медицине в виде солей серной кислоты. Na_2SO_3 применяется в качестве стабилизатора легко окисляющихся веществ. $CaCO_3$, $NaHCO_3$ назначают при лечении желудка. Для лечения различных заболеваний применяют соли фосфорной кислоты с органическими основаниями-антибиотиками, алкалоидами (олендомицина фосфат и др.) H_3BO_3 и $Na_2B_4O_7$ используются как антисептики для полоскания, промывания, смазывания.

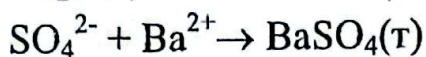
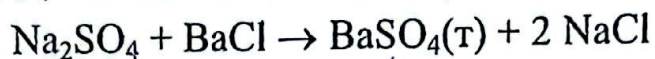
Хлориды натрия, калия, кальция используются в виде инъекционных растворов при различных заболеваниях. Бромиды калия, натрия и аммония назначают в микстурах как средства, успокаивающие и регулирующие деятельность центральной нервной системы. Иодиды калия и натрия применяют при заболевании щитовидной железы, бронхиальной астме, воспалительных процессах, грибковых заболеваниях. Свободный йод используют при атеросклерозе, как антисептическое и раздражающее средство, в виде раствора Люголя йод и йодид калия применяют для лечения заболеваний горла. Ряд органических производных азотной кислоты (нитроглицерин, нитросорбит, нитранол), её соли с органическими основаниями получили распространение как сердечные средства, а также при многих других заболеваниях $NaNO_2$ и ряд производных азотистой кислоты - амилнитрит и др. - применяют при стенокардии и как и как противоядие при отравлении синильной кислотой. Соли и производные уксусной кислоты - ацетаты калия, свинца, гидрокортизона, кортизона и др. - широко применяются в медицине. В этих соединениях ацетат-ион выступает в роли либо солеобразователя, ли-

бо как функциональная группа, улучшающая физико-химические и терапевтические свойства лекарственных препаратов.

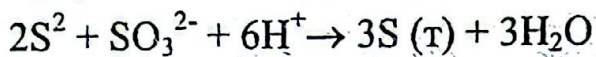
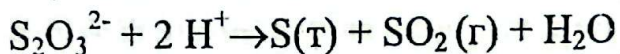
Производные салициловой кислоты - натрия салицилат, ацетилсалициловая кислота, фенолсалицилат - являются жаропонижающими, противоревматическими и антисептическими средствами.

Реакции сульфат-ионов SO_4^{2-} .

1. Реакция с солями бария. Сульфаты с солями бария образуют нерастворимые в кислотах и щелочах осадки BaSO_4 белого цвета. Для обнаружения сульфатов к испытуемому раствору добавляют раствор соли бария и концентрированную соляную кислоту. Чувствительность реакции повышается при добавлении капли раствора KMnO_4 - осадок BaSO_4 приобретает розовый цвет.



Если в растворе одновременно присутствуют SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или SO_3^{2-} - S^{2-} , то при подкислении выделяется белый (бледно-желтый) осадок серы, также не растворимый в кислотах:

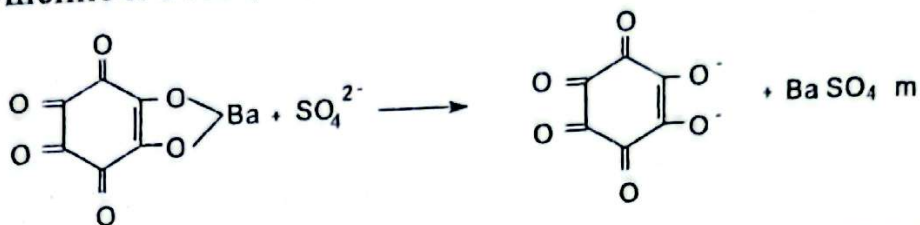


Для того, чтобы отличить осадок BaSO_4 от серы, пользуются способностью калия перманганата (KMnO_4) образовывать с BaSO_4 смешанные кристаллы розового цвета.

Ход определения. В пробирку прибавьте 5-10 капель исследуемого раствора KMnO_4 и 5 капель раствора BaCl_2 . Избыток KMnO_4 восстанавливают, добавляя в раствор H_2O_2 до обесцвечивания раствора. В присутствии SO_4^{2-} -ионов смешанный осадок остается розовым, так как частицы KMnO_4 находятся внутри осадка между кристаллами BaSO_4 .

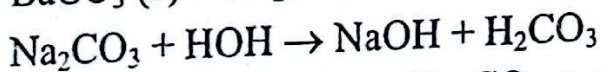
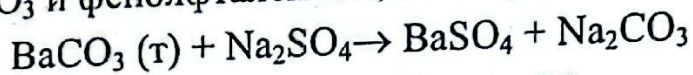
Реакцию с солями бария используют также для чувствительного обнаружения сульфатов с помощью родизоната натрия капельным методом. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора соли бария и каплю раствора натрия родизоната - появляется

красное пятно, которое обесцвечивается при добавлении капли раствора, содержащего сульфаты. Чувствительность реакции 5 мкг. Реакция основана на связывании сульфатами Ba^{2+} , входящих в состав родизоната бария (красного цвета) в $BaSO_4$, при этом происходит разрушение и обесцвечивание пятна:



Для обнаружения сульфат-ионов используют также реакцию Ba^{2+} с сульфаноизо III. Механизм реакции аналогичен.

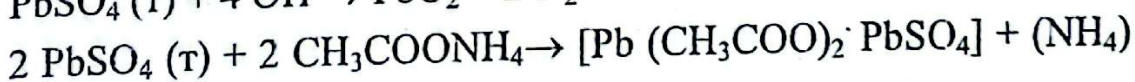
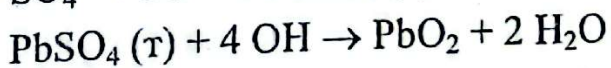
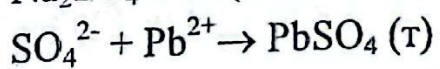
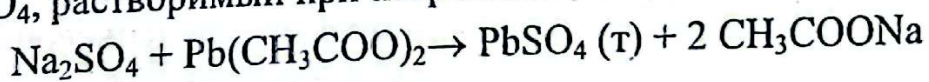
На образование $BaSO_4$ основана также реакция сульфатов с $BaCO_3$ и фенолфталеином, в нейтральной среде:



Образовавшаяся соль Na_2CO_3 в результате реакции, гидролизуется до угольной кислоты с выделением $NaOH$. В присутствии фенолфталеина появляется красное окрашивание индикатора (щелочная среда).

2. Реакция с солями свинца.

Соли свинца осаждают из растворов сульфатов белый осадок $PbSO_4$, растворимый при нагревании, в щелочах и ацетате аммония:



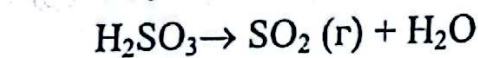
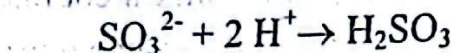
SO_4

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

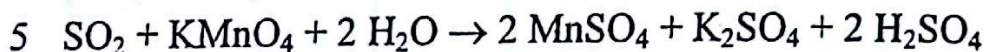
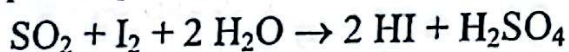
Реакции сульфит-ионов SO_3^{2-} .

1. Реакции с минеральными кислотами. При взаимодействии с

минеральными кислотами образуется сернистая кислота, которая разлагается на диоксид серы и воду:

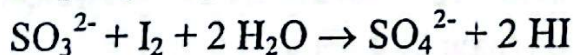
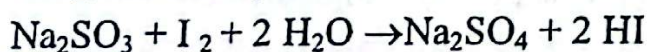


Диоксид серы обнаруживают по запаху или по обесцвечиванию раствора йода или калия перманганата:



2. Реакция с йодной или бромной водой.

Йодная или бромная вода окисляют сульфиты до сульфатов:

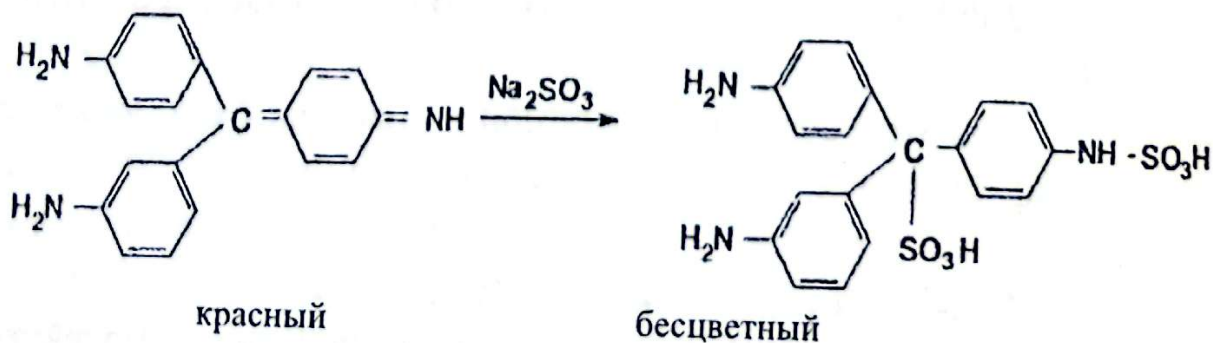


Происходит обесцвечивание раствора йода или брома. Образуются сульфаты, HI или HBr. Проведению реакции мешают S^{2-} и NO_2^- .

Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора натрия сульфита, добавляют 5 капель раствора серной кислоты и 3-5 капель раствора йода. Раствор йода обесцвечивается.

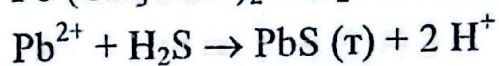
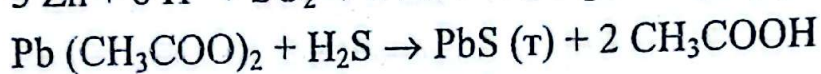
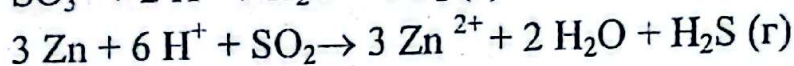
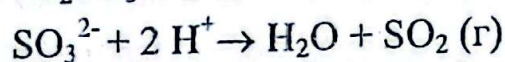
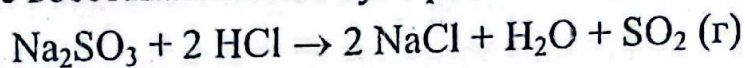
3. Обесцвечивание красителей.

Сульфиты способны восстанавливать красители (фуксин, маляхитовый зеленый). В присутствии сульфитов происходит обесцвечивание красителей. Фуксин при этом образует фуксинсернистую кислоту - бесцветную соль N-сульфиновой кислоты p-фуксилейко-сульфо кислоты pH реакции 3-6:



На предметное стекло помещают каплю раствора фуксина и добавляют каплю исследуемого раствора. В присутствии сульфит-ионов происходит обесцвечивание фуксина. Реакция проходит при pH 7-8. Кислые растворы предварительно нейтрализуют раствором NaHCO_3 . Проведению реакции мешают S^{2-} и NO_2^- .

4. Реакции восстановления. Восстановители (Zn, H) в кислой среде восстанавливают сульфиты до сероводорода:

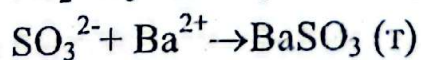
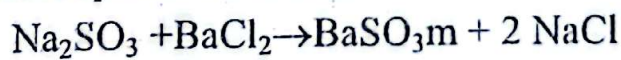


Выделение сероводорода обнаруживается по почернению бумаги, смоченной раствором соли свинца, вследствие образования свинца сульфида черного цвета.

Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель свежеприготовленного, достаточно концентрированного (10-15 %) раствора натрия сульфита прибавляют избыток 2 н раствора соляной кислоты и кусочек металлического цинка. При этом выделяется сероводород, который обнаруживают по запаху или по почернению бумаги, смоченной раствором свинца ацетата, которую подносят к горлышку пробирки.

5. Реакции с бария хлоридом.

Бария хлорид BaCl_2 образует с сульфитами осадок белого цвета, растворимый в кислотах:

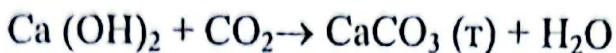
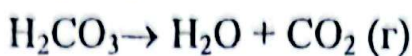


В пробирку помещают 5-10 капель раствора бария хлорида. Образуется белый осадок, растворимый в кислотах.

Реакции карбонат-ионов CO_3^{2-} .

1. Реакция с минеральными кислотами (фармакопейная). Минеральные кислоты выделяют из карбонатов свободную угольную

кислоту, которая разлагается на CO_2 и H_2O . Выделение CO_2 обнаруживают с помощью газоотводной трубки, опущенной в известковую воду. Выпадет белый осадок кальция карбоната CaCO_3 :



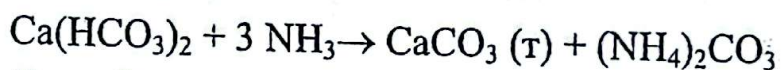
Проведению реакции мешают сульфиты, так как при действии кислот может образоваться SO_2 , который образует с известковой водой осадок CaSO_3 . В случае присутствия SO_3^{2-} ионов, их необходимо окислить до SO_4^{2-} - иона, для этого перед обнаружением CO_3^{2-} добавляют несколько капель пероксида водорода.

Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора Na_2CO_3 приливают такое же объем 2 н раствора соляной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец трубки опускают в пробирку с известковой водой. Наблюдают помутнение известковой воды.

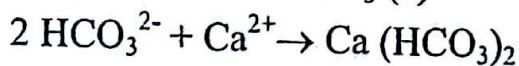
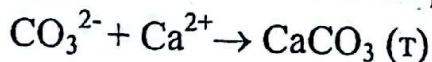
Реакция обнаружения гидрокарбоната и карбоната при совместном присутствии.

2. Гидрокарбонаты и карбонаты обнаруживают при совместном присутствии с солями кальция и аммиаком.

Аммиак превращает растворимый в воде $\text{Ca} (\text{HCO}_3)_2$ в нерастворимый CaCO_3 :

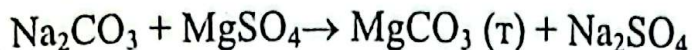


Для обнаружения гидрокарбоната в присутствии карбонатов к раствору добавляют избыток раствора CaCl_2 :



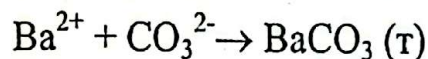
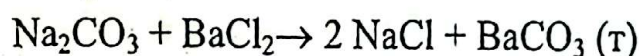
Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора гидрокарбоната и карбоната, добавляют 15 капель раствора CaCl_2 . Выпадает осадок белого цвета CaCO_3 , который центрифугируют. К центрифугату добавляют раствор аммиака, в присутствии гидрокарбонатов снова выпадает белый осадок CaCO_3 .

3. Реакция с сульфатом магния. Магния сульфат образует в растворах карбонатов белый осадок $MgCO_3$, растворимый в кислотах. Гидрокарбонаты образуют осадок с $MgSO_4$ только при кипячении.



Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора натрия карбоната, добавляют 5 капель раствора магния сульфата, образуется белый осадок.

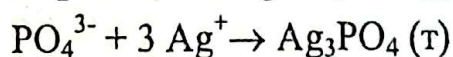
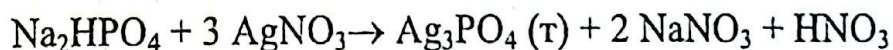
4. Реакция с хлоридом бария. Бария хлорид осаждает CO_3^{2-} - ионы, образуя белый осадок бария карбоната, растворимый в кислотах (кроме серной):



Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора соли натрия карбоната и прибавляют 5-10 капель раствора соли бария хлорида, образуется белый осадок. Проверить растворимость.

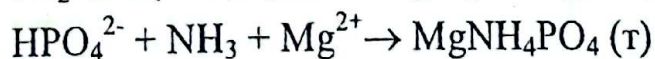
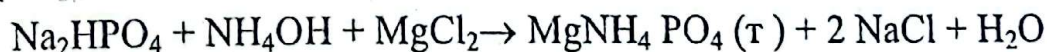
Реакция фосфат-ионов PO_4^{3-} .

1. Реакция с нитратом серебра. Нитрат серебра при взаимодействии с солями фосфорной кислоты образует осадок желтого цвета фосфата серебра, растворимый в азотной кислоте и в растворе аммиака:



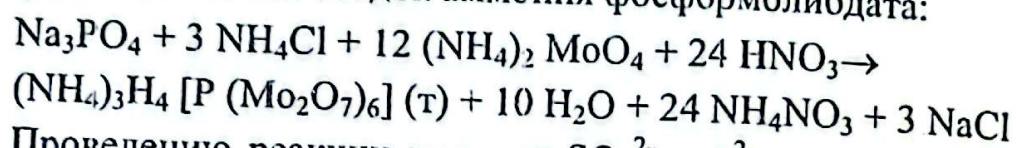
Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора соли фосфорной кислоты и 5 капель раствора серебра нитрата образуется желтый осадок. Проверить растворимость осадка в азотной кислоте и растворе аммиака.

2. Реакция с магниевой смесью. При взаимодействии солей фосфорной кислоты с магниевой смесью ($MgCl_2$, NH_4OH и NH_4Cl) образуется белый кристаллический осадок магний аммонийфосфата:



Ход определения. В пробирку помещают 5-6 капель раствора магния хлорида, 3-5 капель раствора аммиака, образуется осадок магния гидроксида, который растворяют, добавляя раствор аммония хлорида, а затем прибавляют 5 капель раствора натрия гидрофосфата. Образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата.

3. Реакция с молибденовой жидкостью. Раствор молибдата аммония в азотной кислоте $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, образует с фосфатами желтый кристаллический осадок аммония фосформолибдата:

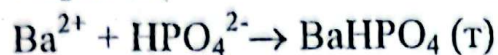
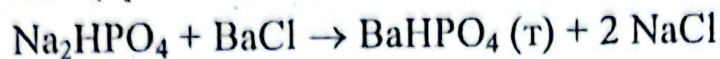


Проведению реакции мешают SO_3^{2-} и S^{2-} ионы, которые восстанавливают MoO_4^{2-} до молибденовой соли $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Для удаления восстановителей раствор предварительно кипятят с концентрированной азотной кислотой. Реакция с молибдатом аммония имеет несколько модификаций, основанных на способности фосформолибденовой кислоты образовывать нерастворимые осадки с органическими основаниями различного цвета. Так, при добавлении фосфатом к раствору молибдата дианализидина образуется коричневый осадок фосформолибдата дианализидина, молибдат хинолина образует фосформолибдат хинолина ярко-желтого цвета. При добавлении метилового фиолетового возникает синее окрашивание, вызванное образованием фосформолибдата метилового фиолетового.

Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора аммония молибдата и столько же раствора концентрированной азотной кислоты. К смеси прибавляют 5 капель раствора натрия фосфата, перемешивают стеклянной и слегка нагревают на водяной бане. Обратить внимание на цвет осадка. Анионы SO_3^{2-} и S^{2-} и др. восстановители, восстанавливают шестивалентный молибден MoO_4^{2-} до молибденовой сини (смеси соединений молибдена различных степеней окисления). Поэтому раствор окрашивается в синий цвет. Для удаления восстановителей раствор кипятят с концен-

трированной азотной кислотой, после чего добавляют раствор натрия фосфата.

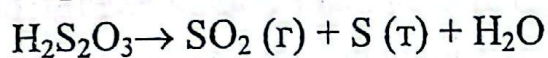
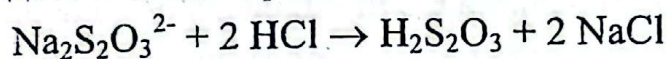
4. Реакция с бария хлоридом. Хлоридбария образует с фосфат-ионами белый осадок бария гидрофосфата $BaHPO_4$, растворимый в кислотах (кроме H_2SO_4):



Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора натрия гидрофосфата и 5-10 капель раствора бария хлорида, образуется белый осадок. проверить осадок на растворимость в кислотах.

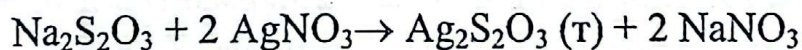
Реакции тиосульфат - ионов $S_2O_3^{2-}$.

1. Реакция с минеральными кислотами. При взаимодействии с минеральными кислотами выделяется тиосерная кислота $H_2S_2O_3$, которая разлагается на диоксид серы (запах SO_2), серу и воду. Сера выпадает в осадок, раствор мутнеет:

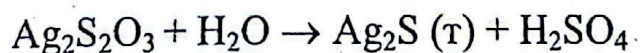


Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора натрия тиосульфата и 5 капель 2 н раствора соляной кислоты выделяется диоксид серы с запахом SO_2 , и выпадает осадок серы раствор мутнеет.

2. Реакция с нитратом серебра. Нитратсеребра образует с солями тиосерной кислоты белый осадок серебра тиосульфата, который постепенно чернеет вследствие разложения на серебра сульфид и серную кислоту:

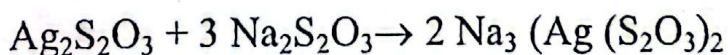


белый



черный

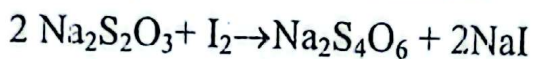
При избытке тиосульфатов осадок растворяется с образованием комплексной соли:



Ход определения. В пробирку помещают 3-5 капель раствора натрия тиосульфата и 5-10 капель раствора серебра нитрата, выпадает белый осадок, который постепенно буреет, а затем чернеет.

3. Реакция обесцвечивания раствора йода.

Тиосульфат ионы обесцвечивают раствора йода с образованием солей тетраиноновой кислоты:

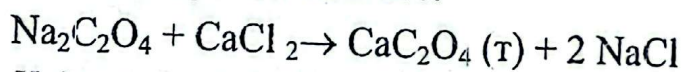


Ход определения. В пробирку помещают 5 капель раствора натрия тиосульфата и добавляют раствор йода. Наблюдают обесцвечивание раствора йода.

4. Реакция с бария хлоридом. Тиосульфат ионы с бария хлоридом образуют белый осадок бария тиосульфата, растворимый в минеральных кислотах и в кипящей воде с выделением серы.

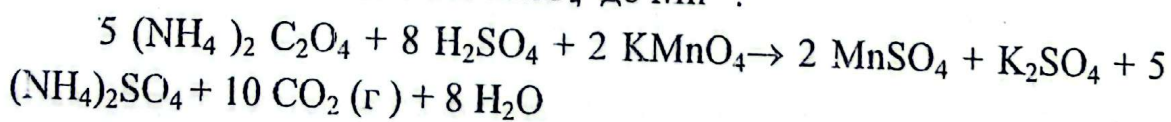
Реакция оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

1. Реакция с хлоридом кальция. Соли щавелевой кислоты с кальция хлоридом образуют белый мелкокристаллический осадок кальция оксалата, растворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте:



Ход определения. В пробирку помещают 3-5 капель раствора натрия оксалата и столько же капель раствора кальция хлорида. Наблюдают выпадение белого мелкокристаллического осадка. Осадок анализируют на растворимость в минеральных кислотах и уксусной кислоте.

2. Реакция с калия перманганатом. Калия перманганат в кислой среде при нагревании в присутствии оксалат ионов обесцвечивается вследствие восстановления MnO_4^- до Mn^{2+} .

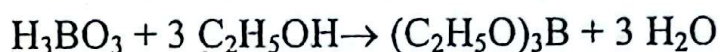
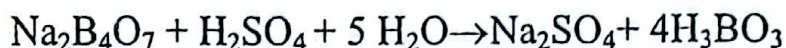


Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора аммония оксалата, прибавляют 5 капель 2 н раствора серной кислоты нагревают и к горячему раствору прибавляют по каплям раствор

калия перманганата. Калия перманганата обесцвечивается в результате образование Mn^{2+} . Реакция используется в количественном анализе.

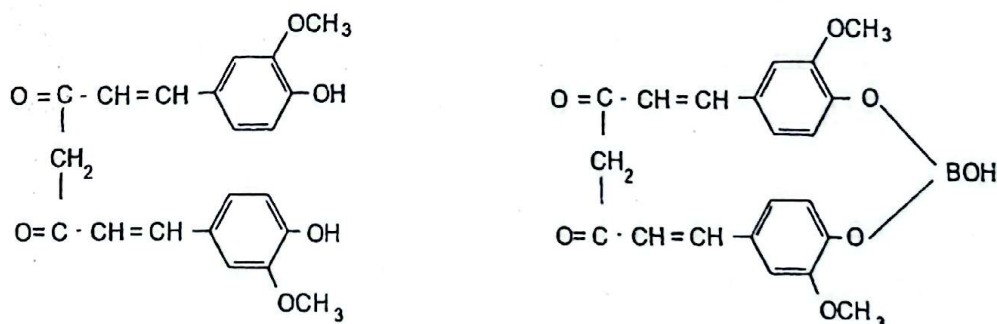
Реакции борат-ионов $B_2O_7^{2-}$.

1. Реакция окрашивания пламени. В присутствии серной кислоты и этилового спирта борат-ионы образуют борный эфир, которые окрашивает бесцветное пламя в зеленый цвет:



Ход определения. В фарфоровую чашку помещают соль натрия тетрабората, добавляют серную кислоту и этиловый спирт, перемешивают. Смесь поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

2. Реакция с куркумином. Соли борной кислоты в кислой среде окрашивают в розовый цвет бумажку, обработанную раствором красителя куркумина (куркумовая бумажка). В щелочной среде окраска изменяется в синюю или зеленовато-черную. В результате реакции желтый краситель куркумин (I) превращается в изомерный продукт и образует с борной кислотой комплекс (II) красно-коричневого цвета:

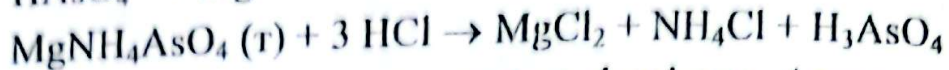


I II

Куркуминовую бумажку смачивают раствором соли борной кислоты и наблюдают изменение окраски в зависимости от среды раствора.

Реакции арсенит и арсенат -ионов AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} .

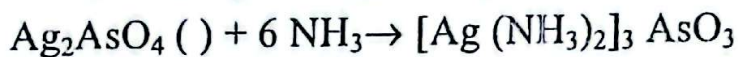
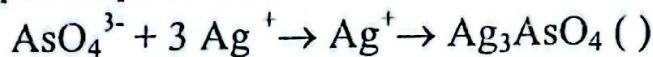
1. Реакция на арсенат ионы с магниальной смесью. Магниальная смесь ($MgSO_4$, NH_3 , NH_4Cl) образует в растворах с арсенат-ионами белый кристаллический осадок магни-аммония арсенат. Растворимый в HCl .



Реакции обнаружения мешают фосфаты. Арсениты эту реакцию не дают.

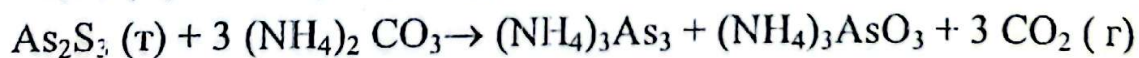
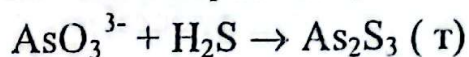
Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора $MgSO_4$, добавляют 3-5 капель раствора NH_3 и 5 капель раствора NH_4Cl . Смесь перемешивают и прибавляют 3-5 капель раствора Na_2HPO_4 . Образовавшийся осадок испытывают на растворимость в HCl .

2. Реакция на AsO_4^{3-} с нитратом серебра. Нитрат серебра с AsO_4^{3-} -инами в нейтральной или слабощелочной среде образует осадок шоколадного цвета Ag_3AsO_4 , растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака:



Ход определения. В пробирку помещают 3-5 капель раствора соли AsO_4^{3-} - иона и прибавляют 1-3 капли раствора серебра нитрата, образовавшийся осадок испытывают на растворимость в азотной кислоте и раствора аммиака.

3. Реакция с сульфидами. Сульфиды в кислой среде из растворов арсенитов (AsO_3^{3-}) осаждают желтый осадок As_2S_3 , нерастворимый в концентрированной HCl , растворимый в растворах аммиака и аммония карбоната, а также в избытке Na_2S :

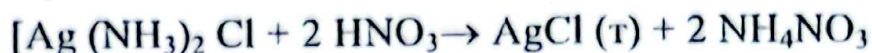
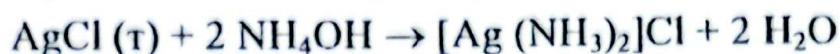


Ход определения. В пробирку помещают 3-5 капель раствора соли арсенита подкисляют серной кислотой и добавляют 2-3 капли

раствора H_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Наблюдают выпадение осадка, который испытывают на растворимость в HCl , растворах аммиака, аммония карбоната, избытке натрия сульфида.

Реакции хлорида-иона Cl^-

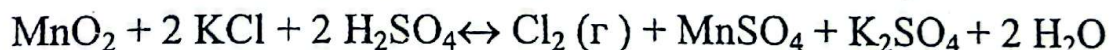
1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . Нитрат серебра образует с Cl^- ионом белый творожистый осадок, растворимый в аммиаке, но нерастворимый в кислотах. При растворении осадка в растворе аммиака образуется комплексная соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и серебра хлорид снова выпадает в осадок.



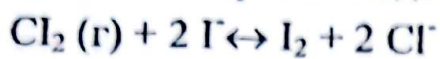
Ход определения. В коническую пробирку помещают 3-5 капель раствора натрия хлорида, прибавляют 3 капли раствора серебра нитрата. Выпавший осадок отделяют центрифугированием. К осадку добавляют раствор аммиака до полного растворения осадка. В полученном растворе обнаруживают ионы Cl^- , действием на раствор 3-5 каплями 2 н раствора азотной кислоты и вновь выпадает осадок AgCl .

Хлориды в присутствии других галогенидов, тиоцианатов и цианидов обнаруживают реакцией с AgNO_3 в присутствии H_2O_2 . 8-оксихинолина, азотной и уксусной кислот при нагревании. В этих условиях в осадок выпадает только AgCl ; бромиды и иодиды, окисляясь, связываются в бром- и йодпроизводные 8-оксизинолина; тиоцианаты окисляются до H_2SO_4 и HCN ; цианиды разрушаются.

2. Реакция с сильными окислителями. Под действием сильных окислителей MnO_2 , KMnO_4 , PbO_2 , KClO_3 в кислой среде хлориды окисляются до свободного хлора, который легко обнаружить по запаху и посинению бумаги, смоченной раствором калия йодида и крахмального клейстера (йодид-крахмальная бумажка).



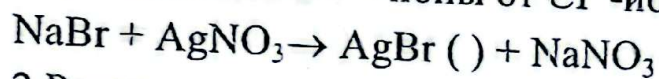
При действии свободного хлора на иодиды, которые окисляются до элементарного йода и образуется иодкрахмал синего цвета:



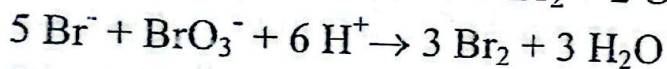
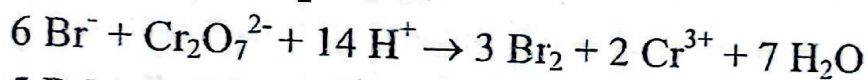
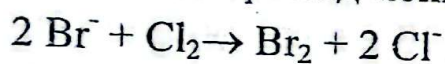
Ходопределения. В пробирку помещают 3-5 капель насыщенного раствора NaCl и 5 капель насыщенного раствора MnO₄ или K₂MnO₄, а затем 3-4 капли концентрированной HCl и подогревают. Выделяется газ Cl₂ (г) над пробиркой держат иодид-крахмальную бумажку. Наблюдают изменение окраски бумаги под действием Cl₂. Проведению реакции мешают бромиды и иодиды, которые окисляются до свободного брома и йода.

Реакции бромид-ионов Br⁻.

1. Реакция с нитратом серебра AgNO₃. Нитрат серебра образует с Br⁻ ионом желтоватый осадок, не растворимый в азотной кислоте и плохо растворимый в растворе аммиака. Имея ПР AgBr = 12,3 AgBr только частично растворяется в растворе аммиака и практически не растворим в растворе аммония карбоната (NH₄)₂CO₃, что позволяет отделить Br⁻ - ионы от Cl⁻ -ионов.



2. Реакция с окислителями. Свободный хлор, хлорная вода K₂S₂O₇, KMnO₄, MnO₂, хлорамин и другие окислители в кислой среде окисляют бромид-ионы до свободного брома:

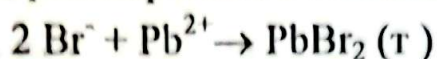


Выделившийся свободный бром извлекают хлороформом или бензолом, при этом слой растворителя окрашивается бромом в оранжевый цвет.

Ходопределения. В пробирку помещают 3-5 капель раствора NaBr (KBr) и 5 капель раствора окислителя (один из перечисленных выше), а затем подкисляют раствором серной кислоты и встряхивают.

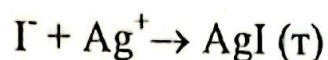
Реакция с свинца ацетатом Pb(CH₃COO)₂.

3. Ацетат свинца дает с ионами Br^- белый осадок свинца бромида, растворимый в избытке калия бромида.

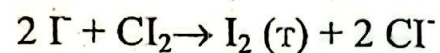


Реакции иодид-ионов I^- .

1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . Нитрат серебра с I^- ионом образуют желтый осадок AgI , не растворимый в растворе аммиака, т.к. $\text{ПР AgI} = 16,2$, а также не растворим и в аммонии карбонате.

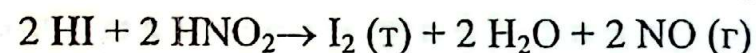


2. Реакция с окислителями. Хлорная вода, KMnO_4 , HNO_2 соли железа (III) окисляют иодид-ионы до свободного йода. Иодиды окисляются легче, чем бромиды, поэтому их окисление можно проводить с KMnO_4 не только в кислой, но и в щелочной среде. Чаще всего для окисления иодидов используют хлорную воду:

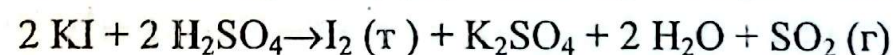
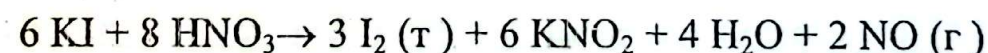


Окисление I^- ионов в среде уксусной кислоты нитритами является специфичным и отличает I^- -ионы от Cl^- и Br^- .

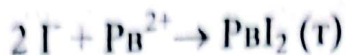
Ход определения. К испытуемому раствору прибавляют немного KNO_2 или NaNO_2 и несколько капель раствора уксусной кислоты CH_3COOH . Выделяющийся I_2 окрашивает раствор в темно-коричневый цвет, затем его извлекают хлороформом или бензолом, при этом органический слой окрашивается в фиолетовый цвет:



Концентрированные азотная и серная кислоты также выделяют йод:



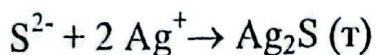
3. Реакция с солями свинца. Соли свинца образуют с иодид-ионами осадок PbI свинца иодида желтого цвета, который растворяется в горячей воде и вновь выпадает при охлаждении раствора в виде золотистых чешуек:



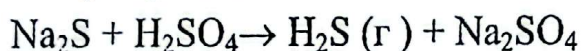
Ходопределения. К 3-5 каплям раствора KI (NaI) прибавляют 5 капель раствора свинца ацетата Pb(CH₃COO)₂, при этом выпадает осадок желтого цвета. Осадок нагревают до полного растворения, а затем вновь охлаждают раствор при этом выпадает осадок в виде золотистых чешуек.

Реакции сульфид-ионов S²⁻.

1. Реакция с нитратом серебра AgNO₃. Нитрат серебра с сульфид-ионами образует осадок Ag₂S, черного цвета, не растворимый в растворах аммиака, на холоде не растворяется в азотной кислоте. При нагревании с азотной кислотой (окислитель) происходит растворение осадка с выделением серы.



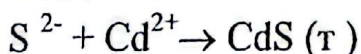
2. Реакция с концентрированными кислотами. Кислоты выделяют из сульфидов свободный сероводород:



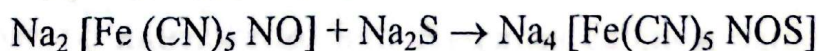
Выпадение сероводорода легко обнаружить по запаху или по почернению бумажки, смоченной раствором свинца ацетата вследствие образования PbS.

Ходопределения. К 5-10 каплям исследуемого раствора прибавляют 5-10 капель раствора серной кислоты, затем бумажку, смоченную раствором Pb(CH₃COO)₂ помещают над пробиркой. Вследствие выделения H₂S бумажка чернеет.

3. Реакция с солями кадмия. Соли кадмия с сульфидами образуют осадок CdS желтого цвета.



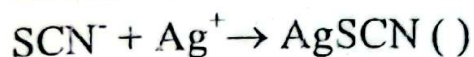
4. Реакция с нитрозопентациноферрат (II) натрия (нитропруссид натрия) в аммиачной среде с сульфидами образует ярко-фиолетовое окрашивание; с образованием комплексного соединения Na₂[Fe(CN)₅(NO)S]⁴⁻.



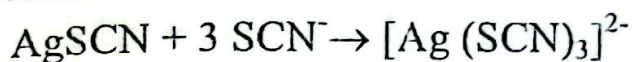
Ходопределения. На предметное стекло помещают каплю раствора сульфида, затем каплю 2 н. раствора аммиака NH_4OH и каплю 1 %-ного раствора натрия нитропруссид. Появляется красно-фиолетовое окрашивание. Реакция специфична для сульфид-ионов. Сульфат-ионы, тиосульфат-ионы, сульфит-ионы реакции ее мешают.

Реакции тиоционат -ионов SCN^- .

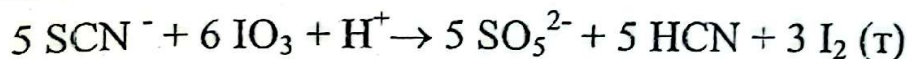
1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . Нитрат серебра с тиоционат-ионами дает белый творожистый осадок серебра тиоцината:



Осадок не растворим в минеральных кислотах, но растворим в аммиаке, KCN и в избытке KSCN с образованием комплексных соединений:



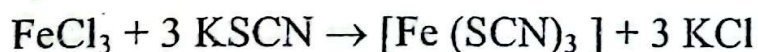
2. Реакция с иодат-ионами. Тиоцинаты в кислой среде выделяют из иодат-ионов свободный йод, обнаруживаемый по реакции с крахмалом:



Чувствительность реакции 4 мкг. Реакцию можно проводить капельным путем на йодидкрахмальной бумаге

Ходопределения. На полоску йодидкрахмальной бумаги наносят каплю 2 н раствора серной кислоты, а затем каплю раствора KSCN или NaSCN. Наблюдают посинение йодидкрахмальной бумаги в результате выделения свободного йода.

3. Реакция с солями железа (III). Соли железа (III) с тиоционатами образуют комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ красного цвета. Чувствительность реакции 0,6 мкг. Определению мешают нитриты и иодиды.



Реакцию можно проводить капельным методом.

Ходопределения. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора и в центр полученного влажного пятна помещают каплю FeCl_3 . Образуется красное пятно.

4. Реакция с солями кобальта. Соли кобальта (II) в присутствии амилового спирта образуют с тиоцианатами комплексное соединение сине-голубого цвета - тетрацианат кобальта (II) аммония, переходящий в слой амилового спирта:

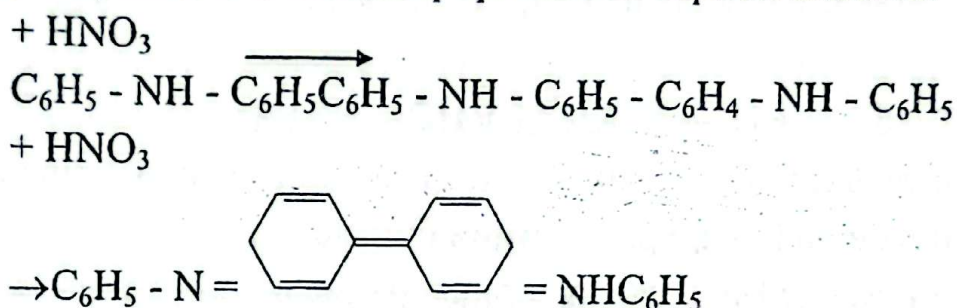


Ход определения. В пробирку помещают 3-5 капель испытуемого раствора, прибавляют 5 капель раствора соли кобальта (II), затем 1-2 мл раствора амилового спирта, встряхивают слой амилового спирта, окрашивается в сине-голубой цвет.

Чувствительность реакции 0,5 мкг, проведению мешают ионы меди, железа (III), висмута.

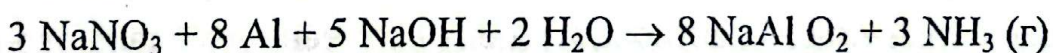
Реакции нитрат-ионов NO_3^- .

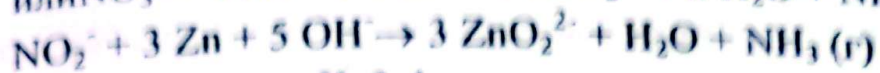
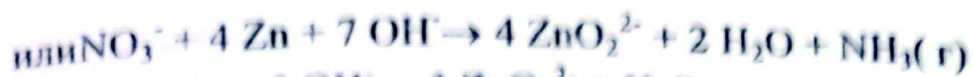
1. Реакция с дифениламином $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. Дифениламин (I) восстанавливает нитраты, окисляясь при этом до дифенилбензидина (II) и затем до хиноидного соединения (III), имеющего синий цвет, реакция проходит в концентрированной серной кислоте:



Ход определения. В фарфоровую чашку помещают каплю раствора дифениламина (I) в концентрированной кислоте и каплю испытуемого раствора нитрата. У стенок чашки появляется синее кольцо. Реакции мешают сильные окислители.

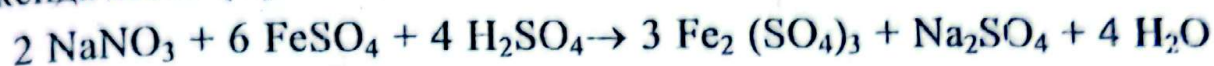
2. Реакция восстановления металлами. Нитраты (нитриты) восстанавливаются металлами алюминием или цинком в щелочной среде до аммиака, выделение которого можно обнаружить по посинению влажной лакмусовой бумаги:





Ход определения. К 3-4 каплям раствора нитрата или нитрита добавляют несколько капель 25 %-ного раствора NaOH, не касаясь стенок пробирки, и помещают 1-2 кусочка металлического алюминия или цинка. Пробирку закрывают ватным тампоном, для задержания брызг щелочи. Поверх тампона помещают кусочек влажной лакмусовой бумаги. Присутствие нитратов или нитритов доказывает изменение окраски бумаги. Для ускорения реакции смесь вначале можно нагреть.

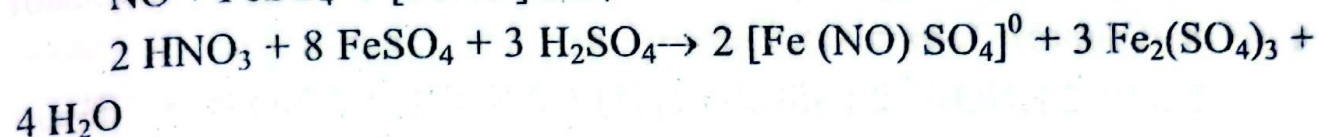
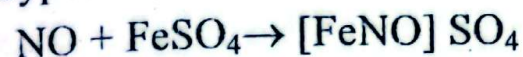
3. Сульфат железа (II) в кислой среде восстанавливает нитраты до оксида азота (II).



+



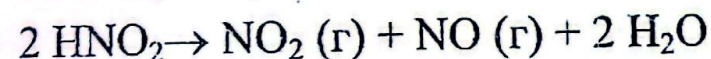
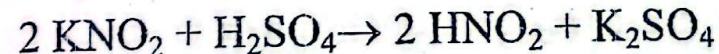
Оксид азота (II) NO (г) образует FeSO₄ комплексное соединение бурого цвета:



Ход определения. На предметное стекло помещают каплю раствора нитрата. В каплю вносят маленький кристаллик железного купороса FeSO₄ · 7 H₂O и добавляют каплю концентрированной серной кислоты. Вокруг кристалла образуется бурое кольцо комплексного соединения [Fe(NO)SO₄]⁰. Чувствительность реакции 2,5 мкг.

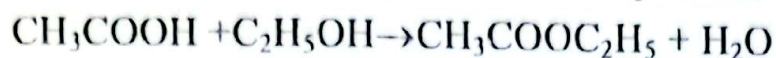
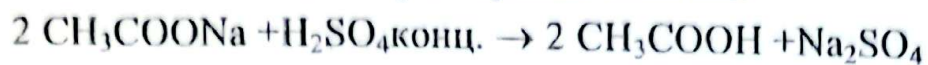
Реакции нитрит-ионов NO₂⁻.

1. Реакция с кислотами. При взаимодействии с кислотами нитриты выделяют азотистую кислоту, которая нестойка и разлагается на воду. Пары диоксида азота имеют бурый цвет и характерный запах и хорошо заметны на белом фоне.



Реакция образования эфиров.

В кислой среде в присутствии спирта ацетаты образуют летучие эфиры, обладающие характерным запахом:



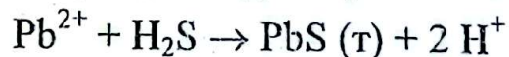
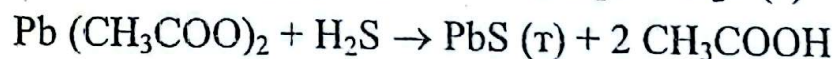
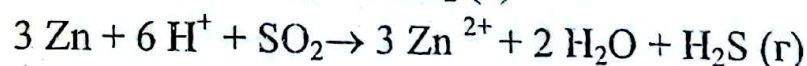
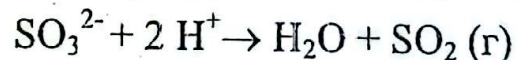
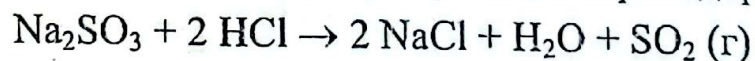
Ход определения. К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 3 капли концентрированной серной кислоты и 5 капель этилового спирта и несколько капель катализатора AgNO_3 . Смесь нагревают на водяной бане, затем выливают в небольшое количество холодной воды, происходит образование уксусно-этилового эфира с характерным запахом.

2. Действие сильных кислот. При действии сильных кислот на соли уксусной кислоты выделяются свободная уксусная кислота, обладающая характерным запахом:



Ход определения. На предметное стекло помещают каплю раствора фуксина и добавляют каплю исследуемого раствора. В присутствии сульфит ионов происходит обесцвечивание фуксина. Реакция проходит при pH 7-8. Кислые растворы предварительно нейтрализуют раствором NaHCO_3 . Проведению реакции мешают S^{2-} и NO_2^- .

3. Реакции восстановления. Восстановители (Zn, H) в кислой среде восстанавливают сульфиты до сероводорода:

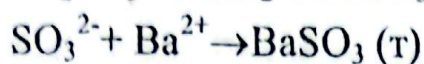
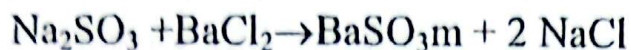


Выделение сероводорода обнаруживается по почернению бумажки, смоченной раствором соли свинца, вследствие образования свинца сульфида черного цвета.

Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель свежеприготовленного, достаточно концентрированного (10-15 %) раствора

натрия сульфита прибавляют избыток 2 н раствора соляной кислоты и кусочек металлического цинка. При этом выделяется сероводород, который обнаруживают по запаху или по почернению бумаги, смоченной раствором свинца ацетата, которую подносят к горлышку пробирки.

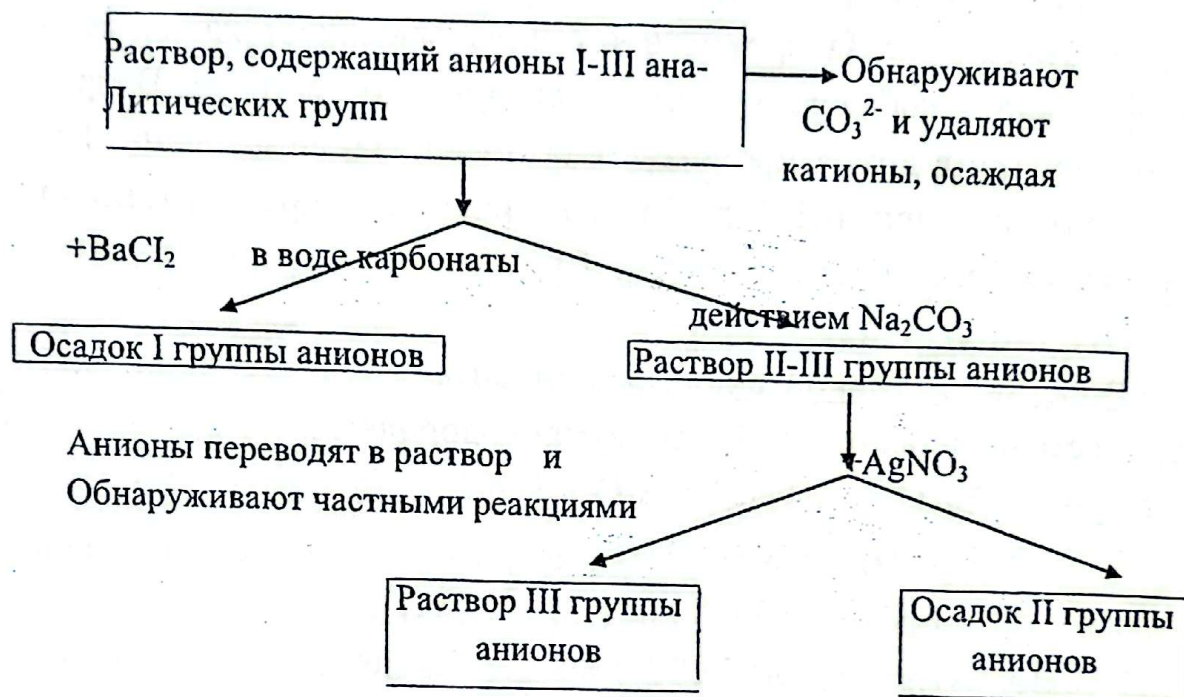
4. Реакции с хлоридом бария. Хлорид бария $BaCl_2$ образует с сульфитами осадок белого цвета, растворимый в кислотах:



Ход определения. В пробирку помещают 5-10 капель раствора бария хлорида. Образуется белый осадок, растворимый в кислотах.

9.1 Анализ смеси анионов I-III аналитических групп.

Схема разделения:



Анионы III группы Анионы переводят в раствор и обнаруживают частными реакциями. Анионы переводят в раствор и обнаруживают частными реакциями.

Пояснения: с анализируемым раствором проводят пробы на реакцию среды, анионы- окислители и анионы- восстановители.

Сильнокислая среда раствора ($\text{pH} \leq 2$) указывает на отсутствие анионов

CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- ; щелочная среда – на возможность присутствия солей указанных анионов слабых кислот. Анионы – окислители NO_2^- , NO_3^- ,

CrO_4^{2-} обнаруживают реакцией с калий иодидом и крахмальным клейстером.

Анионы- восстановители SO_3^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- обнаруживают по обесцвечиванию 3,4 капли раствора KMnO_4 , добавленных к смеси 4-5 капель анализируемого раствора и 4-5 капель 2 н раствора H_2SO_4 . Затем исследуют газы, выделяющиеся при добавлении к 5-6 каплям анализируемого раствора H_2SO_4 . Отдельные анионы в растворе обнаруживают специфическими реакциями.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное учебное пособие охватывает общие теоретические вопросы, предусмотренные аналитической химией и качественный анализ. Этим обусловлены последовательность и объем материала, расположение глав и их название в соответствии с разделами учебного материала Государственных общеобразовательных стандартов образования и количеству часов изучаемой дисциплины.

Содержательность пособия, включающая теоретическое обоснование, описания методики проведения и написания химических реакции, схемы анализа и решение тестовых вопросов, представлена в данном пособии в логической последовательности и завершенности.

Пособие позволяет использовать студентам фармацевтического и медико-профилактического дела к практическим и семинарским занятии, а также в подготовке к самостоятельной и научной работам.

Таким образом, данное учебное пособие авторов ... на тему может быть использовано при подготовке студентов по дисциплине Аналитическая химия специальности «Фармация». «Медико-биологическое дело» и рекомендуется к утверждению.

11. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Предельная концентрация выражается в:

- A) моль/л
- B) г
- C) мл/г
- D) г/мл
- E) мл

2. При помощи CH_3COOH обнаруживается анион:

- A) SO_4^{2-}
- B) J^-
- C) NO_3^-
- D) CO_3^{2-}
- E) Cl^-

3. Анионы по степени растворимости бариевых и серебряных солей делят на:

- A) 1 группу
- B) 2 группы
- C) 5 групп
- D) 4 группы
- E) 3 группы

4. Аниониты обменивают свои ионы на

- A) металл
- B) атом
- C) анион
- D) катион
- E) молекулу

5. Из указанных ниже смесей основным буферным раствором является:

- A) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
- B) $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH}$
- C) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$
- D) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- E) $\text{NaOH} + \text{NaCl}$

6. Укажите продукт взаимодействия группового реагента с ионом Sb^{5+} :

- A) FeCl_3
- B) FeCl_2
- C) HSbO_2
- D) $\text{SbO}(\text{OH})_3$
- E) $\text{Sb}(\text{OH})$

7. Катион железа (II) можно обнаружить реагентом:

- A) H_2SO_4
- B) KCNS
- C) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- D) NaBiO_3
- E) HCl

8. Какой формулой выражается константа электролитической диссоциации электролита кислоты HAn ?

- A) $K_{\text{HAn}} = [\text{H}^+] / [\text{An}^-]$
- B) $K_{\text{HAn}} = [\text{H}^+][\text{An}^-] / [\text{HAn}]$
- C) $K_{\text{HAn}} = [\text{HAn}] / [\text{H}^+][\text{An}^-]$
- D) $K_{\text{HAn}} = [\text{H}^+] + [\text{An}^-] / [\text{HAn}]$
- E) $K_{\text{HAn}} = K[\text{H}^+]K[\text{An}^-]$

9. Произведение растворимости есть постоянная величина при постоянстве:

- A) Температуры и концентрации
- B) Температуры
- C) Температуры и давления
- D) Концентрации
- E) Давления

10. Лиганды, которые представляют собой гетероциклические соединения, содержащие несколько донорных атомов, связанных мостиками (например, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) и образующими полость определённого размера, называют:

- A) ионными ассоциатами
- B) макроциклическими лигандами
- C) микроциклическими лигандами
- D) π -акцепторными лигандами
- E) монодентатными лигандами

11. Катионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} с раствором NaOH образуют:

- A) гидроксиды, растворимые в избытке воды
- B) гидроксиды, растворимые в щелочах
- C) гидроксиды, растворимые в воде при кипячении
- D) гидроксиды, нерастворимые в щелочах
- E) гидроксиды, нерастворимые в кислоте

12. Чему равна ионная сила (μ) раствора ZnSO_4 с общей концентрацией C моль/л?

- A) $3C$
- B) $4C$
- C) $2C$
- D) $6C$
- E) $C/0,001$

13. Водородный показатель pH в растворе уксусной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л, если степень диссоциации кислоты составляет 0,02, равен:

- A) 3,0
- B) 1,40
- C) 1,60
- D) 11,0
- E) 5.

14. Комплексон III называют:

- A) Этилендиаминтетрауксусной кислотой
- B) Нитрилоуксусной кислотой
- C) Динатриевую соль ЭДТУК
- D) ЭДТУК
- E) Диаминциклогексантиетрауксусной кислотой

15. Слабые электролиты:

- A) серная и фосфорная кислоты
- B) соляная и серная кислоты
- C) синильная и уксусная кислоты
- D) серная и синильная кислоты
- E) соляная и уксусная кислоты

16. Теория электролитической диссоциации была предложена:

- A) Менделеевым
- B) Аррениусом
- C) Гей-Люссаком
- D) Бренстедом
- E) Лоури

17.Осадком, растворимый в концентрированном аммиаке, является:

- A) AgCl
- B) BaSO₄
- C) SrSO₄
- D) CaSO₄
- E) PbSO₄

18.Какую конфигурацию имеют катионы первой аналитической группы по кислотно-основной классификации?

- A) s² – элементы
- B) p₁- элементы
- C) p, d – элементы
- D) d – элементы
- E) s¹ – элементы

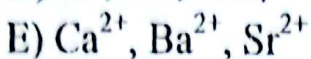
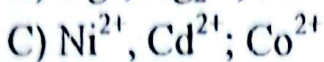
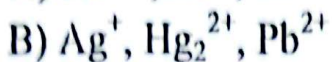
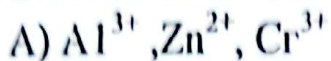
19.Как называется метод анализа, основанный на проведении реакций в любой последовательности без систематического подхода к обнаружению ионов?

- A) Дробный анализ
- B) Качественный анализ
- C) Физико-химический анализ
- D) Количественный анализ
- E) Химический анализ

20.Иониты, способные к обмену анионами

- A) силикагели
- B) катиониты
- C) электролиты
- D) амфолиты
- E) аниониты

21. К IV аналитической группе катионов относится:



22. рОН буферного раствора 0,1М $NH_4 OH$ + 0,1М $NH_4 Cl$, если $pK_{основ} = 5$ равен:

A) 2

B) 5

C) 3

D) 6

E) 4

23. В какой последовательности будут окисляться в кислой среде перманганат-ионом MnO_4^- ионы галогенов Cl^- , Br^- , I^- , одновременно находящиеся в растворе. Окислительно-восстановительные потенциалы сопряженных пар равны:

$$e_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = +1,51V; e_{Cl_2/2Cl^-}^0 = +1,36V; e_{Br_2/2Br^-}^0 = +1,07V; e_{I_2/2I^-}^0 = +0,54V$$

A) I^- , Cl^- , Br^-

B) I^- , Br^- , Cl^-

C) Br^- , I^- , Cl^-

D) Cl^- , Br^- , I^-

E) все ионы будут окисляться одновременно

24. Уравнение $K = a^2c/(1 - a)$ соответствует:

A) Закону Ван-дер-Ваальса

B) Закону Вант-Гоффа

C) Закону Авогадро

D) Закону разведения Оствальда

E) Закону Генри

25. Реакциями протолиза называют:

- А) Реакции оксидов с участием протонов
- В) Реакции кислот или оснований с растворителем с участием протонов
- С) Реакции солей с участием протонов
- Д) Реакции щелочей с участием протонов
- Е) Реакции кислых солей с участием протонов

26. Групповыми называют реакции, которые характерны:

- А) Для всех ионов
- В) Для группы ионов
- С) Для трёх ионов
- Д) Для одного иона
- Е) Для двух ионов

27. Ион серебра Ag^+ образует с иодид-ионом осадок:

- А) синего цвета
- В) красного цвета
- С) светло-желтого цвета
- Д) зеленого цвета
- Е) белого цвета

28. Как называется процесс установления идентичности исследуемого вещества со стандартным веществом?

- А) Анализ веществ
- В) Качественный анализ веществ
- С) Количественный анализ веществ
- Д) Физико-химический анализ веществ
- Е) Идентификация веществ

29. Для приготовления ацетатной буферной смеси смешали равные объемы уксусной кислоты и ацетата натрия одинаковой концентрации. рК кислоты = 4,74. рН полученной буферной смеси будет равен:

- A) 2,0
- B) 3,74
- C) 9,26 /
- D) 5,74
- E) 4,74

30. Формула для произведения растворимости малорастворимого соединения Ag_2CrO_4 :

- A) $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2[\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}]$
- B) $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2[\text{Ag}^+] + [\text{CrO}_4^{2-}]$
- C) $\text{PP}(\text{AgCrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 - [\text{CrO}_4^{2-}]$
- D) $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+] - [\text{CrO}_4^{2-}]$
- E) $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2[\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}]$

31. Специфической реакцией на катионы NH_4^+ является реакция с раствором:

- A) NaOH или KOH при нагревании
- B) NH_4OH
- C) H_2SO_4
- D) K_2CrO_4
- E) HCl

32. Катионы, осаждающиеся из растворов гидроксидом натрия и их образовавшиеся осадки растворяются в избытке реактива:

- A) Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}
- B) Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+}
- C) Li^+ , Na^+ , K^+ E)
- D) Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
- E) Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}

33. Как называются вещества, ускоряющие протекание химической реакции?

- A) Осадители
- B) Восстановители
- C) Катализаторы
- D) Индикаторы
- E) Ингибиторы

34. Укажите, в растворе какой соли $pH > 7$

- A) $ZnSO_4$
- B) $(NH_4)_2SO_4$
- C) Na_2CO_3
- D) $FeCl_3$
- E) $CuSO_4$

35. Какой аналитический эффект наблюдается при действии щелочи на раствор, содержащий катионы серебра:

- A) Выпадает бурый осадок оксида серебра
- B) Выпадает желтый осадок гидроксида серебра
- C) Раствор приобретает красный цвет
- D) Раствор приобретает желтую окраску
- E) Выпадает черный осадок серебра

36. Групповой реагент на анионы - окислители I группы

- A) раствор серной кислоты
- B) раствор KI в сернокислой среде
- C) раствор перекиси водорода
- D) раствор I_2 в KI
- E) раствор $KMnO_4$ в сернокислой среде

37. Подвидом калия КJ можно обнаружить катион:

- A) Ni^{2+}
- B) Ba^{2+}
- C) Pb^{2+}
- D) Co^{2+}
- E) Fe^{3+}

38. Масса анализируемого вещества, необходимого для проведения полумикроанализа (сантиграмм-метод) составляет

- A) 10^{-6} - 10^{-9} г
- B) 10^{-3} - 10^{-6} г
- C) 1-10 г
- D) 10^{-12} - 10^{-1} г
- E) 0,05-0,5 г

39. Групповой реактив соляная кислота с катионом Pb^{2+} образуют: желтый осадок, не растворимый в HCl

- A) черный осадок, растворимый в избытке HCl
- B) белый осадок, растворимый при кипячении
- C) белый осадок, не растворимый при кипячении
- D) желтый осадок, растворимый в избытке HCl
- E) черный осадок, растворимый в избытке аммиака

40. Если при добавлении к реакционной смеси роданида аммония и изоамилового спирта образуется кольцо, окрашенное в сине-голубой цвет, то в растворе присутствует:

- A) Катион железа
- B) Катион кадмия
- C) Катион кобальта
- D) Катион меди
- E) Катион никеля

41. Пламя горелки окрашивается в фиолетовый цвет при внесении соединений:

- A) Натрия
- B) Бария
- C) Калия
- D) Меди
- E) Кальция

42. Пламя горелки окрашивается в желтый цвет при внесении соединений:

- A) Натрия
- B) Бария
- C) Калия
- D) Меди
- E) Кальция

43. Пламя горелки окрашивается в кирпично-красный цвет при внесении соединений:

- A) Натрия
- B) Бария
- C) Калия
- D) Меди
- E) Кальция

44. Пламя горелки окрашивается в желто-зеленый цвет при внесении соединений:

- A) Натрия
- B) Бария
- C) Калия
- D) Меди
- E) Кальция

45. Ионы алюминия с ализарином взаимодействуют в среде:

- A) Уксуснокислой
- B) Кислой
- C) Аммиачной
- D) Щелочной
- E) Нейтральной

46. Водный раствор аммиака никеля:

- A) Красный
- B) Синий
- C) Желтый
- D) Фиолетовый
- E) Бесцветный

47. Растворы хлоридов бария и кальция обработали смесью Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Каков состав осадка:

- A) $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{BaSO}_4$
- B) $\text{CaSO}_4 + \text{BaSO}_4$
- C) $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + \text{BaSO}_4$
- D) $\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{CaSO}_4$
- E) $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{BaC}_2\text{O}_4$

48. В какой аналитической группе анионов образуются растворимые в воде соли бария и серебра?

- A) I группе
- B) IV группе
- C) II группе
- D) V группе
- E) III группе

49.Осадок AgCl растворяется в:

- A) CH₃COOH
- B) NH₄Cl
- C) HCl
- D) NH₄OH
- E) H₂O

50.Катионы III аналитической группы имеют электронную конфигурацию:

- A) s² – элементы
- B) d – элементы
- C) p– элементы
- D) s¹ - элементы
- E) f – элементы

51.Какой способ наиболее эффективен для разрушения аммиакатов?// разбавление

- A) нагревание
- B) подкисление
- C) окисление
- D) восстановление
- E) разложение

52.Групповым реактивом на катионы III аналитической группы по кислотно-основной классификации является:

- A) H₂SO₄
- B) HCl
- C) NH₃
- D) Na₂HPO₄
- E) NaOH

53. Групповой реактив на анионы I группы:

- A) BaCl_2
- B) AgNO_3
- C) HCl
- D) H_2SO_4
- E) NaOH

54. Групповой реактив на анионы II группы:

- A) HCl
- B) H_2SO_4
- C) BaCl_2
- D) AgNO_3
- E) NaOH

55. Групповой реактив на анионы III группы:

- A) BaCl_2
- B) AgNO_3
- C) нет
- D) HCl
- E) NaOH

ЭТАЛОНЫ ОТВЕТОВ:

№ ва- рианта	Вари- ант ответа	№ ва- рианта	Вари- ант ответа	№ ва- рианта	Вари- ант ответа	№ ва- рианта	Вари- ант ответа
1	A	15	D	29	E	43	C
2	B	16	A	30	C	44	E
3	C	17	C	31	D	45	D
4	A	18	D	32	A	46	A
5	A	19	A	33	B	47	B
6	C	20	B	34	C	48	D
7	D	21	C	35	A	49	E
8	E	22	A	36	A	50	D
9	A	23	A	37	C	51	B
10	C	24	C	38	E	52	D
11	D	25	D	39	B	53	A
12	E	26	E	40	D	54	E
13	C	27	B	41	C	55	D
14	A	28	E	42	A		

12. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Патсаев Ә. Қ. Аналитикалық химия : оқулық / Ә. Қ. Патсаев [и др.] . – Алматы: Эверо, 2012. - 235 б.
2. Харитонов Ю. А. Аналитическая химия. Аналитика : В 2-х томах / Ю. А. Харитонов. - 6-е изд., испр. и доп. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2014. - 688 с.
3. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа : учебное пособие / Ю. Я. Харитонов, Д. Н. Джабаров, В. Ю. Григорьева. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 368 с.
4. Харитонов Ю. А. Примеры и задачи по аналитической химии / Ю. А. Харитонов, В. Ю. Григорьева. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2009. - 350 с.
5. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии : учебник для вузов / Ю. А. [и др.]; под ред. Ю. А. Золотов. – Москва : Высшая школа, 2010. - 384 с.

Дополнительная:

1. Патсаев Ә. Қ. Физикалық және коллоидтық химия : оқулық / Ә. Қ. Патсаев, С. А. Шитыбаев, Г. А. Төребекова. – Алматы : Эверо, 2012. - 580 б.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва : Химия, 2013. - 451 с.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия : сборник вопросов, упражнений и задач / В. П. Васильев, А. Н. Кочергина, Г. Д. Орлова. – Москва : Дрофа, 2003. - 559 с.
4. Дорожко С. В. Аналитическая химия : учебно - методическое пособие / С. В. Дорожко, Н. Ф. Макаревич. – Минск : БНТУ, 2010. - 377 с.

5. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебное пособие для студентов / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание, 2011. - 541 с.

6. Золотов Ю. А. Проблемы аналитической химии : Внелабораторный химический анализ / Ю. А. Золотов. – Москва : Наука, 2010. - 384 с.

7. Глубоков Ю. М. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1 : учебник / Ю. М. Глубоков [и др.]; под ред. А. А. Ищенко. – Москва : Академия, 2010. - 352 с.

8. Вершинин В. И. Аналитическая химия: учебник / В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова. – Москва : Академия, 2011. - 448 с.

9. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа : учебное пособие / А. И. Жебентяев. – Минск : Новое знание, 2013. - 206 с.

10. Encyclopedia of Analytical Chemistry Copyright . 1999-2014 by John Wiley and Sons. All Rights Reserved.

**Сейтембетова А.Ж.,
Игенбаева Б.Б., Мадиева Ш.А.**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Бумага офсетная Формат 60x100 1/16
Плотность 80гр/м². Белизна 95%. Печать РИЗО.
Усл.печ.стр. 7.75. Объем 124 стр.



Подготовлено к изданию и отпечатано
в издательстве «Эверо»
РК, Алматы, ул. Байтурсынова, 22
тел.: 8 (727) 233 83 89, 233 83 43,
233 80 45, 233 80 42
e-mail: evero08@mail.ru